

Геохимия окружающей среды и здоровье человека

Курс для магистров 2-го года
обучения

Тема 1. Геохимия окружающей среды: цель, задачи, предмет, объекты, методы исследований

Цель: оценка состояния окружающей среды территорий, подвергающихся техногенному воздействию и прогнозирование развития экологической ситуации на основе эколого - геохимического анализа.

Решаемые задачи:

- выявление зон и источников загрязнения окружающей среды городских агломераций, горнорудных предприятий и агропромышленных комплексов;
- оценка степени и характера загрязнения почв, атмосферного воздуха, растительности, поверхностных и подземных вод, продуктов питания;
- обследование промышленных предприятий и свалок промышленно-бытовых отходов с целью разработки экологически щадящих технологий их утилизации и вторичной переработки;
- эколого-геохимический мониторинг и прогноз развития негативных процессов в зонах интенсивного загрязнения окружающей среды, подвергающейся мощному техногенному воздействию;
- выявление контингентов населения с повышенным риском заболеваемости и постоянно проживающего в экологически неблагоприятных регионах;
- изучение форм нахождения тяжелых металлов в различных компонентах природной среды, и в первую очередь, представляющих наибольшую опасность для здоровья населения.

Предмет исследований – геохимические процессы, протекающие в окружающей среде (биосфере, ландшафтах) и их экологическая интерпретация.

Объекты исследований – компоненты окружающей среды – почвы, поверхностные и подземные воды, атмосферный воздух, находящиеся в тесной взаимосвязи и взаимодействии и подвергшиеся антропогенному воздействию.

Методы исследования - геохимическое картирование территории в различных масштабах в зависимости от решаемых задач с обязательным опробованием разных сред окружающей среды (используются технологии, способы и методики разработанные при решении задач поисковой геохимии).

Понятийный аппарат

- **Окружающая среда** – совокупность **компонентов** природной среды, природных и природно-антропогенных **объектов**, а также антропогенных **объектов**.
- **Компоненты природной среды** – земля, недра, почвы, поверхностные и подземные воды, атмосферный воздух, растительный, животный мир и иные организмы, а также озоновый слой атмосферы и околоземное космическое пространство, обеспечивающие в совокупности благоприятные условия для существования жизни на Земле. Все эти компоненты испытывают все возрастающее антропогенное воздействие и поэтому являются объектами эколого-геохимических исследований.
- **Природный объект** – естественная экологическая система, природный ландшафт и составляющие их элементы, сохранившие свои природные свойства.
- **Природно-антропогенный объект** – природный объект, измененный в результате хозяйственной или иной деятельности, и (или) объект, созданный человеком, обладающий свойствами природного объекта и имеющий рекреационное и защитное значение.
- **Антропогенный объект** – объект, созданный человеком для обеспечения его социальных потребностей и не обладающий свойствами природных объектов.

- **Природный ландшафт** – это территория, которая характеризуется сочетанием определенных типов рельефа местности, почв, растительности, сформированных в единых климатических условиях и в пределах которой антропогенные изменения существующими методами достоверно не фиксируются.
- **Антропогенный ландшафт** – территория, в пределах которой на всей или на большей ее площади коренному изменению под воздействием человека подверглись если не все, то хотя бы один из компонентов ландшафта, в том числе и растительность.
- **Агроландшафты** – это антропогенные ландшафты, у которых естественная растительность заменена растительностью сельскохозяйственного или лесохозяйственного значения. Дифференцируются в зависимости от типа применяемого севооборота на полевые, овощные, садовые и др., в зависимости от водохозяйственных условий – на поливные, богарные и т.д.

- **Урбанизированные ландшафты (урболандшафты)** – территории, основные особенности строения и свойства которых определяются наличием в их пределах человеческих поселений и прежде всего городов. Они включают в себя как собственно город, жители которого не связаны с сельскохозяйственной деятельностью, так и его обрамление (санитарную зону), которое испытывает наиболее сильное влияние (техногенное воздействие) города (рекреационная деятельность горожан, загрязнение окружающей среды в промзонах, сгущение сети транспортных магистралей, появление отходов и т.д.).
- **Охрана окружающей среды** – деятельность органов государственной власти РФ, органов государственной власти субъектов РФ, органов местного самоуправления, общественных и иных некоммерческих объединений, юридических и физических лиц, направленная на сохранение и восстановление природной среды, рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов, предотвращение негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду и ликвидацию ее последствий (**природоохранная деятельность**).
- **Качество окружающей среды** – состояние окружающей среды, которое характеризуется физическими, химическими, биологическими и иными показателями и (или) их совокупностью.

- **Благоприятная окружающая среда** – окружающая среда, качество которой обеспечивает устойчивое функционирование естественных экологических систем, природных и природно-антропогенных объектов.
- **Негативное воздействие на окружающую среду** – воздействие хозяйственной или иной деятельности, последствия которой приводят к негативным изменениям качества окружающей среды
- **Загрязнение окружающей среды** – поступление в окружающую среду вещества и (или) энергии, свойства, местоположение или количество которых оказывает негативное воздействие на окружающую среду.
- **Загрязняющее вещество** – вещество или смесь веществ, количество и (или) концентрация которых превышают установленные для химических веществ, в том числе радиоактивных, или иных веществ и микроорганизмов нормативы и оказывают негативное воздействие на окружающую среду.
- **Источники загрязнения** – это как вид человеческой деятельности (например, радиотехническое производство, поливное овощеводство), так и конкретные объекты деятельности (завод, свалка, хранилище отходов, автомобильный транспорт и т.д.) или материальные носители загрязняющих веществ (отходы производства, средства химизации).

Таблица 1. Ассоциации химических элементов в различных видах отходов. По [29, 34]

Загрязняющие вещества	Источники загрязнения	Коэффициенты концентрации относительно кларка			
		$n \cdot 1000$	$n \cdot 100$	$n \cdot 10$	$n \cdot 1$
Рассеиваемые пыли	Промышленные предприятия (объединенная выборка)	Hg ₅₀ —W ₁₀ —Sb ₅ —Cd ₁₂	Mo _{8,1} —Ag _{7,3} —Cu _{7,3} —In _{6,7} Bi ₄ —Pb _{3,8} —Zn _{3,8}	Sn _{9,6} —Co _{5,6} —Cr _{5,4} —V _{3,1} — —Ni _{2,4} —Hf _{1,7}	Mn _{9,2} —Zr ₇ —Ti ₅ —B _{3,9} — —Sc _{3,6} —Zr _{3,1} —Be ₂
	Электростанции	—	—	—	Yb ₉ —Hg ₆ —B ₆ —Sc ₆ — —Mo ₆ —As ₅ —Ag ₃ —Sb ₃ — —Cu ₃ —Pb _{2,7} —Zn _{2,5}
Твердые отходы (зола и шлаки)	Промышленные предприятия (объединенная выборка)	Bi ₂₅ —Cd ₈ —Ag _{2,5}	Sn ₈ —Sb _{4,8} —Zn _{3,6} — —Cu _{2,1} —Cr _{1,2}	Ni ₅ —V ₄ —W _{3,7} —Pb _{3,2}	B ₈ —Zr ₂
	Бытовой мусор	Bi _{1,8}	Ag _{6,8} —Pb ₂ —Sn _{1,9} — —Cd _{1,7} —Zn _{1,4}	Cu _{8,6} —Sb _{4,6} —W _{1,6} — —Cr _{1,5} —Hg _{1,5} —Mo _{1,3}	Ni ₃
	Электростанции	—	—	—	Hg ₆ —Yb ₃ —Mo ₃ —Cu ₃ — —Zn ₂ —Pb ₂
Стоки	Промышленные предприятия	Hg ₁₀₀ —Cr _{12,5} —Cd ₁₀ — —Cu _{6,5}	Pb ₁ —Zn _{4,7}	F _{7,5} —As ₁ —Sr ₁	—
	Электростанции	—	—	Al _{6,4} —As ₅ —Cu _{1,1}	Cr ₃ —F _{2,5}

Все виды источников загрязнения содержат широкую гамму загрязняющих веществ. Поэтому во всех случаях антропогенное геохимическое воздействие является мощным, комплексным по составу источником загрязнения окружающей среды.

- **Нормативы в области охраны окружающей среды (природоохранные нормативы)** – установленные нормативы качества окружающей среды и нормативы **допустимого воздействия** на нее, при соблюдении которых обеспечивается устойчивое функционирование естественных экосистем и сохраняется биологическое разнообразие.
- **Нормативы качества окружающей среды** – нормативы, которые установлены в соответствии с физическими, химическими, биологическими и иными показателями для оценки состояния окружающей среды и при соблюдении которых обеспечивается благоприятная окружающая среда.
- **Нормативы допустимого воздействия** на окружающую среду – нормативы, которые установлены в соответствии с показателями воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду и при которых соблюдаются нормативы качества окружающей среды.
- **Нормативы допустимой антропогенной нагрузки** на окружающую среду – нормативы, которые установлены в соответствии с величиной допустимого совокупного воздействия всех источников на окружающую среду и (или) отдельные компоненты природной среды в пределах конкретных территорий и (или) акваторий и при соблюдении которых обеспечивается устойчивое функционирование естественных экосистем и сохраняется биологическое разнообразие.

Тема 2. Методологические аспекты геохимии окружающей среды

2.1. Основные методологические принципы, составляющие научную основу геохимии ОС

К таким методологическим принципам относят следующие эмпирические обобщения, основанные на идеях и трудах В.И. Вернадского, А.Е. Ферсмана и их последователей.

1. Повсеместное распространение ("всюдность") химических элементов во всех геосферах, где они находятся в устойчивых динамических равновесиях, различных для каждой среды нахождения, при резком преобладании их рассеянного состояния над концентрированным.

2. Непрерывная миграция химических элементов во времени и пространстве, имеющая для большинства из них циклический характер, включая переход элементов в течение геологического времени из одной геосферы в другую; в биосфере осуществляется или при непосредственном участии живого вещества, или в среде, геохимические особенности которой обусловлены живым веществом.

3. Физико-химическое единство живого вещества, неразрывность, единство живого вещества и окружающей среды; явления жизни и явления мертвой природы есть проявление единого процесса. Живое вещество охватывает и регулирует в области биосферы все или почти все химические элементы.

4. Биогенные миграции и биогеохимические функции могут быть сведены: а) к первому биогеохимическому принципу: биогенная миграция атомов химических элементов в биосфере всегда стремится к максимальному проявлению; б) ко второму биогеохимическому принципу: эволюция видов в ходе геологического времени, приводящая к созданию форм жизни, устойчивых в биосфере, идет в направлении, увеличивающем биогенную миграцию атомов биосферы.

5. Поведение химических элементов в биосфере зависит от миграционной и геохимической структуры ландшафтов, в свою очередь подчиненной географической закономерности (закону широтной и вертикальной зональности). Каждая ландшафтная зона - это геохимическая зона с особым типом биологического круговорота атомов и своеобразными условиями их миграции.

6. Ведущая роль воды в геохимических процессах биосферы, которая является областью, где вода господствует и по массе, и по своему геологическому значению. В течение практически всего геологического времени для воды и живого вещества характерны тесная связь и огромное взаимное влияние.

7. В настоящее время изменение геохимической структуры биосферы происходит в результате биогеохимических функций человечества, являющегося неотъемлемой частью живого вещества. Эти изменения - закономерное явление в ее геологической истории - это есть естественный (геологический) процесс, который имеет глобальный характер и проявляется в масштабе природных химических реакций.

8. Техногенез (в понимании А.Е. Ферсмана) является полиэлементным источником загрязнения и приводит к формированию в окружающей среде аномальных геохимических полей (техногенных геохимических аномалий), фиксируемых прежде всего для химических элементов с высокой технофильностью, повышенной токсичностью, высоким уровнем биопоглощения и(или) обладающих выраженной биоактивностью. При этом наблюдаются выраженные корреляционные связи между техногенными источниками загрязнения, миграцией химических элементов в водных и воздушных потоках и их концентрированием в природных телах, временно аккумулирующих поллютанты.

9. В условиях максимального проявления биогеохимических функций человечества геохимические особенности ландшафтов могут всецело определяться химическими элементами, отличающихся высокой токсичностью или выраженной биоактивностью даже при крайне низких уровнях их содержания в объектах среды обитания, что отражается в формировании техногенных биогеохимических районов, областей и провинций, патогенных геохимических аномалий.

2.2. Геохимическое поле и его параметры. Техногенные геохимические поля

Геохимическое поле (Г.п.)—земное пространство, охарактеризованное содержаниями химических элементов или их соединений, как функциями пространственных координат и времени. Г. п., изменяясь во времени и в пространстве, для каждого момента времени в данной точке имеет только одно значение. Термин введен П. К. Соболевским в 1932 г. по аналогии с физическими полями Земли.

Для любого химического элемента согласно закону Вернадского $0 < C_x < 100\%$. В преобладающей части пространства значения Г.п. близки к величинам кларков химических элементов (C_k) для тех или иных геосфер, что соответствует местному геохимическому фону (C_ϕ) или **нормальному Г. п.**

Аномальное геохимическое поле.

Параметры геохимического поля -
это характеристики, которые помогают
количественно оценить
пространственное распределение тех
или иных веществ в пределах
геохимических полей любого масштаба.

C_x - главный параметр геохимического поля. Это **содержание** или концентрация того или иного химического элемента, соединения или группы веществ в данной точке геологического пространства (геохимического поля).

Второй параметр – это **среднее содержание** вещества или его геохимический фон (C_ϕ).

Минимально аномальное содержание ($C_{м.а}$).

Дисперсия, как мера разброса, неоднородности распределения C_x по всему объему объекта изучения (где пусто, а где густо). Количественно выражается по разному, как стандартное отклонение, средне квадратичное, стандартный множитель, коэффициент вариации и т.д.

Природные и техногенные геохимические поля. Последние формируются в результате активной хозяйственной деятельности человека (т.е. имеют техногенную природу) в различных компонентах окружающей среды – атмосферном воздухе, почвах, горных породах, донных осадках, играющих роль аккумулятора и трансформатора техногенного загрязнения.

2.3.ИСХОДНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И МЕТОДИКА ИХ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Методы геохимического опробования

Литогеохимические. Опробование скальных горных пород, рыхлых отложений, кор выветривания, почв. Объем пробы – с учетом требований лаборатории к количеству анализируемого материала (величине навески), а также необходимости сохранять часть материала (дубликат пробы). Обычно порядка 150-200 г. Предварительная обработка – дробление, истирание, деление (квартование) пробы.

Гидрогеохимические. Отбор проб воды из поверхностных водотоков, источников, подземных вод по скважинам. Обычный объем – 0,5-1 л. Все анализируемые пробы должны иметь одинаковый объем, чтоб можно было сравнивать результаты без дополнительных пересчетов. Как правило, отдельно анализируется содержание взвешенного и растворенного вещества. Вначале отделяется нерастворимый осадок (отстаиванием или фильтрованием), затем испарение для определения содержания и состава растворенных солей.

Биогеохимические. Определяется содержание химических элементов в растительных, реже животных тканях. Применяются различные варианты. Чаще всего – сжигание и анализ зольного остатка. Объем пробы – с учетом выхода зольного остатка (лучше определить путем проведения предварительных опытных работ). Древесина содержит больше минеральных веществ (зольного остатка больше), в листве и в травянистых растениях их меньше. Другой вариант – отжимание и последующий анализ содержащейся в растениях воды.

Атмогеохимические. Обычно используются газоанализаторы, позволяющие определять содержание газов на месте (в приземных слоях атмосферы или в подземных атмосферах).

Гамма-спектрометрические методы (наземная и аэрогамма-спектрометрия) – дистанционное определение суммарного содержания радиоактивных изотопов. По форме является геофизическим методом (и может рассматриваться в этом ряду), но по сути – вид геохимии, так как определяется содержание элементов.

Система отбора проб зависит от задачи исследований. Какие могут быть задачи? Их можно объединить в две группы:

- характеристика содержания и распределения химических элементов в отдельном объекте;
- характеристика площадного (географического) распределения химических элементов в определенной ландшафтной среде.

В первом случае нужно получить статистически представительную выборку. Ее величина зависит от степени неоднородности распределения элементов в объекте. Опытным путем установлено, что при очень высокой степени однородности достаточно 15-20 проб, при большой неоднородности – 35-40. Обычное «стандартное» количество проб для статистической обработки – 30. Отбор так называемых «объединенных» проб.

Во втором число проб определяется размерами изучаемой территории и масштабом исследования (масштаб составляемой карты). Например, при масштабе 1:50 000 отбирается 1 проба на 0,25 кв. км (сеть 500х500 м). При масштабе 1:200 000 – 1 проба на 4 кв. км (сеть 2х2 км). Возможна детализация (сгущение сети опробования) на особо интересных участках (обычно в местах аномальных содержаний элементов). Наличие сети не означает, что она всегда строго выдерживается геометрически (хотя в идеале следует к этому стремиться).

Масштаб работ	Расстояние в метрах между	
	профилями	точками наблюдений
1 : 500 000	1000 - 5000	5000
1 : 200 000	5000 – 2000	2000
1 : 100 000	1000	1000
1 : 50 000	500	500
1 : 25 000	250	250 - 50
1 : 10 000	100	100 - 10

Метрологические параметры аналитических методов

Определение содержаний химических элементов в почвах, водах, растениях, воздухе, а также определение других показателей, характеризующих состояние окружающей среды, может проводится различными методами, а также совокупностью нескольких методов. Основные требования к этим методам следующие.

1. Обеспечение достаточной точности (воспроизводимости и правильности).
2. Обеспечение необходимой чувствительности анализа, позволяющей получить значимые цифры содержаний меньше фоновых или ПДК.
3. Возможность определения элементов, находящихся в различных формах.
4. Максимальная комплексность проводимых определений.
5. Высокая производительность.

Методы лабораторного анализа отобранных проб.

1. Приближенно-количественный спектральный анализ. Суть – в испарении анализируемого анализируемого вещества и определения интенсивности спектральных линий, по которой и оценивается содержание. Две разновидности. Метод просыпки – для легко испаряющихся элементов. Метод испарения – для тугоплавких. Интенсивность «на глазок» оценивает аналитик, сравнивая ее с эталоном. Отсюда большие величины погрешности, поэтому метод пригоден лишь в тех случаях, когда содержания различаются на порядки (в десятки, сотни и более раз).

2. Количественный спектральный анализ. То же, но с инструментальным определением. Наиболее точной считается методика внешнего стандарта: параллельное сжигание двух проб, одна из которых – с известным стандартным содержанием элемента. Анализ намного точнее приближенно-количественного, но соответственно и дороже.

3. Атомно-абсорбционный анализ.
Анализируется раствор, из которого атомы определяемого элемента сорбируются на какую-либо поверхность. Для разных элементов применяются различные сорбенты. Высокие значения чувствительности и воспроизводимости. Самый дорогой.

4. Рентгеноспектральный анализ. Препарат облучается рентгеновскими лучами, по интенсивности линий вызванного излучения определяется содержание элементов. Используются внутренние эталоны для каждого из элементов, с которыми осуществляется сравнение. Интенсивность определяется инструментально по количеству импульсов, соответствующих определенной линии спектра. Метод эффективен для определения содержаний элементов порядка сотых долей процента и выше (порог чувствительности – порядка 10⁻⁴%).

Выбор метода осуществляется с учетом следующих факторов:

- этапа (стадии) работ;
- чувствительности анализа (пределы обнаружения элементов должны быть ниже их средних содержаний в опробуемых средах);
- воспроизводимости определений (величина случайной погрешности должна быть ниже изменчивости содержаний элементов); при этом не нужна излишняя точность, она только создаст «информационный шум»;
- производительности анализа;
- стоимости анализа.

В эколого-геохимических исследованиях загрязнения окружающей среды химическими элементами рационально выделить **три основных этапа**, различающихся решаемыми задачами и комплексируемыми методами:

- 1) **начальный** — рекогносцировочные исследования геохимических особенностей состояния окружающей среды (рекогносцировочно-геохимические работы);
- 2) **средний** (основной) — выделение и оконтуривание на местности антропогенных ореолов рассеяния (геохимическое картирование);
- 3) **завершающий** — детальные геохимические и биогеохимические исследования аномалий (детальные эколого-геохимические исследования).

При **геохимическом картировании** (равно как и при исследованиях начального этапа) большинству изложенных требований отвечает **приблизленно-количественный спектральный метод для анализа проб почв, донных отложений и пыли**, извлекаемой из снегового покрова. Вместе с тем, необходим специальный анализ проб более высокочувствительными методами на Hg, As, Cd и некоторые другие элементы (Sb, Bi, W), аномалии которых, как правило, не фиксируются упомянутым выше методом.

Основное требование к аналитическим исследованиям на **завершающем этапе изучения окружающей среды (детальные эколого-геохимические исследования)** — получение количественных характеристик для определенного круга химических элементов. При этом, исходя из решаемых задач на данном этапе, нередко возникают трудности в проведении аналитических работ, связанные с разнообразием вида материалов, поступающих на анализы, сложностью их химического состава, неизбежностью проведения во многих случаях анализа из малых навесок.

Все это приводит к необходимости привлечения к химико-аналитическим исследованиям самого современного и разнообразного арсенала методов.

Для проверки качества лабораторных исследований необходимо проводить внутрилабораторный и внешний контроль.

Внутрилабораторный контроль осуществляется путем повторного анализа проб, отправляемых под зашифрованными номерами. Количество таких контрольных проб должно составлять 3 – 5 % от их общего числа.

Внешний контроль анализов проводится в другой, как правило, более квалифицированной лаборатории, имеющей опыт выполнения анализов определенных объектов окружающей среды. Главной задачей внешнего контроля является своевременное вскрытие и устранение систематических ошибок в работе основной лаборатории. Внешний контроль производится периодически на протяжении всего срока эколого-геохимических исследований, но не реже двух раз в год

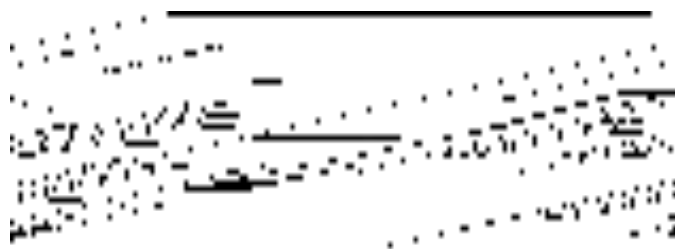
Статистические методы обработки результатов опробования

Для решения первой из упоминавшихся нами геохимических задач (геохимической характеристики отдельного объекта) применяется статистическая обработка, в результате которой определяются следующие геохимические параметры:

1. Среднее содержание определяется как среднее арифметическое из всех полученных значений:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

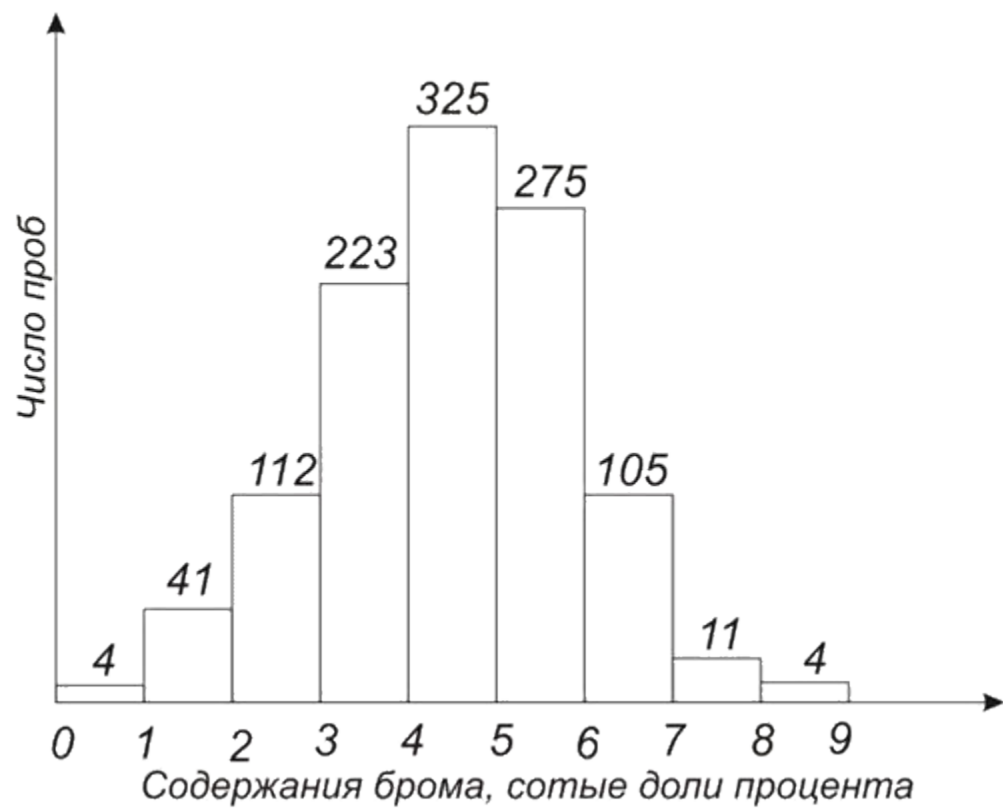
2. Дисперсия (среднее квадратичное отклонение) – показатель неоднородности распределения химического элемента в изучаемом объекте.



3. Коэффициент вариации:

$$V = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

Графическое представление результатов удобнее всего представлять в виде гистограммы распределения, которая представляет собой график, построенный в двух координатах. По вертикальной оси (ординате или оси Y) откладывается число проб с определенным содержанием элемента (частота встречи проб с определенным содержанием элемента или частость – в % от общего количества проб выборки), а по горизонтальной оси – абсциссе, или оси X) – количественное содержание элемента в этих пробах.



Оценка фоновых и аномальных значений содержаний элементов.

Для характеристики местного геохимического фона необходимо сначала установить закон распределения фоновых содержаний данного элемента, а затем (по соответствующим формулам) определить параметры этого распределения – среднее значение и дисперсию.

Наряду с аналитическим методом, эту задачу можно решить и графическим путем (построение графика распределений на специальном бланке или построения гистограмм распределения содержаний данного элемента).

После этого определяется порог аномальности. Для нормального распределения это **величина, отличающаяся от среднего содержания на три среднеквадратичных отклонения (аномалия первого порядка):**

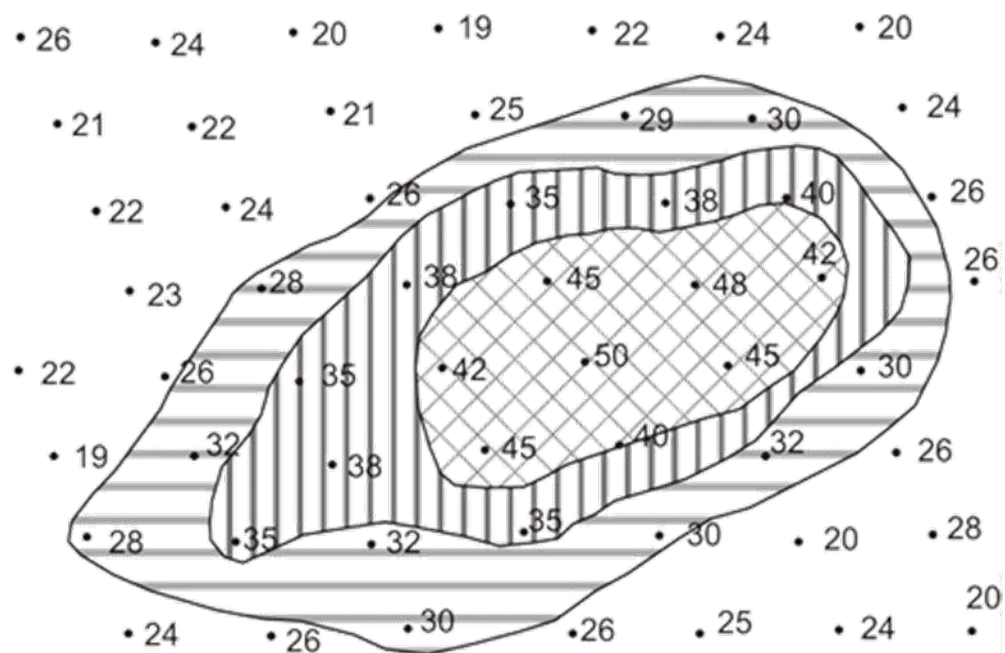
$$C_a \geq C_f \pm 3\sigma, \text{ где}$$

C_a – аномальное содержание;

C_f – фоновое содержание элемента;

σ - дисперсия или среднеквадратичное отклонение, которое характеризует разброс содержаний изучаемого элемента

Фрагмент карты геохимического поля с выделенными методом изолиний геохимическими аномалиями различного порядка



Существуют также методы выделения полиэлементных аномалий, основными из которых являются:

1. Метод наложения.
2. Аддитивный метод (суммирование значений).
3. Мультипликативный метод (перемножение значений).

Следует учитывать, что методы (2) и (3) применимы только для ассоциаций элементов, то есть лишь в тех случаях, когда два элемента или более тесно связаны между собой в процессах миграции.

Тема 3. Химический состав основных компонентов окружающей среды

Под распространенностью химических элементов понимают средние их содержания в какой-либо природной системе (в земной коре, главных типах горных пород, почвах, поверхностных водах, растениях и животных и т.д.). По инициативе А.Е.Ферсмана эти величины были названы **«кларками»** в честь американского геохимика Ф.У.Кларка, исследования которого положили начало изучению среднего химического состава земной коры. Различают следующие виды кларков: массовые (в процентах массы на 100 частей, в граммах на тонну или в граммах на грамм вещества), атомные (в процентах от числа атомов) и объемные (в процентах объема электростатических полей атомов). В России содержание элементов чаще выражают в весовых процентах (вес.%) или в граммах на тонну (г/т), в западных странах – в млн. т^{-1} .

Три наружные оболочки Земли, различающиеся фазовым состоянием – твердая земная кора, жидкая гидросфера и состоящая из газов атмосфера – теснейшим образом связаны между собой, причем вещество каждой из них проникает в пределы других оболочек. То есть они не просто соприкасаются - они взаимодействуют между собой. Верхняя часть земной коры насыщена подземными водами. Значительный объем газов находится не только в атмосфере, а растворен в водах гидросферы, а также заполняет пустоты в почве и горных породах. В свою очередь, пары и мельчайшие капельки воды, а также мелкие твердые минеральные частицы (пыль) насыщают нижние слои атмосферы.

Живое же вещество и продукты жизнедеятельности организмов буквально пронизывают все вышеупомянутые оболочки. Происхождение оболочек, формирование их современного химического состава и его дальнейшая эволюция тесно взаимосвязаны. И эта связь в значительной мере обусловлена тем, что наружная часть планеты охвачена геохимической деятельностью живого вещества.

3.1. Земная кора и слагающие ее горные породы

Земная кора – это верхний твердый слой Земли между поверхностью планеты и сейсмической границей Мохоровичича.

Земная кора – наиболее активный слой твердого тела Земли, где происходят тектонические и магматические процессы, а также геохимические и биогеохимические процессы вблизи земной поверхности. Масса земной коры оценивается в $28,46 \times 10^{18}$ т, гидросферы – $1,47 \times 10^{18}$ т (т.е. почти в 20 раз меньше), а атмосферы – всего в $0,005 \times 10^{18}$ т. Общая масса живого вещества по современным оценкам составляет лишь около 0,00001% массы земной коры. Таким образом, именно земная кора содержит основной резерв химических элементов, которые вовлекаются в миграционные процессы, в том числе, и под воздействием живого вещества. Концентрация и распределение химических элементов в земной коре оказывает сильное влияние на состав живых организмов.

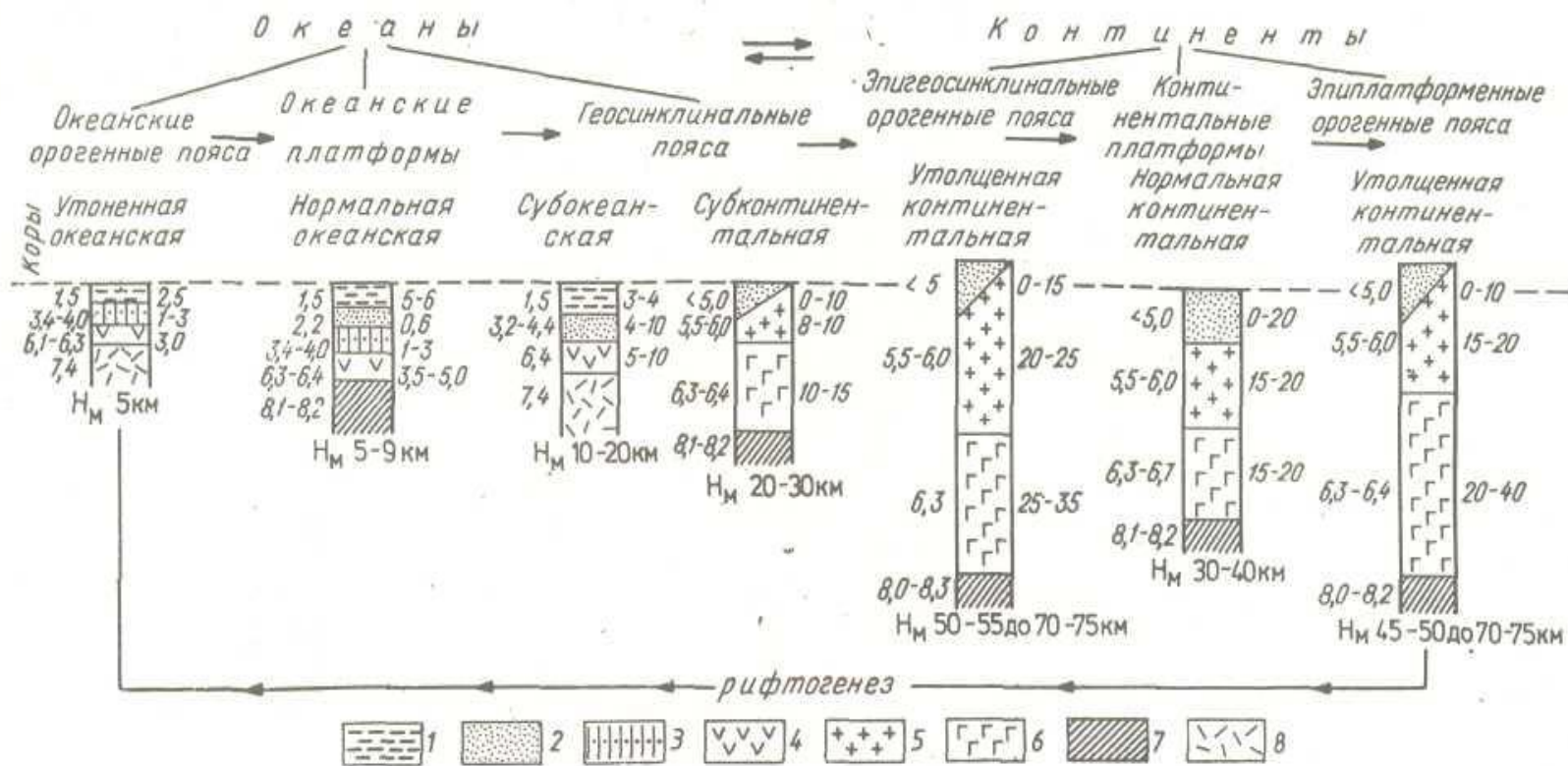


Рис. 4. Основные структурные элементы литосферы и их глубинное строение (по В. Е. Хаину):

1 — слой воды, 2 — осадочный слой, 3 — второй (базальтовый) слой океанской коры, 4 — третий слой океанской коры, 5 — гранитно-метаморфический слой континентальной коры, 6 — гранулит-базитовый слой континентальной коры, 7 — нормальная мантия, 8 — разуплотненная мантия

А.П. Виноградов считал, что вся земная кора состоит из кислых (гранит и др.) и основных пород (базальт, габбро и др.) в пропорции 2:1. Расчеты Ф. Кларка, Г.Вашингтона показали, что земная кора (в пределах 1,6 км) состоит на 95% из изверженных, 4% - метаморфических и 1% осадочных пород.

**Средние содержания химических элементов в земной коре (% масс., для благородных газов –
He, Ne, Ar, Kr, Xe значения даны в см³/г)**

Порядковый номер	Элементы	Кларк	Порядковый номер	Элементы	Кларк	Порядковый номер	Элементы	Кларк
1	H	0,11	15	P	0,1	29	Cu	5,3×10 ⁻³
2	He	6×10 ⁻⁵	16	S	3,3×10 ⁻²	30	Zn	6,8×10 ⁻³
3	Li	2,5×10 ⁻³	17	Cl	1,8×10 ⁻²	31	Ga	1,7×10 ⁻³
4	Be	2×10 ⁻⁴	18	Ar	2,2×10 ⁻⁵	32	Ge	1,4×10 ⁻⁴
5	B	9×10 ⁻⁴	19	K	2,13	33	As	1,8×10 ⁻⁴
6	C	2×10 ⁻²	20	Ca	3,81	34	Se	7,3×10 ⁻⁶
7	N	2×10 ⁻³	21	Sc	1,7×10 ⁻³	35	Br	2,4×10 ⁻⁴
8	O	46,5	22	Ti	0,53	36	Kr	4,2×10 ⁻⁹
9	F	6,4×10 ⁻²	23	V	1,2×10 ⁻²	37	Rb	1,1×10 ⁻²
10	Ne	7,7×10 ⁻⁸	24	Cr	9,3×10 ⁻³	38	Sr	3,7×10 ⁻²
11	Na	2,38	25	Mn	9×10 ⁻²	39	Y	3,2×10 ⁻³
12	Mg	2,26	26	Fe	5,33	40	Zr	1,6×10 ⁻²
13	Al	8,07	27	Co	2,3×10 ⁻³	41	Nb	2,1×10 ⁻³
14	Si	27,99	28	Ni	7,0×10 ⁻³	42	Mo	1,2×10 ⁻⁴

Продолжение таблицы

Порядковый номер	Элементы	Кларк	Порядковый номер	Элементы	Кларк	Порядковый номер	Элементы	Кларк
43	Tc	$1,0 \times 10^{-7}$	57	La	3×10^{-3}	72	Hf	$2,4 \times 10^{-4}$
44	Ru	4×10^{-7}	58	Ce	$6,1 \times 10^{-3}$	73	Ta	$2,2 \times 10^{-2}$
45	Rh	5×10^{-7}	59	Pr	$7,6 \times 10^{-4}$	74	W	$1,4 \times 10^{-4}$
46	Pd	9×10^{-7}	60	Nd	3×10^{-3}	75	Re	8×10^{-8}
47	Ag	$7,3 \times 10^{-6}$	62	Sm	$7,3 \times 10^{-4}$	76	Os	2×10^{-7}
48	Cd	$1,7 \times 10^{-5}$	63	Eu	$1,2 \times 10^{-4}$	77	Ir	$6,5 \times 10^{-8}$
49	In	$1,5 \times 10^{-5}$	64	Gd	$7,2 \times 10^{-4}$	78	Pt	$5,7 \times 10^{-7}$
50	Sn	$2,3 \times 10^{-4}$	65	Tb	$1,9 \times 10^{-4}$	79	Au	$3,5 \times 10^{-7}$
51	Sb	3×10^{-5}	66	Dy	$4,7 \times 10^{-4}$	80	Hg	$7,2 \times 10^{-6}$
52	Te	3×10^{-7}	67	Ho	$1,5 \times 10^{-4}$	81	Tl	9×10^{-5}
53	I	$4,7 \times 10^{-5}$	68	Er	3×10^{-4}	82	Pb	$1,3 \times 10^{-3}$
54	Xe	$3,4 \times 10^{-10}$	69	Tm	$3,6 \times 10^{-4}$	83	Bi	$1,9 \times 10^{-5}$
55	Cs	$4,3 \times 10^{-4}$	70	Yb	$3,1 \times 10^{-4}$	90	Th	1×10^{-3}
56	Ba	$4,7 \times 10^{-2}$	71	Lu	9×10^{-5}	92	U	$2,6 \times 10^{-4}$

Распространенность химических элементов в земной коре характеризуется большой контрастностью. При этом крайние значения кларков отличаются в миллиарды раз. Наиболее распространенными элементами являются O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, H, P, Mn, F, Ba, Sr, S, C, Cl, Zr, Rb. Эти 20 элементов в сумме составляют 99,5% массы земной коры, в то время как на долю остальных 72 элементов приходится только 0,5%. Из перечисленных выше элементов 9 (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H) составляют качественную и количественную основу всей земной коры (98,58%), поэтому называются **породообразующими**. Но главный элемент земной коры – кислород, составляющий около половины ее массы. Следовательно земная кора – это **кислородная сфера**.

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, Re, Sc и др.). Например, у U и Br кларки почти одинаковы (0,0026% и 0,0024%), 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.

Порядок кларков различных элементов (по В.Ф. Барабанову):

- **Более 10 000 г/т** - O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K.
- **1000-10 000** - Mn, Ti.
- **100-1000** - C, F, P, S, Cl, Rb, Sr, Zr, Ba.
- **10-100** - Pb, Th, Y, Nb, La, Ce, Nd, Li, B, N, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga.
- **1-10** - Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, Ta, W, Tl, U, Ge, As, Br, Mo, Sn, Sc, Pm, Sm, Be.
- **0,1-1,0** - Cd, Bi, In, Tl, I, Sb, Lu.
- **0,01-0,1** - Ar, Se, Ag, Hg.
- **0,001-0,01** - Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Te, Pt, He, Au.

Кларки главных типов изверженных горных пород, % (масс)

Элементы	Ультрабазиты	Базиты	Андезиты, диориты	Гранодиориты	Граниты	Сиениты	Степень дифференциации -D
H	-	0,12	0,11	9×10^{-2}	6×10^{-2}	-	6,7
Li	$7,5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	49
Be	2×10^{-5}	$5,6 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	18
B	3×10^{-4}	5×10^{-4}	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	9×10^{-4}	4,3
C	1×10^{-2}	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$		3×10^{-2}		3,7
N	7×10^{-4}	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}	$2,2 \times 10^{-3}$	3×10^{-3}	4,3
O	43,1	44,0	46,5	48,0	48,7	-	1,1
F	1×10^{-2}	4×10^{-2}	5×10^{-2}	$5,6 \times 10^{-2}$	$8,2 \times 10^{-2}$	0,12	12
Na	0,32	1,86	2,78	2,82	2,61	4,04	12
Mg	21,8	4,55	2,15	0,99	0,22	0,58	44
Al	1,17	8,22	8,95	8,33	7,22	8,8	3,2
Si	20,0	23,25	27,1	31,1	34,23	29,1	1,6
P	$2,8 \times 10^{-2}$	0,13	0,135	$9,8 \times 10^{-2}$	6×10^{-2}	8×10^{-2}	3,1
S	2×10^{-2}	3×10^{-2}	3×10^{-2}	3×10^{-3}	3×10^{-2}	3×10^{-2}	3,3

Продолжение таблицы

Элементы	Ультрабазиты	Базиты	Андезиты, диориты	Гранодиориты	Граниты	Сиениты	Степень дифференци- ции
Cl	$7,4 \times 10^{-3}$	8×10^{-3}	1×10^{-2}	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-2}$	6,3
K	$2,2 \times 10^{-2}$	0,80	1,71	2,52	3,97	4,8	218
Ca	2,28	7,30	4,76	2,49	0,71	1,8	5,7
Sc	$1,2 \times 10^{-3}$	3×10^{-3}	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}	10
Ti	0,16	1,07	0,61	0,46	0,16	0,35	3,7
V	$4,2 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	3×10^{-3}	8,0
Cr	0,20	$1,8 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}	1000
Mn	0,13	0,17	0,12	$7,5 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-3}$	3,8
Fe	9,35	8,56	5,36	3,07	1,56	3,67	5,7
Co	$1,5 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-3}$	1×10^{-4}	3×10^{-4}	188
Ni	0,2	$1,4 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$	4×10^{-4}	500
Cu	1×10^{-3}	$9,2 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	1×10^{-3}	5×10^{-4}	18
Zn	$4,6 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$7,4 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$	3,3
Ga	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	3×10^{-5}	60

Продолжение таблицы

Элементы	Ультрабазиты	Базиты	Андезиты, диориты	Гранодиориты	Граниты	Сиениты	Степень дифференци- ции -D
Ge	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	2,8
As	$1,3 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	11
Se	5×10^{-6}	7×10^{-6}	$9,5 \times 10^{-6}$	8×10^{-6}	7×10^{-6}	5×10^{-6}	1,6
Br	9×10^{-5}	$3,5 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	4,8
Rb	7×10^{-5}	$3,7 \times 10^{-3}$	8×10^{-3}	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	257
Sr	7×10^{-4}	$4,6 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	2×10^{-2}	66
Y	2×10^{-4}	$2,3 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	$1,7 \times 10^{-3}$	25
Zr	$4,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	5×10^{-2}	12
Nb	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	2,7
Mo	3×10^{-5}	$1,4 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	1×10^{-4}	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	5
Pd	5×10^{-6}	$1,6 \times 10^{-6}$	$n \times 10^{-7}$	$n \times 10^{-7}$	$n \times 10^{-7}$	-	-
Ag	6×10^{-6}	$1,1 \times 10^{-5}$	9×10^{-6}	$5,6 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-6}$	$n \times 10^{-6}$	2,9
Cd	5×10^{-6}	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	3,8
In	1×10^{-6}	2×10^{-5}	$3,1 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	-	22

Продолжение таблицы

Элементы	Ультрабазиты	Базиты	Андезиты, диориты	Гранодиориты	Граниты	Сиениты	Степень дифференци- ции
Sn	5×10^{-5}	4×10^{-4}	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}	-	8
Sb	2×10^{-5}	$3,4 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	2×10^{-5}	2×10^{-5}	$2,2 \times 10^{-4}$	11
Te	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	-	1
I	3×10^{-5}	5×10^{-5}	4×10^{-5}	5×10^{-5}	5×10^{-5}	5×10^{-5}	2,7
Cs	1×10^{-5}	1×10^{-4}	$1,4 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	6×10^{-5}	50
Ba	8×10^{-5}	$2,9 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-2}$	0,16	2000
La	$3,9 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	13
Ce	$8,6 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-3}$	11
Pr	$1,4 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	$4,7 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}	7,1
Nd	$4,8 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}	$2,3 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	8,8
Sm	$8,3 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}	12
Eu	$2,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	7,5
Gd	$9,3 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}	11
Tb	2×10^{-5}	$8,3 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	8

Продолжение таблицы

Элементы	Ультрабазиты	Базиты	Андезиты, диориты	Гранодиориты	Граниты	Сиениты	Степень дифференци- ции D
Dy	$2,8 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	7×10^{-4}	25
Ho	$1,6 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}	13
Er	$3,5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$	13
Tm	6×10^{-6}	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	3×10^{-5}	3×10^{-5}	$4,4 \times 10^{-5}$	7,3
Yb	$4,8 \times 10^{-5}$	2×10^{-4}	$2,4 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$	4×10^{-4}	$4,3 \times 10^{-4}$	9,0
Lu	$6,8 \times 10^{-6}$	5×10^{-5}	8×10^{-5}	$1,1 \times 10^{-4}$	9×10^{-5}	$1,2 \times 10^{-4}$	17
Hf	$4,6 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	24
Ta	$4,1 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	8,8
W	3×10^{-5}	8×10^{-5}	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	7,3
Re	-	6×10^{-8}	-	$n \times 10^{-8}$	6×10^{-8}	3×10^{-8}	-
Os	-	5×10^{-8}	-	$n \times 10^{-9}$	4×10^{-9}	$n \times 10^{-9}$	-
Ir	-	$2,6 \times 10^{-8}$	-	$n \times 10^{-9}$	9×10^{-9}	$n \times 10^{-9}$	-
Pt	$1,4 \times 10^{-5}$	7×10^{-6}	-	-	8×10^{-7}	-	-
Au	6×10^{-7}	$3,5 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	2×10^{-7}	3,0

Продолжение таблицы

Элементы	Ультрабазиты	Базиты	Андезиты, диориты	Гранодиориты	Граниты	Сиениты	Степень дифференци- ции
Hg	7×10^{-7}	7×10^{-6}	$2,1 \times 10^{-8}$	$5,2 \times 10^{-6}$	6×10^{-6}	$n \times 10^{-6}$	10
Tl	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	13
Pb	$4,6 \times 10^{-5}$	6×10^{-4}	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	41
Bi	$4,6 \times 10^{-7}$	7×10^{-7}	9×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	-	47
Th	4×10^{-7}	$3,2 \times 10^{-4}$	6×10^{-4}	$9,9 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	4500
U	$1,4 \times 10^{-7}$	8×10^{-5}	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}	3900

Около половины всех элементов (в их числе большая часть наиболее распространенных в земной коре) отличаются относительно небольшим разбросом кларков ($D < 10$). Максимальная же степень дифференциации ($D > 100$) выражена у небольшой группы элементов, в составе которой три – наиболее распространенных (K, Rb, Ba). Выделяются также группы элементов с близкими кларками в кислых и основных породах – Ga, Ge, As, Se, Te, Re, Sr, Nb, Cd и др., которых больше в кислых породах, чем в основных – Li, Be, Rb, Ta, Th, U и которые более характерны для основных пород - Mg, P, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Pt и др.

Сравнение среднего химического состава магматических (а, b) и осадочных (с, d) горных пород, %

Компоненты	A	b	с	d	Компоненты	a	b	с	d
	По Твенхофелу	По Ф. Кларку	По Ф. Кларку	По Лейсу и В. Миду		По Твенхофелу	По Ф. Кларку	По Ф. Кларку	По Лейсу и В. Миду
SiO ₂	61,69	59,14	58,53	62,20	Cr ₂ O ₃	-	0,055	-	-
Al ₂ O ₃	15,47	15,34	13,07	14,38	V ₂ O ₃	-	0,026	-	-
Fe ₂ O ₃	2,71	3,08	3,37	3,73	MnO	-	0,124	Сл.	-
FeO	3,54	3,80	2,00	2,24	NiO	-	0,025	-	-
MgO	3,87	3,49	2,51	2,85	BaO	-	0,055	0,05	-
CaO	4,98	5,08	5,44	6,33	SrO	-	0,022	-	-
Na ₂ O	3,48	3,84	1,10	1,22	Li ₂ O	-	0,008	Сл.	-
K ₂ O	3,14	3,13	2,81	3,05	Cu	-	0,00	-	-
TiO ₂	0,82	1,05	0,57	0,62	Zn	-	0,004	-	-
P ₂ O ₅	0,30	0,299	0,15	0,15	Pb	-	0,002	-	-
ZrO ₂	-	0,039	-	-	H ₂ O	-	1,150	4,28	3,47
Cl	-	0,048	Сл.	-	CO ₂	-	0,101	4,94	5,78
F	-	0,030	-	-	C	-	-	0,65	0,72
S	-	0,052	0,54	0,58					

Кларки главных типов осадочных пород (10⁻⁴ вес. %)

Элементы	Глины, глинистые сланцы	Пески и песчаники	Карбонатные породы	Степень диффе- ренциации - D	Глубоко- водные глины	Глубоко- водные карбонаты
H	4300	3500	2700	1,6	-	-
Li	46	25	14	3,3	74	5
Be	2,8	1,4	0,4	7,0	2,6	0,н
B	110	26	37	4,2	230	55
C	14000	9300	9790	11	-	-
N	580	120	390	4,8	-	-
O	484600	498000	491200	1,0	-	-
F	610	330	330	1,8	1300	540
Na	10200	13900	2200	6,3	40000	20000
Mg	16500	11200	34500	3,1	21000	4000
Al	88600	59600	11800	7,5	84000	20000
Si	268800	314200	59200	5,3	250000	32000
P	790	620	480	1,6	1500	350
S	3600	1900	2500	1,9	1300	1300

Элементы	Глины, глинистые сланцы	Пески и песчаники	Карбонат-ные породы	Степень диффе- ренциации D =	Глубоко- водные глины	Глубоко- водные карбонаты
Cl	850	590	530	1,6	21000	21000
K	27300	17600	4600	5,9	25000	2900
Ca	22100	28300	274300	12	29000	312000
Sc	15	5,4	1,7	8,8	190	2
Ti	5100	3500	790	6,4	4600	770
V	120	75	49	2,6	120	20
Cr	76	55	20	3,8	90	11
Mn	970	600	710	1,6	6700	1000
Fe	47100	32100	10900	4,3	65000	9000
Co	19	13	5,1	3,7	740	7
Ni	47	32	19	2,5	225	30
Cu	36	31	21	1,7	250	30
Zn	52	57	5	11	165	35
Ga	16	10	5	3,2	20	13

Продолжение таблицы

Элементы	Глины, глинистые сланцы	Пески и песчаники	Карбонат-ные породы	Степень диффе- ренциации D =	Глубоко- водные глины	Глубоко- водные карбонаты
Ge	2	1,1	0,36	5,6	2	0,2
As	9,3	7,2	4,4	2,1	13	1
Se	0,36	0,10	0,27	3,6	0,17	0,17
Br	57	48	5,8	9,8	70	70
Rb	130	80	24	5,4	110	10
Sr	240	220	380	1,7	180	200
Y	31	29	30	1,1	90	42
Zr	190	230	51	4,5	150	20
Nb	11	6,4	0,8	14	14	4,6
Mo	1,6	1,5	1,6	1,0	27	3
Ag	0,2	0,019	0,046	10	0,11	0,0n
Cd	1	0,74	0,47	2,1	0,42	0,0n
In	0,06	0,03	0,009	7,0	0,075	0,0n
Sn	3,5	2,8	1,6	2,2	1,5	0,0n

Продолжение таблицы

Элементы	Глины, глинистые сланцы	Пески и песчаники	Карбонат-ные породы	Степень диффе- ренциации D =	Глубоко- водные глины	Глубоко- водные карбонаты
Sb	1	2,6	2,5	2,6	1	0,15
I	1,2	1	1,1	1,2	0,05	0,05
Cs	10	6,7	3,6	2,8	6	0,4
Ba	460	370	360	1,3	2300	190
La	48	20	7	6,9	120	10
Ce	75	39	12	6,2	350	35
Pr	10	4,3	2,6	3,8	33	3,3
Nd	36	16	6,6	5,4	140	14
Sm	8	3,8	1,9	4,2	38	3,8
Eu	1,2	0,84	0,5	2,4	6	0,6
Gd	5,8	2,8	1,5	3,9	38	3,8
Tb	0,83	0,70	0,38	2,2	6	0,6
Dy	4,4	2,9	2,9	1,5	27	2,7
Ho	0,7	1,9	0,35	5,4	7,5	0,8

Продолжение таблицы

Элементы	Глины, глинистые сланцы	Пески и песчаники	Карбонат-ные породы	Степень диффе- ренциации D =	Глубоко- водные глины	Глубоко- водные карбонаты
Er	1,9	2,3	0,75	3,1	15	1,5
Tm	0,6	1,7	0,14	12	1,2	0,1
Yb	2,5	1,8	0,9	13	15	1,5
Lu	0,39	0,83	0,11	7,5	4,5	0,5
Hf	5	4,5	0,61	8,2	4,1	0,41
Ta	1,4	1	0,1	14	0,05	0,0n
W	2,6	1,6	1,2	2,2	-	-
Au	0,0065	0,0083	0,0026	3,2	-	-
Hg	0,089	0,049	0,038	2,3	-	-
Tl	1,3	0,8	0,06	22	-	-
Pb	14	14	7	2,0	-	-
Bi	0,38	0,20	0,05	7,6	-	-
Th	10	7,8	2,4	4,2	-	-
U	4,5	2,3	2,1	2,4	-	-

Среди различных типов осадочных пород особое место занимают глинистые породы (глинистые сланцы, глубоководные глины), которые относительно песчаных и карбонатных обогащены широким спектром микроэлементов: Li, Be, B, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ba и др. Причина этого в том, что большая часть присутствующих в породе микроэлементов прочно связана с глинистыми минералами, которые одновременно являются и носителями, и концентраторами этих элементов. **Таким образом, содержание микроэлементов в любой осадочной породе в значительной мере будет определяться количеством в ней глинистой фракции.**

Коэффициент концентрации элементов в глинах относительно песчаников

Элемент	Кк	Элемент	Кк	Элемент	Кк
Co	63	Fe	4,8	Ge	2,0
Ni	34	Li	4,4	Tl	1,7
Cl	18	P	4,1	Ga	1,5
Sr	15	Br	4	I	1,3
Hg	13,3	Al	3,2	W	1,1
Sc	13	Ti	3,0	Zr	0,72
As	13	Na	2,9	Hf	0,71
Mo	13	B	2,8	Th	0,7
Se	12	Pb	2,8	Y	0,65
S	10	F	2,7	Ce—Lu	0,66—0,58
U	8,2	K	2,5	Si	0,5
V	6,5	Rb	2,3		
Zn	6,0				

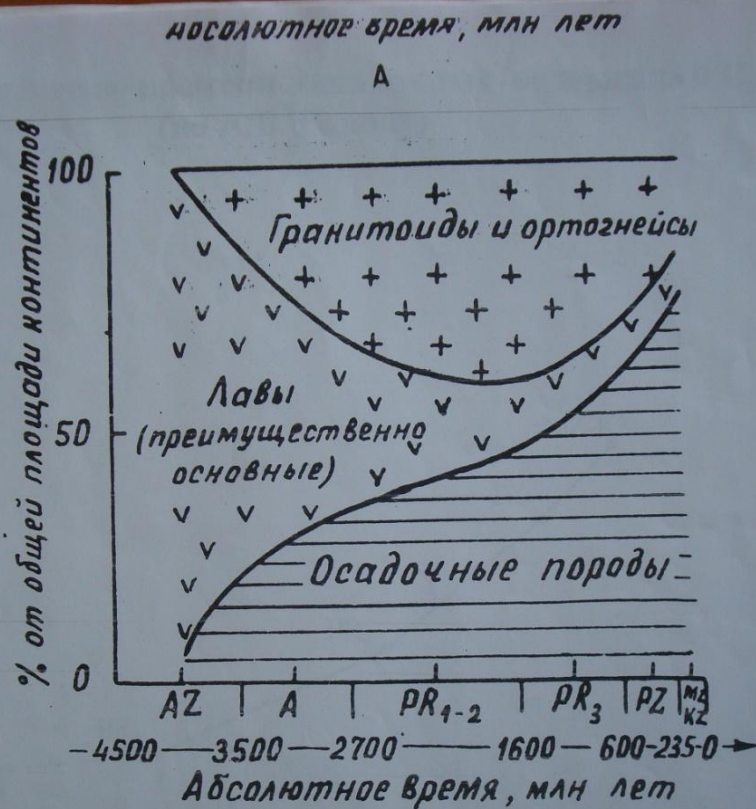


Рис. 30. Схема эволюции литологического и петрографического состава и пропоро пород областей осадконакопления (А) и эрозии (Б) материков по А.Б. Ронову.[7

3.2. Педосфера

Почва — уникальная природная система. Главное свойство почвы — неразрывная связь входящих в нее живых и неживых (косных) компонентов. Их искусственное разделение делает невозможным существование почвы и полностью ее разрушает как систему. В.И.Вернадский удачно назвал почву "биокосным телом".

Почва — такой же компонент природной среды Мировой суши как горные породы, воды, растительность и др. Вместе с тем, почва является результатом их взаимодействия. Изменение одного или нескольких из этих компонентов влечет за собой соответствующее изменение почвы. Поэтому каждому природному ландшафту соответствует определенная почва.

Состав почвы весьма сложен. В ней имеется твердая, жидкая (почвенный раствор) и газовая (почвенный воздух) фазы. Твердая фаза представляет собой полидисперсную систему, в которой присутствуют относительно крупные обломки исходных горных пород размером более 0,01 мм, высокодисперсные минеральные частицы глин размером менее 1 мкм, минеральные новообразования, возникшие в процессе формирования профиля почвы. Почва состоит не только из минеральных, но и из органических соединений. Но главное своеобразие почвы в том, что среди ее разнородных компонентов есть живые организмы.

Среди них организмы, осуществляющие фотосинтетическое продуцирование органического вещества (**высшие растения**); организмы, обеспечивающие деструкцию ежегодно отмирающих органов растений (**почвенная мезофауна и животные**); организмы, производящие глубокую трансформацию продуктов деструкции, вплоть до полной их минерализации с выделением CO_2 и образованием специфических органических соединений почвы (**микроорганизмы**). Благодаря активной жизнедеятельности микроорганизмов состав почвенного и атмосферного воздуха сильно различается.

Газы	Содержание в почвенном воздухе	Газы	Содержание в почвенном воздухе
N ₂	68-73	H ₂ S	2-10-7
O ₂	5-21	CO ₃	(2-25000)-10-7
CO ₂	0,1-20	CH ₃ SH	3-10-7
CO	(1-8)-10-6	(CH ₃) ₂ S	10-6
H ₂	(1-8)-10-6	CH ₃ SCH ₃	(1-12)-10-7
N ₂ O	(2-40)-10-5		
NO	(1-10)-10-4	Углеводороды :	
NO ₂	(2-4)-10-6	CH ₄	(1-8) -10-7
SO ₂	3-10-7	C ₂ -C ₂₀	(1-35)-10-6

**Таблица 5.8. Концентрация рассеянных элементов
в почвенном покрове суши, мкг/г**

Эле- мен- ты	Почвы США (Х.Шаклетт и Дж.Борнген, 1984)					
	число образ- цов	средне- арифмети- ческое	предель- ные зна- чения	средне- геометри- ческое	округлен- ное мо- дальное значение	Почвы ми- ра, средне- арифмети- ческое (А.П.Ви- ноградов, 1957)
Ti	1317	2900	70 - 200 000	2400	2800	4600
Ba	1319	580	10 - 5000	440	600	500
Mn	1317	550	< 2 - 7000	330	500	850
F	1045	430	< 10 - 3700	210	400	200
Zr	1319	230	< 20 - 2000	180	175	300
Sr	1318	240	< 5 - 3000	120	180	300
V	1319	80	< 7 - 500	58	70	100
Rb	355	67	< 20 - 210	58	70	100
Zn	1248	60	< 5 - 2900	48	58	50
Cr	1319	54	1 - 2000	37	40	200
La	1293	37	< 30 - 200	30	30	40
B	1319	33	< 20 - 300	26	30	10

Эле-
мен-
ты

Почвы США (Х.Шаклетт и Дж.Борнген, 1984)

	число образ- цов	средне- арифмети- ческое	предель- ные зна- чения	средне- геометри- ческое	округлен- ное мо- дальное значение	Почвы ми- ра, средне- арифмети- ческое (А.П.Ви- ноградов, 1957)
Y	1319	25	< 10 – 200	21	26	50
Cu	1311	25	< 1 – 700	17	20	20
Li	1258	24	< 5 – 140	20	22	30
Ni	1318	19	< 5 – 700	13	17	40
Pb	1319	19	< 10 – 700	16	16	10
Ga	1316	17	< 5 – 70	13	15	30
Nb	1269	11	< 10 – 100	9,3	10	—
Th	297	9,4	2,2 – 131	8,6	9,5	6
Sc	304	8,9	< 5 – 50	7,5	9	7
Co	1311	9,1	< 3 – 70	6,7	8	8
As	1257	7,2	< 0,1 – 97	5,2	6,5	5
Yb	1250	3,1	< 1 – 50	2,6	3	—
U	354	2,7	0,29 – 11	2,3	2,8	1
Sn	355	1,3	< 0,1 – 10	0,89	1,1	10
Ge	355	1,2	< 0,1 – 2,5	1,2	1,4	—
I	399	1,2	< 0,5 – 9,6	0,75	1,4	5
Mo	1298	0,97	< 3 – 15	0,59	3	2
Be	1303	0,92	< 1 – 15	0,63	—	6
Br	348	0,85	< 0,1 – 11	0,56	0,8	5
Sb	354	0,66	< 1 – 8,8	0,48	1	1
Se	1267	0,39	< 0,1 – 4,3	0,26	0,36	0,01
Hg	1267	0,09	< 0,01 – 4,6	0,058	0,051	0,03

)

Средняя концентрация тяжелых металлов в
почвах Белоруссии, образованных на суглинках
и песках , мкг/г (В.В. Дубиковский, 1975)

Металлы	Почвы, образованные	
	в суглинках	в песках
Mn	832	272,1
Cu	7,8	4,2
Ni	16,7	6,7
Co	5,5	3
V	38,9	17,7
Cr	53,3	32,9

Содержание малых элементов в базальте (о-в Таити), граните (о-в Маэ) и существенно каолининовых продуктах их выветривания (по Н. А. Лисицыной, 1973), г/т

Коренная порода и продукты выветривания	Ванадий	Хром	Цинк	Никель	Медь	Кобальт	Свинец
Базальт	283	232	115	139	121	64	11
Продукты выветривания базальта	328	500	127	324	181	34	12
Гранит	11	8	55	13	9	9	17
Продукты выветривания гранита	15	14	46	9	20	9	20

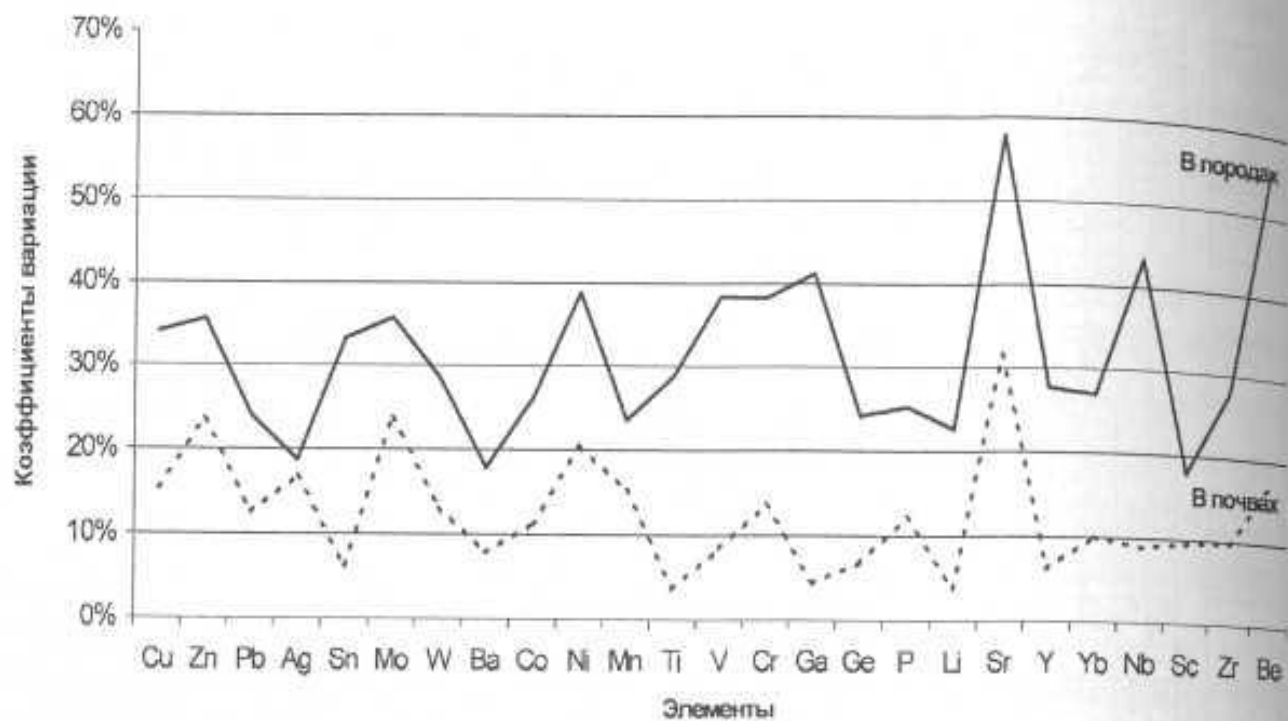


Рис. 3.14. Коэффициенты вариации химических элементов в горных породах и образовавшихся на них почвах

Таблица 5.3. Концентрация тяжелых металлов в гумусовых кислотах из подзолистых почв Северо-Запада европейской части России, мг/кг сухого вещества (по Ф.И.Сапрыкину, 1984)

Почва	Металлы							
	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Mn	V	Mo
Дерново-слабоподзо- листая глеевая:								
гуминовые кислоты	6,0	10,0	0,2	1,6	0,4	10,0	40,0	0,4
фульвокислоты	25,0	100,0	0,4	15,0	0,9	5,0	4,0	—
Дерново-среднеподзо- листая:								
гуминовые кислоты	8,0	16,0	0,6	0,6	0,2	2,0	6,0	10,0
фульвокислоты	15,0	150,0	3,0	5,0	1,4	1,5	0,5	—
Подзолистая иллю- виально-железистая:								
гуминовые кислоты	6,0	5,0	0,2	—	—	2,0	0,2	2,0
фульвокислоты	15,0	20,0	15,0	0,5	0,5	0,5	—	1,0

На основании имеющихся данных ориентировочные средние значения концентраций тяжелых металлов в органическом веществе педосферы составляют (мкг/г сухого вещества): железа - 200 - 300; марганца - 30; цинка - 25; ванадия - 3; хрома - 4; меди - 3; свинца - 2; никеля - 4; кобальта - 1; молибдена - 0,5; кадмия - 0,3; ртути - 0,1.

Валовое содержание тяжелых металлов в черноземе выщелоченном среднесуглинистом Болотнинского р-на и выделенном из него иле, мг/кг

Глубина, см	Объект исследования	Co	Cu	Mn	Pb	Zn
0—10	Почва	13	36	646	22	56
	Ил	25	107	1275	59	182
38—48	Почва	13	28	589	21	57
	Ил	17	91	691	25	129
95—105	Почва	12	28	617	20	48
	Ил	16	87	725	26	68

Таблица 5.7. Среднее содержание рассеянных элементов в устойчивых акцессорных минералах, мкг/г

Минералы	Элементы										
	Pb	Zn	Cu	W	Sn	Mo	Ta	Nb	Ga	Ge	Sc
Ильменит	3	867	36	63	99	8	262	2081	4	1	57
Магнетит	24	238	78	5	25	13	62	252	21	3	7
Эпидот	32	8	35	6	30	2	-	18	11	2	13
Гранат	180	10	22	-	24	7	8	73	25	10	80
Циркон	112	-	31	66	54	10	40	239	0,4	2,4	143
Рутил	-	40	27	672	605	183	1500	1872	-	300	47
Сфен	221	500	30	35	225	82	240	1924	4	2	10
Турмалин	137	175	12	-	29	9	30	90	36	35	35

П р и м е ч а н и е. Тире означает отсутствие данных.

3.3. Гидросфера

Гидросфера – оболочка Земли, состоящая из соленой (моря, океаны), пресной (реки, озера, водохранилища), твердой (снежный покров, ледники) и парообразной вод. Основную массу водной оболочки Земли образуют соленые воды **Мирового океана**, покрывающие $\frac{2}{3}$ поверхности Земли. Их объем примерно равен $1379 \cdot 10^6 \text{ км}^3$, в то время как объем всех вод суши (включая ледники и подземные воды до глубины 5 км) — менее $90 \cdot 10^6 \text{ км}^3$. **Так как океанические воды составляют около 93% всех вод биосферы, можно считать, что их химический состав определяет основные черты состава гидросферы в целом.**

В химическом составе природных вод можно выделить шесть групп компонентов:

- *главные ионы* (макрокомпоненты) - K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и CO_3^{2-} ;
- *растворенные газы* - кислород, азот, сероводород, диоксид углерода и др.;
- *биогенные вещества* - соединения азота, фосфора, железа и кремния;
- *органические вещества* - разнообразные органические соединения, относящиеся к органическим кислотам, сложным эфирам, фенолам, гумусовым веществам, азотсодержащим соединениям (белки, аминокислоты, амины) и многим другим;
- *микроэлементы* - включают все металлы, кроме главных ионов (K , Na , Mg , Ca), а также некоторые другие компоненты, содержащиеся в водах в небольших количествах (например, радиоактивные элементы);
- *загрязняющие вещества* (пестициды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), детергенты и др.).

В отличие от литосферы с пестрым химическим составом слагающих ее пород, состав океанической воды более или менее постоянен.

Для определения общего количества растворенных в морской воде веществ введено понятие солёности. Это общая масса растворенных веществ в граммах в 1000 г морской воды. Она обозначается знаком ‰ (промилле).

Средняя солёность морской воды Мирового океана равна 35‰.

**Таблица 4.1. Содержание растворимых форм химических элементов
в Мировом океане**

Элементы и ионы	Средняя концентрация		Отношение концентрации в сумме солей к кларку гра- нитного слоя	Общая масса, млн. т
	в воде, мкг/л	в сумме солей $1 \cdot 10^{-4}\%$		
Cl	19353000,0	$55,29 \cdot 10^4$	3252,0	26 513 610 000
SO ₄ ²⁻	2701000,0	$7,71 \cdot 10^4$	-	3 700 370 000
S	890000,0	$2,54 \cdot 10^4$	63,0	1 219 300 000
HCO ₃ ⁻	143000,0	$0,41 \cdot 10^4$	-	195 910 000
Na	10764000,0	$30,75 \cdot 10^4$	14,0	14 746 680 000
Mg	1297000,0	$3,71 \cdot 10^4$	3,1	1 776 890 000
Ca	408000,0	$1,16 \cdot 10^4$	0,5	558 960 000
K	387000,0	$1,11 \cdot 10^4$	0,4	530 190 000
Br	67300,0	1922,9	874,0	92 201 000
Sr	8100,0	231,4	1,0	11 097 000
B	4450,0	127,1	13,0	6 096 500
SiO ₂	6200,0	176,0	-	8 494 000
Si	3000,0	85,0	0,00028	4 110 000
F	1300,0	37,1	0,05	1 781 000
N	500,0	14,0	0,54	685 000

Элементы и ионы	Средняя концентрация		Отношение концентрации в сумме солей к кларку гра- нитного слоя	Общая масса, млн. т
	в воде, мкг/л	в сумме солей $1 \cdot 10^{-4}\%$		
P	88,0	2,5	0,0031	120 560
I	64,0	1,8	3,6	87 680
Ba	21,0	0,57	0,00084	28 770
Mo	10,0	0,29	0,22	13 700
Zn	5,0	0,14	0,0027	6 850
Fe	3,4	0,097	0,0000027	4 658
U	3,3	0,094	0,036	4 521
As	2,6	0,074	0,039	3 562
Al	1,0	0,029	0,00000036	1 370
Ti	1,0	0,029	0,0000088	1 370
Cu	0,90	0,025	0,0011	1 233
Ni	0,50	0,014	0,00054	685
Mn	0,40	0,011	0,000016	548
Cr	0,20	0,0057	0,00017	274
Hg	0,15	0,0043	0,130	206
Cd	0,11	0,0031	0,019	151
Ag	0,10	0,0029	0,065	137
Se	0,09	0,0026	0,019	123
Co	0,03	0,00086	0,0012	41,1
Ga	0,03	0,00086	0,0012	41,1
Pb	0,03	0,00086	0,0012	41,1
Zr	0,026	0,00070	0,0000041	34,0
Sn	0,020	0,00057	0,00021	27,4
Au	0,011	0,00031	0,26	15,1

Концентрация микроэлементов в Мировом океане на три математических порядка ниже, чем в горных породах. Диапазон значений кларков микроэлементов достигает 10 математических порядков, т.е. примерно такой же, как в земной коре, но **соотношения элементов совершенно иные**. Отчетливо доминируют бром, стронций, бор и фтор, концентрация которых выше 1000 мкг/л. В значительном количестве присутствуют литий, рубидий, иод, барий; их концентрация превышает 10 мкг/л. Часть рассеянных в воде металлов — молибден, цинк, уран, ванадий, титан, медь — имеет концентрацию от 1 до 10 мкг/л. Концентрация никеля, марганца, кобальта, хрома, ртути, кадмия значительно ниже — сотые и десятые доли мкг/л. В то же время железо и алюминий, играющие роль главных элементов в земной коре, в океане имеют концентрацию более низкую, чем молибден и цинк. В наименьшем количестве в океане растворены такие элементы, как ниобий, скандий, бериллий и торий.

Особое место в составе морской воды занимают растворенные газы, связанные с атмосферой и «ЖИВЫМ» веществом.

Газ	мл/л	Газ	мл/л
Азот	8,4-14,5	Аргон	0,2-0,4
Кислород	0-9	Сероводород	0-22
CO ₂ (общ)	34-56	Гелий и неон	1,7*10 ⁻⁴

В **речных водах** различают следующие главные формы нахождения химических элементов:

1. Простые и комплексные ионы.
2. Нейтральные молекулы. Эти две группы форм имеют размер 1 нм и менее.
3. Частицы коллоидных размеров от 0,001 до 0,1 мкм, на поверхности которых находятся сорбированные ионы.
4. Высокодисперсные частицы, состоящие преимущественно из глинистых минералов и имеющие размер от 0,5 до 1—2 мкм.
5. Более крупные взвешенные частицы, представленные обломочными минералами размером от 2—3 до 10 мкм.

Таблица 4.3. Содержание растворимых форм химических элементов в речных водах и интенсивность их вовлечения в водную миграцию

Элементы и ионы	Средняя концентрация		Глобальный вынос с реч- ным стоком, тыс. т/год	Кoeffи- циент водной миграции
	в воде, мкг/л	в сумме солей, %		
Cl	6400	5,33	262 400	313,0
SO ₄ ²⁻	12 000	10,00	492 000	—
S	3960	3,30	162 360	82,5
C _{орг}	6900	5,75	283 000	—
HCO ₃	58 500	48,75	2 398 500	—
C _{карб}	11 508	9,58	471 828	—
Ca	13 000	10,80	533 000	4,6
Mg	3300	2,75	135 300	2,3
Na	4500	3,75	184 500	1,7
K	1500	1,25	61 500	0,5
NO ₃ ⁻	1000	0,83	41 000	—
N	225	0,19	9 225	—
SiO ₂	131 00	10,9	537 100	—
Si	5700	4,75	233 700	0,15
Fe	670	0,558	27 470	0,15
Al	75	625 · 10 ⁻⁴	3075	0,01
Sr	80	667,0 · 10 ⁻⁴	3280	2,90
P	20	11,7 · 10 ⁻⁴	820	0,21
F	40	333 · 10 ⁻⁴	1640	0,46
Ba	25	208,0 · 10 ⁻⁴	1025	0,31
Br	20	167,0 · 10 ⁻⁴	820	76,0
Zn	20	167,0 · 10 ⁻⁴	820	3,27
B	18	150,0 · 10 ⁻⁴	738	15,0
Mn	10	83,0 · 10 ⁻⁴	410	0,12
Cu	7	58,0 · 10 ⁻⁴	287	2,64
Ti	4	33,0 · 10 ⁻⁴	164	0,01

Продолжение табл. 4.3

Элементы и ионы	Средняя концентрация		Глобальный вынос с реч- ным стоком, тыс. т/год	Кoeffи- циент водной миграции
	в воде, мкг/л	в сумме солей, %		
I	3	$25,0 \cdot 10^{-4}$	123	50,0
Zr	2,5	$21,0 \cdot 10^{-4}$	103	0,12
As	2	$17,0 \cdot 10^{-4}$	82	8,95
Ni	2,5	$21,0 \cdot 10^{-4}$	123	0,81
Li	2,2	$18,0 \cdot 10^{-4}$	90	0,08
Rb	1,8	$15,0 \cdot 10^{-4}$	74	0,08
V	1,0	$8,3 \cdot 10^{-4}$	41	0,11
Cr	1,0	$8,3 \cdot 10^{-4}$	41	0,24
Mo	0,9	$7,5 \cdot 10^{-4}$	37	5,77
Pb	1	$8,3 \cdot 10^{-4}$	41	0,52
Sb	0,9	$7,5 \cdot 10^{-4}$	37	37,5
Sn	0,5	$4,2 \cdot 10^{-4}$	21	1,56
U	0,3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	12	0,96
Co	0,25	$2,1 \cdot 10^{-4}$	10	0,29
Ag	0,2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	8,2	35,42
Cd	0,2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	8,2	10,63
Ga	0,09	$0,75 \cdot 10^{-4}$	3,7	0,04
Hg	0,07	$0,58 \cdot 10^{-4}$	2,9	17,58
Th	0,05	$0,42 \cdot 10^{-4}$	2,1	0,03
Sc	0,02	$0,17 \cdot 10^{-4}$	0,8	0,02

Таблица 42

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ,
СОДЕРЖАНИЕ КОТОРЫХ В ВОДЕ
ОКЕАНА ВЫШЕ, ЧЕМ В ВОДЕ РЕК
(ПО А. П. ВИНОГРАДОВУ)

Эле- мент	Содержание, %		Коэффи- циент концен- трации
	в воде океана	в воде рек	
Cl	1,900	$6,4 \cdot 10^{-4}$	2969
Na	1,035	$4,5 \cdot 10^{-4}$	2301
Mg	0,129	$3,3 \cdot 10^{-4}$	393
K	0,039	$1,5 \cdot 10^{-4}$	260
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	230
S	0,089	$4 \cdot 10^{-4}$	223
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	150
Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	100
Sr	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	80
Ca	0,0408	0,0013	31
V	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	30
F	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	26
J	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	25
Mo	$1 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	12
P	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	7
Cs	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	3,7
Br	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	3,3
U	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	3
Ag	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	1,5

Таблица 43

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, СОДЕРЖАНИЕ
КОТОРЫХ В ВОДЕ ОКЕАНА НИЖЕ,
ЧЕМ В ВОДЕ РЕК
(ПО А. П. ВИНОГРАДОВУ)

Эле- мент	Содержание, %		Коэффи- циент концен- трации в речных водах
	в воде океана	в воде рек	
Be	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-8}$	560
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	67
Zr	$5 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	52
Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	50
Pb	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	30
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	5
Ti	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	5
Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	5
Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	2,5
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	2
Co	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	2
Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	2
Th	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	2
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	1,7

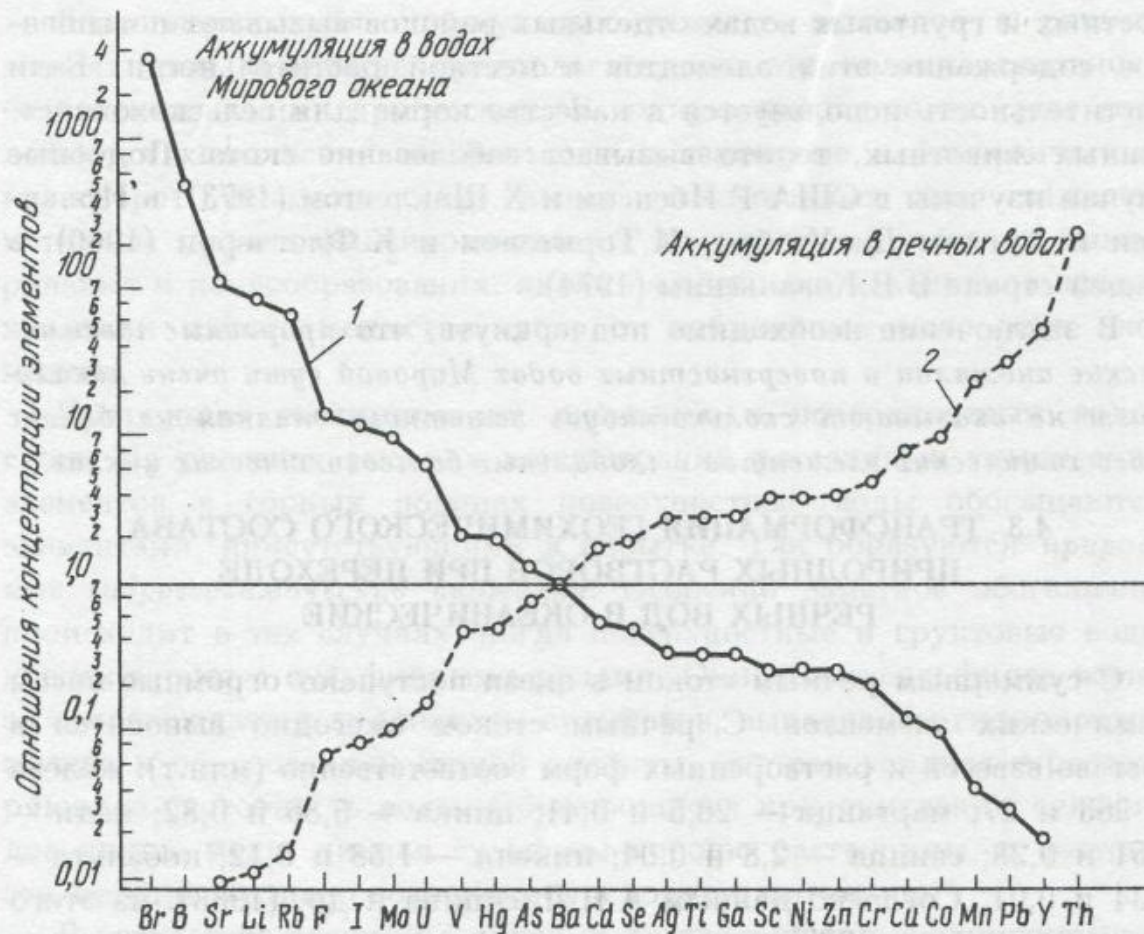


Рис. 4.1. Соотношение средних концентраций рассеянных химических элементов в речных и океанических водах:

1 — $\frac{\text{концентрация в океане}}{\text{концентрация в реках}}$; 2 — $\frac{\text{концентрация в реках}}{\text{концентрация в океане}}$

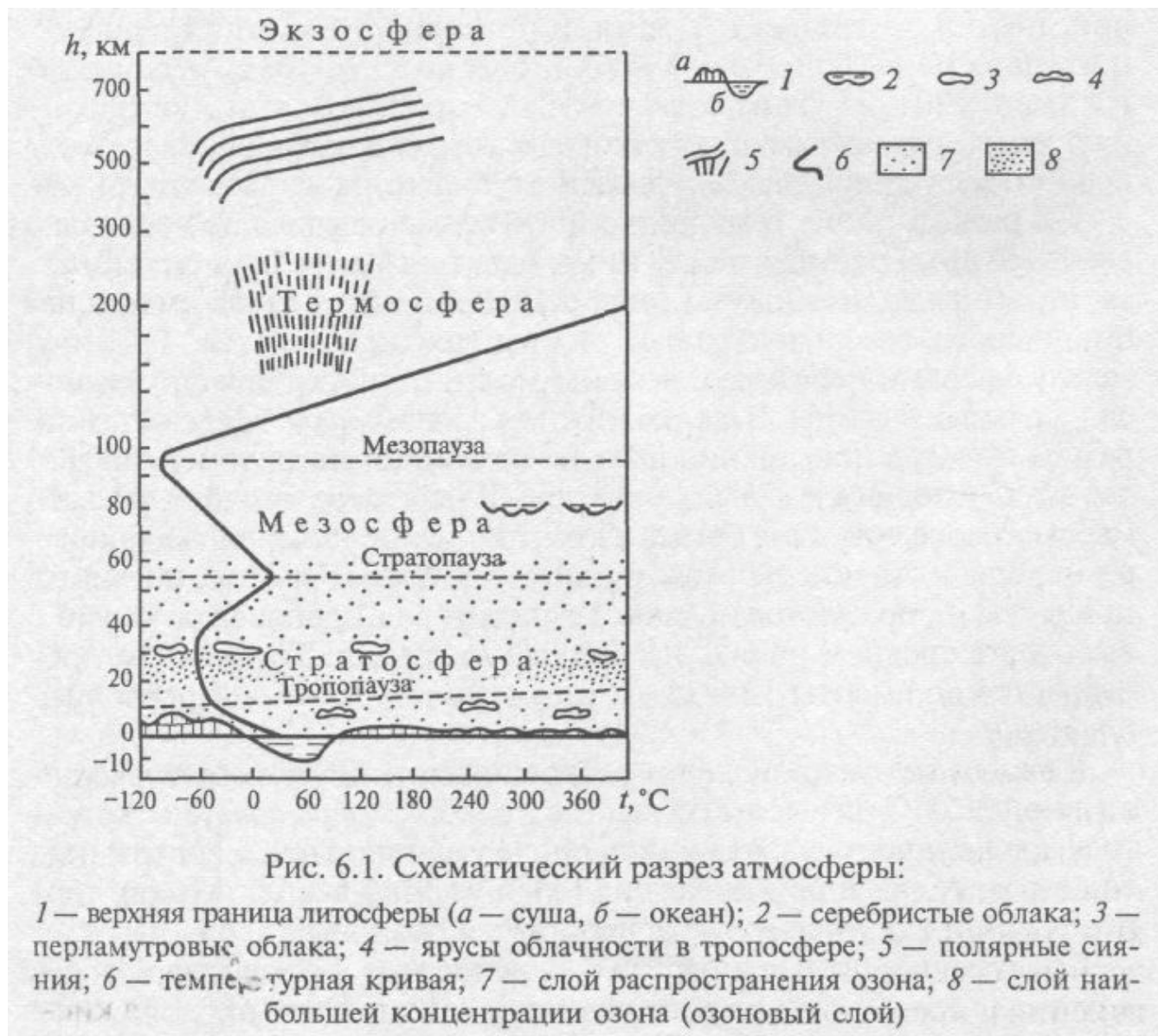
В речной воде в тысячи раз меньше хлора, брома, натрия, в сотни раз — бора, сульфатной серы, магния, калия, в десятки — стронция, кальция, лития, рубидия, фтора, иода. В то же время в речных водах в десятки раз больше марганца, иттрия, свинца, тория, значительно больше кремния, титана, цинка, меди.

Следовательно, при поступлении речных вод в Мировой океан происходит существенная перегруппировка растворимых масс рассеянных элементов. **Столь сильное различие в составе воды океана и суши в значительной мере обуславливает неодинаковую концентрацию химических элементов в живом веществе океана и суши.**

3.4. Атмосфера

Атмосфера – это газообразная воздушная оболочка, которая вращается вместе с Землей и масса которой оценивается величиной $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Большая часть этой массы находится в слое 16 км, а выше 100 км находится лишь одна миллионная часть массы атмосферного воздуха.

Ни на одной планете Солнечной системы (кроме Венеры) нет такой обширной воздушной оболочки (есть на Титане – спутнике Сатурна, но она состоит из метана).



Атмосферный воздух состоит из ограниченного числа газов. В основном, он содержит 4 компонента: O_2 , N_2 , Ar и CO_2 . Эти 4 газа составляют 99,99% сухого воздуха.

К малым составным частям атмосферы относят озон, водород и инертные газы: гелий, неон, криптон, ксенон и радон. В составе атмосферы присутствуют также твердые и жидкие аэрозоли естественного (в том числе и космического) и антропогенного происхождения, микроскопические биогенные объекты, летучие органические соединения (фитонциды, эфирные масла).

Указанный химический состав характерен как для тропосферы, так и для нижней части стратосферы. Верхняя атмосфера отличается по составу в связи с протекающими в ней фотохимическими реакциями. Например, на высотах 90-400 км в зонах полярных сияний присутствуют диссоциированные азот и кислород в виде ионов и атомов.

В составе атмосферы, в ее нижних частях, обязательно присутствует вода, которая попадает туда в результате испарения с морей и поверхности Земли. Количество водяного пара особенно велико в тропических широтах. Так как вода в атмосфере образуется за счет естественной дистилляции, состав влаги характеризуется малой минерализацией. Однако в ней все-таки имеются некоторые элементы океанов и морей. Общая минерализация вод атмосферы колеблется в широких пределах – от 0 до 500 мг/л.

По степени минерализации воды атмосферы разделяются на 4 группы:

- воды слабой минерализации (0-25 мг/л);
 - воды средней минерализации (25-50 мг/л);
 - воды повышенной минерализации (50-100 мг/л);
 - воды высокой минерализации (>100 мг/л).
-

В составе **атмосферных осадков** встречаются те же элементы, что и в природных водах на поверхности Земли: Na, Ca, Mg, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- .

Основные источники поступления ионов в атмосферу:

- привнос ионов с брызгами морской воды и при штормовой погоде (попадают Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})
- эоловый привнос сухих солей с суши (продукты выветривания осадочных пород – ионы HCO_3^- , Ca^{2+})
- продукты вулканических извержений (CO_2 , SO_3 , Cl, NH_3 и др.)
- промышленные выбросы металлургических, химических заводов, ТЭЦ и др. (CO_2 , SO_2 , SO_3 , NO_2 и др.)
- атмосферные электрические разряды (азот превращается в NO и NO_3)

**Таблица 3.6. Диапазоны измеренных концентраций
 рассеянных металлов в дождевых осадках над континентами
 (по А.Х.Остромогилюскому и др., 1981)**

Элемент	Диапазон концентраций, мкг/л	Элемент	Диапазон концентраций, мкг/л
Fe	16 - 4020	Sb	0,3 - 4,6
Ti	3 - 220	Cd	0,05 - 17,7
Zn	10 - 260	V	3,7 - 9,0
Br	0,8 - 460	Mn	1,7 - 7,7
Cu	0,5 - 82	Ni	1,0 - 7,2
Pb	0,3 - 53	Co	0,04 - 7,2
As	0,2 - 31	Hg	0,01 - 1,3
		Se	0,2 - 0,91

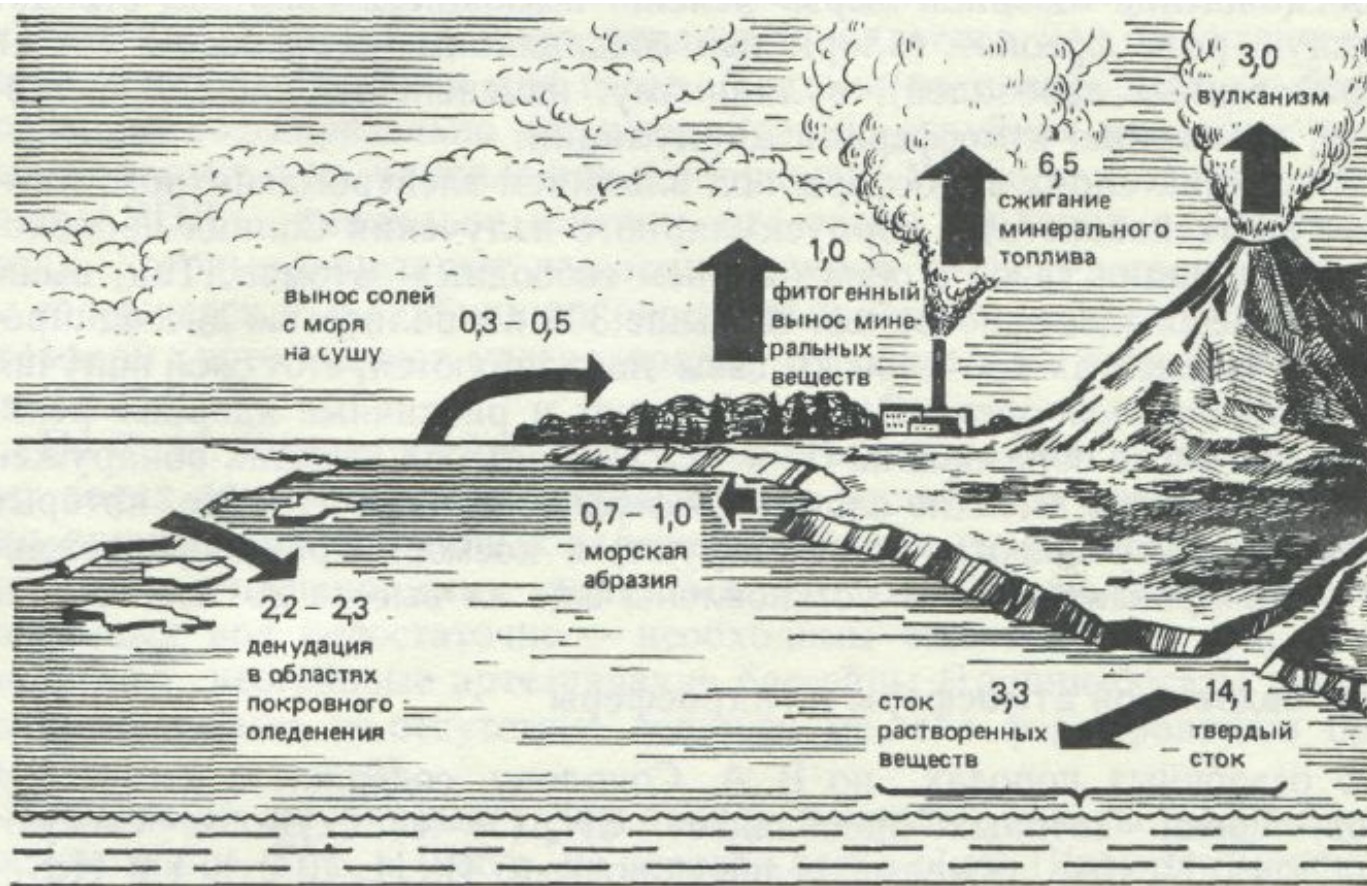


Рис. 31. Вынос минеральных веществ в атмосферу в сравнении с некоторыми другими потоками веществ (млрд. т). Растительность поставляет в атмосферу около 1 млрд. т минеральных веществ в год (по Л. Г. Бондареву)

В формировании состава приземного слоя воздуха большую роль играют **почва и растительный покров**. Микроорганизмы почвы, растения и животные выделяют в приземную и почвенную атмосферу, помимо CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 (только растения), разнообразные летучие органические соединения, среди которых установлены как метан, этилен и другие простые по составу, так и весьма сложные, вплоть до элементарноорганических соединений. Летучие органические соединения — фитонциды создают характерный аромат лесов, лугов, степей и других ландшафтов.

Американские геохимики в летучих выделениях хвойных деревьев установили 25 элементов: Li, Be, B, Na, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Mo, Ag, Pb, Bi, Cd, Sn, Sb, Ba. Определение металлов в составе органических паров атмосферы предложено использовать для поисков рудных месторождений. Таким путем были открыты руды Cu, Pb, Zn, Ag, редких металлов. Масштабы фитогенного выноса минеральных веществ того же порядка, что вулканизм и сжигание минерального топлива.

Вулканизм поставляет в атмосферу H_2O и CO_2 , а также H_2 , CO , N_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2S , HCl , $\text{B}(\text{OH})_3$, NH_3 , CH_4 и другие газы. В течение года действующие вулканы выделяют в атмосферу миллионы тонн HF и HCl . В вулканических районах идут «кислые дожди» с pH 2,4—2,5 и минерализацией до 250 мг/л. Один из самых мощных вулканов мира Этна в течение года поставляет в атмосферу (т): меди – 365, свинца – 130, цинка – 1100, кадмия – 10.

Важным источником поступления металлов в атмосферу (в том числе в парогазовой форме) являются **лесные пожары**, которые по своему планетарному значению вполне сопоставимы с такими катастрофическими событиями, как вулканические извержения, а по геохимическим последствиям даже более значительны. По имеющимся оценкам, в результате лесных пожаров в атмосферу поступает ежегодно (т): железа — 350 000, цинка — 250 000, меди — 35 000, свинца — 6700.

Важную роль в формировании химического состава атмосферы играют **атмосферные аэрозоли** — взвешенные твердые 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 (не более 1 км от поверхности) над промышленными регионами. **Геохимической сущностью аэрозолей является их способность конденсировать на своей поверхности рассеянные химические элементы, присутствующие в атмосфере в парогазовой форме.** Содержание некоторых из них намного выше, чем в почвах и приповерхностной литосфере.

Состав аэрозолей континентального и океанического происхождения существенно различается. В аэрозолях, поступивших в атмосферу с поверхности континентов, содержатся на уровне кларков литосферы такие типичные терригенные элементы, как кремний, алюминий, железо, титан, цирконий, иттрий, лантан, скандий. В океанических аэрозолях доминируют катионогенные элементы морских солей: натрий, магний, кальций, стронций. В то же время для аэрозолей характерна повышенная (относительно терригенных химических элементов) концентрация некоторых тяжелых металлов и близких им поливалентных элементов: мышьяка, сурьмы, висмута

Таблица 3.2. Коэффициент концентрации некоторых рассеянных элементов в континентальных аэрозолях (по В.В.Добровольскому, 1980)

Металлы	Значение K_a	Интенсивность обогащения
Кадмий	> 100	Очень сильная
Свинец, олово	$50 - 100$	Сильная
Цинк, медь, никель, хром	$10 - 50$	Средняя
Ванадий	$1 - 10$	Умеренная
Титан	< 1	Отрицательная

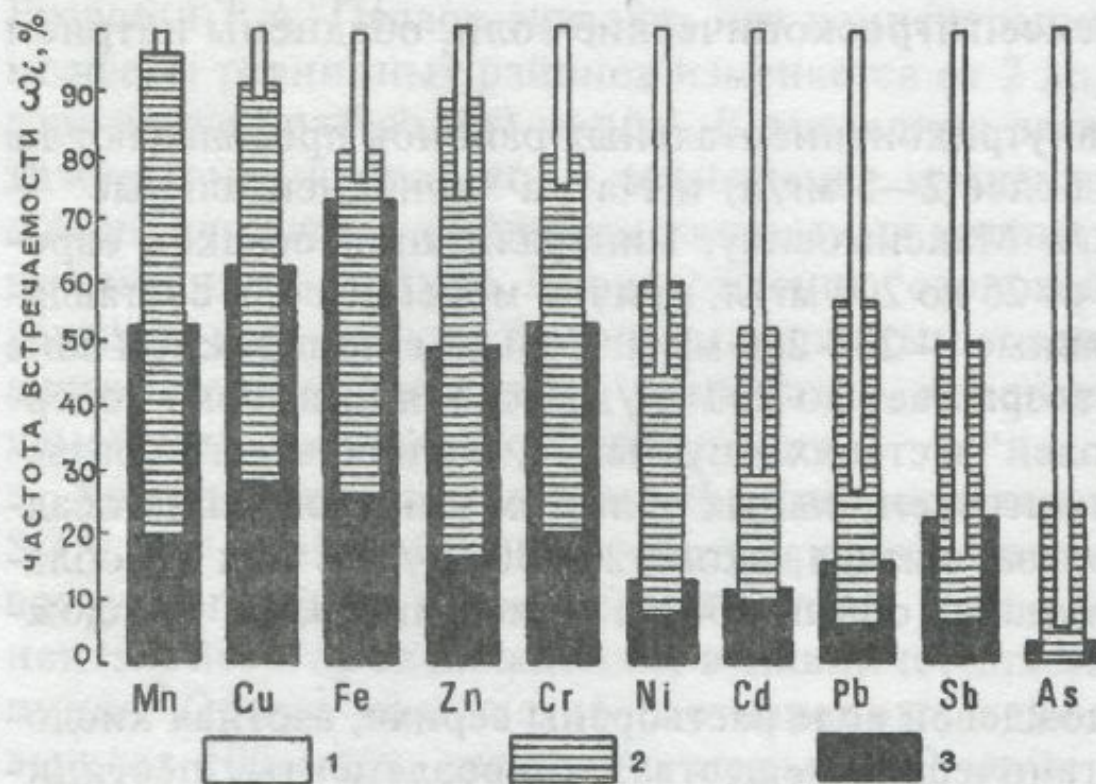


Рис. 4.2. Распределение микроэлементов во фракциях атмосферного аэрозоля (по А.З. Миклишанскому). Фракции: 1 — субмикронная (< 2 мкм); 2 — мелкодисперсная; 3 — крупнодисперсная.

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, которая представляет собой в значительной степени парогазовую, а не взвешенную форму нахождения элементов. Неравномерное распределение химических элементов по фракциям аэрозоля влияет на их растворимость, скорость вымывания из атмосферы и дальность воздушной миграции.

Таким образом следует подчеркнуть, что определенные химические элементы, в том числе многие тяжелые металлы, поступают в тропосферу в парогазовой форме, а затем сорбируются наиболее мелкими аэрозольными частицами. Сложную проблему представляет установление источников парогазового потока тяжелых металлов и других редких и рассеянных элементов.

3.5. Биосфера (химический состав и геохимическая роль живого вещества)

Суммарный эффект деятельности живого вещества за всю геологическую историю огромен, так как живые организмы определили многие геохимические особенности верхней части Земли (формирование кислородной атмосферы и др.). **Миграция химических элементов в биосфере осуществляется или при непосредственном участии живого вещества (биогенная миграция), или же она протекает в среде, геохимические особенности которой (O_2 , CO_2 , H_2S и т.д.) обусловлены живым веществом, как тем, которое в настоящее время населяет данную систему, так и тем, которое действовало в биосфере в течение геологической истории. Это положение предложено именовать *законом Вернадского***

Определение кларков живого вещества затрудняется сильным колебанием концентрации химических элементов в индивидуальных организмах. **Концентрация** **меняется в зависимости от** **систематической положения, среды обитания, стадии развития организма.** **Даже в одном организме концентрация** **одного и того же элемента в разных тканях и органах неодинакова.**

Известно, что концентрация иода в морских водорослях в несколько сотен раз больше, чем в наземных растениях. По данным А. П. Виноградова в муравьях семейства Gampronitinae концентрация марганца составляет сотые доли процента, а в муравьях семейства Ponerinae - меньше в тысячу раз. Неодинакова концентрация рассеянных элементов в одних и тех же организмах, но обитающих в разных местах. Так, по данным В. В. Ковальского в асцидиях Черного моря концентрация ванадия в 8—100 раз и свинца в 10—80 раз выше, чем в этих же животных из Охотского моря. Концентрация рассеянных элементов сильно варьирует в однотипных организмах даже в пределах одного района. Например, средняя концентрация лития в распространенных семействах травянистой растительности в бассейне реки Зеравшан (Средняя Азия) меняется в 100 раз.

Значение кларка элемента в живом веществе биосферы зависит не столько от его концентрации во всех организмах, сколько от концентрации в тех, которые составляют преобладающую часть массы живого вещества.

Благодаря усилиям широкого круга ученых разных стран установлено, что **доминирующую часть массы живого вещества Мировой суши и всей планеты образуют высшие растения. Масса живого вещества океана в несколько сотен раз меньше. Масса наземных животных составляет около 1 % от фитомассы. По этой причине состав растительности суши обуславливает состав всего живого вещества Земли.**

Таблица 2.2. Относительное содержание химических элементов в живом веществе Мировой суши, %

Химические элементы	Растения						Животные	
	Сырая масса (А.П.Ви- ноградов, 1954)	Пересчет на сухое вещество	Сухое вещество (Х.Боуэн, 1966)	Пересчет на золу	Сухое вещество (Е.А.Ро- манкевич, 1988)	Пере- счет на золу	Сухое вещество (Х.Боуэн, 1966)	Сухое вещество (Е.А.Ро- манкевич, 1988)
C	18,0	45,0	45,4	—	46,3	—	46,5	51,0
O	70,0	45,4	41,0	—	39,6	—	18,6	26,8
H	10,5	5,75	5,5	—	6,7	—	7,0	7,4
N	0,3	0,75	0,3	—	1,9	—	10,0	9,8
S	0,05	0,13	0,34	6,8	0,48	11,2	0,5	0,5
P	0,06	0,175	0,23	4,6	0,20	4,7	1,70—4,40	—
Ca	0,50	1,25	1,80	36,0	1,50	35,1	0,02—8,5	—
K	0,30	0,75	1,40	28,0	1,10	25,7	0,74	—
Mg	0,04	0,10	0,32	6,4	0,32	7,5	0,10	—
Na	0,02	0,05	0,12	2,4	0,12	2,8	0,40	—
Cl	0,02	0,05	0,20	4,0	0,20	4,7	0,28	—
Si	0,20	0,50	0,50	10,0	0,30	7,0	0,012—0,6	—
Al	0,005	0,013	0,05	1,0	0,03	0,7	0,004—0,01	—
Fe	0,1	0,025	0,014	0,4	0,02	0,5	0,016	—
Сумма	99,70	99,84	99,87	99,5	98,77	99,9	—	—

В составе живого вещества, рассчитанного разными авторами, имеется общая особенность: *сумма значений относительного содержания 14 элементов очень немного не достигает 100 %; незначительную недостающую часть образуют около 80 химических элементов, рассеянных в живом веществе; они содержатся в ничтожном количестве, измеряемом мкг/г сухого вещества.*

Таблица 2.5. Концентрация рассеянных элементов
в ежегодном приросте растительности суши

Элементы	Средняя концентрация, мкг/г		
	в золе	в сухой фитомассе	в живой фитомассе
Mn	4100	205,0	82,0
Zn	600	30,0	12,0
Sr	700	35,0	14,0
Ti	650	32,5	13,0
B	500	25,0	10,0
Ba	450	22,5	9,0
Cu	160	8,0	3,2
Zr	150	7,5	3,0
Rb	100	5,0	2,0
Br	80	4,0	1,6
F	70	3,5	1,4
Ni	40	2,0	0,8
Cr	35	1,8	0,7
V	30	1,5	0,6
Li	30	1,5	0,6
Pb	25	1,25	0,5
Co	10	0,5	0,2
La	15	0,8	0,3
Y	15	0,8	0,3
Mo	10	0,5	0,2
I	6	0,3	0,12
Sn	5	0,25	0,10
As	3	0,12	0,06
Cs	3	0,12	0,06

Ориентировочная оценка масс рассеянных элементов, находящихся в растениях Мировой суши:

<i>Группы элементов</i>	<i>Масса, млн. т</i>
I - Mn	100 <i>n</i>
II - Sr, Zn, Ti, B, Ba, Cu	10 <i>n</i>
III - Zr, Br, F, Rb, Pb, Ni, Cr, V, Li	<i>n</i>
IV - La, Y, Co, Mo, I, Sn, As, Be	0,1 <i>n</i>
V - Se, Ga, Ag, U, Hg, Sb, Cd	0,01 <i>n</i>

В растениях океана по сравнению с растительностью суши значительно выше концентрация почти всех главных элементов, особенно натрия, магния, хлора и серы.

Еще сильнее выражено различие между ними по содержанию рассеянных элементов. Так, в фотосинтезирующих организмах океана в сотни раз выше концентрация иода и брома, в десятки раз выше концентрация некоторых тяжелых металлов (кадмия, цинка, ртути, свинца, ванадия и др.), а также близких им поливалентных элементов (хрома).

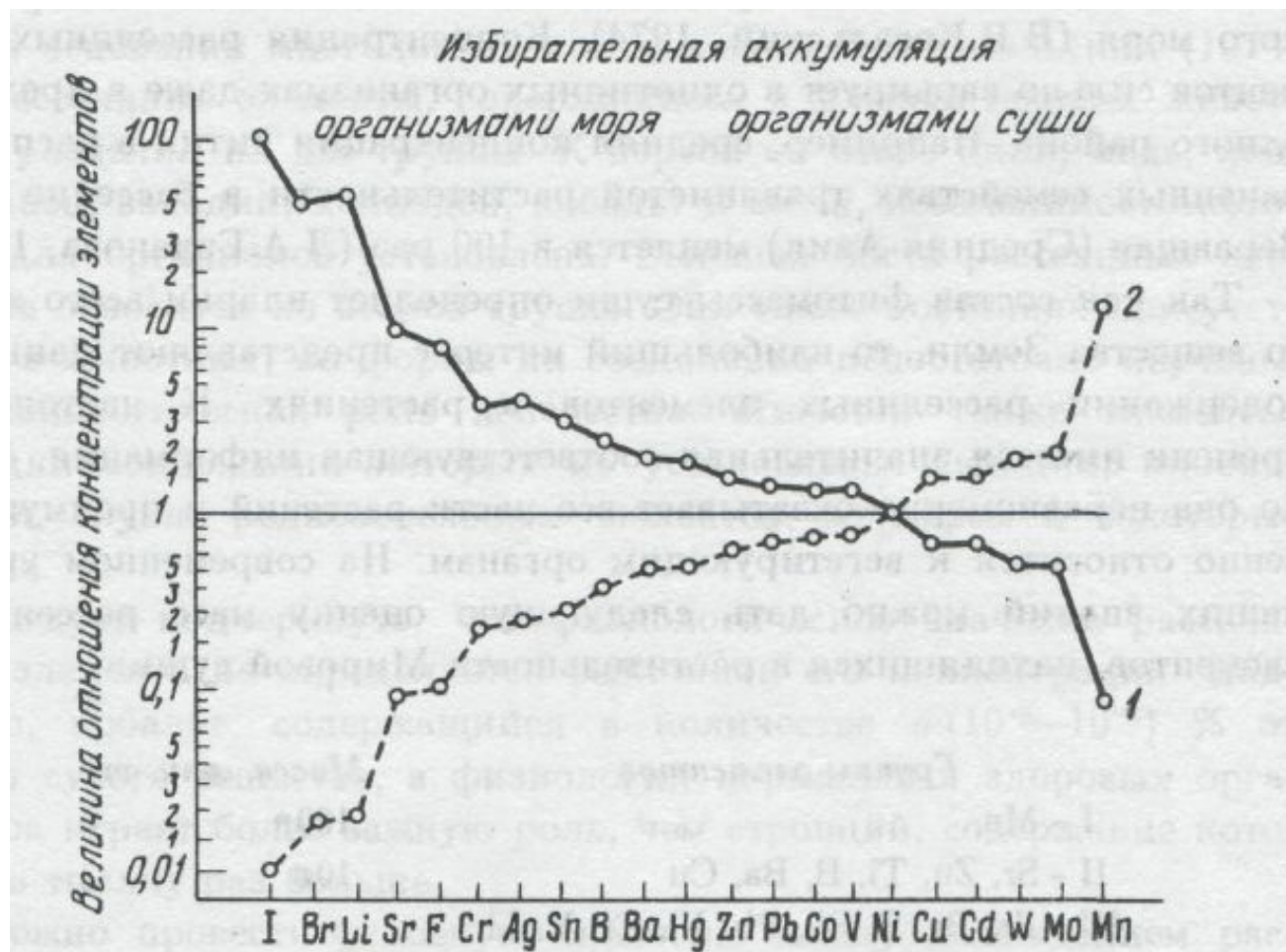


Рис. 2.1. Соотношение концентраций (средних) рассеянных элементов в растениях океана и суши:

1 — $\frac{\text{концентрация в растениях океана}}{\text{концентрация в растениях суши}}$; 2 — $\frac{\text{концентрация в растениях суши}}{\text{концентрация в растениях океана}}$

Живому веществу свойственна **концентрационная** функция, связанная с извлечением и накоплением живыми организмами из окружающей среды химических элементов. Живые организмы предпочитают накапливать атомы легких элементов, поэтому концентрация их в теле организмов в сотни и тысячи раз выше, чем во внешней среде. Именно с проявлением концентрационной функции в значительной мере связана **неоднородность химического состава биосферы.**

Живым организмам свойственно избирательное накопление химических элементов.

Так, некоторые наземные цветковые растения могут концентрировать Li, Be, В. Микрофлора некоторых рудных месторождений обогащается Cu, Zn, Pb. Бром и йод накапливаются в некоторых морских водорослях, а также некоторых губках. Растительность, произрастающая на почвах и породах, обогащенных растворимыми соединениями металлов, накапливает их в повышенном против нормального содержания количестве. На этом основан биогеохимический метод поисков ряда металлических месторождений.

**Соотношение элементов в воде и некоторых морских организмах
(по А. П. Виноградову)**

Элемент	Океаническая вода	Копеподы	Рыбы	Моллюски
Cl	180	1,2	—	1,0
Na	100	1,0	1,0	1,0
Mg	12,1	0,46	3,0	1,0
S	8,4	3,1	31	0,85
Ca	3,8	1,9	13,7	69
K	3,6	15	109	5,5
Br	0,6	—	—	3
C	0,26	430	15 000	1 850
Sr	0,12	—	—	92
Si	0,001	13 000	—	—
F	0,01	—	—	6 900
N	0,001	28 000	1 276 000	10 700
P	0,0001	24 100	2 560 000	60 000
I	0,0005	80	—	—
Fe	0,0001	6 000	6 000	1 000
Mn	0,0001	—	8	—
Cu	0,0001	—	80	4 300

В компонентах окружающей среды химические элементы присутствуют в разных формах – подвижной и связанной. **В большинстве случаев недостает именно подвижных форм, в то время как общее (валовое) содержание элемента может быть достаточно велико.** Химические элементы, добавление подвижных (растворимых) форм которых в среду увеличивает продукцию живого вещества, называются *дефицитными*. К ним в разных условиях относятся O, N, P, K, F, B, J, Cu и другие элементы. Элементы, удаление которых из среды увеличивает продукцию живого вещества, называются *избыточными*. К ним местами относятся Cl, S, Na, Si, Ni, Fe, F и др. Один и тот же элемент может быть дефицитным в одной системе и избыточным в другой.

Резкий дефицит или избыток элементов в среде приводит к заболеваниям животных, растений, а иногда и человека. Такие болезни А. П. Виноградов назвал *биогеохимическими эндемиями*, а районы их распространения — *биогеохимическими провинциями*. На территории нашей страны изучены биогеохимические провинции с дефицитом J в почвах и кормах, дефицитом и избытком F в питьевой воде, избытком B в кормах, избытком и дефицитом Si, дефицитом Co в почвах и т. д. Учение о биогеохимических провинциях нашло практическое применение в медицине и сельском хозяйстве. Развивая это учение, В. В. Ковальский сформулировал понятие о *геохимической экологии* — разделе биогеохимии и экологии. Ее задача состоит в изучении взаимодействия организмов и их сообществ с геохимической средой, а также организмов между собой.

Из 92 химических элементов, встречающихся в природе, 81 обнаружен в организме человека. Из них **12 элементов называют структурными**, так как именно они в основном (на 99%) формируют элементный состав человеческого организма. Это углерод C, кислород O, водород H, азот N, кальций Ca, магний Mg, натрий Na, калий K, сера S, фосфор P, фтор F, хлор Cl.

Бор	0.000069	0.000018	B	5	0.0000030	2×10^{20}
Селен	0.000019	0.000015	Se	34	0.000000045	3×10^{18}
Никель	0.000014	0.000015	Ni	28	0.0000015	1×10^{20}
Хром	0.0000024	0.000014	Cr	24	0.000000089	6×10^{18}
Марганец	0.000017	0.000012	Mn	25	0.0000015	1×10^{20}
Мышьяк	0.000026	0.000007	As	33	0.000000089	6×10^{18}
Литий	0.0000031	0.000007	Li	3	0.0000015	1×10^{20}
Ртуть	0.000019	0.000006	Hg	80	0.000000089	6×10^{18}
Цезий	0.0000021	0.000006	Cs	55	0.00000010	7×10^{18}
Молибден	0.000013	0.000005	Mo	42	0.000000045	3×10^{18}
Германий		0.000005	Ge	32		
Кобальт	0.0000021	0.000003	Co	27	0.00000030	2×10^{19}
Сурьма	0.000011	0.000002	Sb	51		
Серебро	0.000001	0.000002	Ag	47		
Ниобий	0.00016	0.0000015	Nb	41		
Цирконий	0.0006	0.000001	Zr	40	0.00000030	2×10^{19}
Лантан		0.0000008	La	57		
Теллур	0.000012	0.0000007	Te	52		
Галлий		0.0000007	Ga	31		
Иттрий		0.0000006	Y	39		
Висмут		0.0000005	Bi	83		
Таллий		0.0000005	Tl	81		
Индий		0.0000004	In	49		
Золото	0.000014	0.0000002	Au	79	0.00000030	2×10^{19}
Скандий		0.0000002	Sc	21		
Тантал		0.0000002	Ta	73		
Ванадий	0.000026	0.00000011	V	23	0.000000012	8×10^{17}
Торий		0.0000001	Th	90		
Уран	0.00000013	0.0000001	U	92	0.0000000030	2×10^{17}
Самарий		0.000000050	Sm	62		
Вольфрам		0.000000020	W	74		
Бериллий	0.000000005	0.000000036	Be	4	0.000000045	3×10^{18}
Радий	0.000000000000000001		Ra	88	0.000000000000000001%	8×10^{10}

Содержание неорганических элементов в организме человека

	Элементы	Концентрация в среднем, % от массы тела
Макроэлементы	Ca P, K, Na, S, Cl Mg	1-9 0,1-0,9 0,01-0,09
Микроэлементы (МЭ)	Fe, Zn, F, Sr, Mo, Cu Br, Si, Cs, I, Mn, Al, Pb Cd, B, Rb	0,001-0,009 0,0001-0,0009 0,00001-0,00009
Ультрамикроэлементы	Se, Co, V, Cr, As, Ni, Li, Ba, Ti, Ag, Sn, Be, Ga, Ge, Hg, Sc, Zr, Bi, Sb, U, Th, Rh	0,000001-0,000009

Элементы распространены в
органах, тканях и клетках человека
неравномерно.

Значение коэффициента концентрации в органах и тканях человека

	ОТЧ	Кк		ОТЧ	Кк
Li	пищевод	2,6	Ag	аорта	10,7
Be	селезенка	4,3	Cd	почки	22,5
B	головной мозг	2,1	Sn	скелетная мускулатура	1,5
Na	селезенка	2,8	Sb	легкие	4,7
Al	bronхи	3,4	Cs	селезенка	4,3
P	щитовидная железа	6,5	Ba	трахея	4,8
S	трахея	22,0	La	легкие	9,2
Ca	трахея	6,0	Ce	легкие	10,5
Sc	bronхи	5,9	Pr	легкие	6,2
Ti	селезенка	4,6	Nd	легкие	4,6
V	пищевод	6,9	Sm	bronхи	4,9
Cr	поджелудочная железа	27,9	Eu	трахея	3,7
Mn	селезенка	4,1	Gd	bronхи	4,2
Fe	селезенка	21,5	Tb	bronхи	5,2
Co	трахея	9,5	Dy	bronхи	4,7
Ni	сердце	3,3	Ho	bronхи	5,2
Cu	щитовидная железа	4,6	Er	двенадцатиперстная кишка	3,0
Zn	кожа	2,1	Tm	bronхи	5,3
Ga	селезенка	6,2	Yb	bronхи	3,7
Ge	селезенка	5,5	Lu	bronхи	4,3
Se	легкие	1,9	Hf	трахея	1,7
Br	аорта	7,2	W	трахея	1,4
Rb	селезенка	3,0	Au	bronхи	48,7
Sr	трахея	6,2	Hg	матка	4,3
Y	bronхи	4,3	Pb	трахея	5,7
Zr	головной мозг	2,0	Bi	трахея	5,7
Nb	селезенка	1,8	Th	жировая ткань	1,5
Mo	печень	12,9	U	трахея	3,8

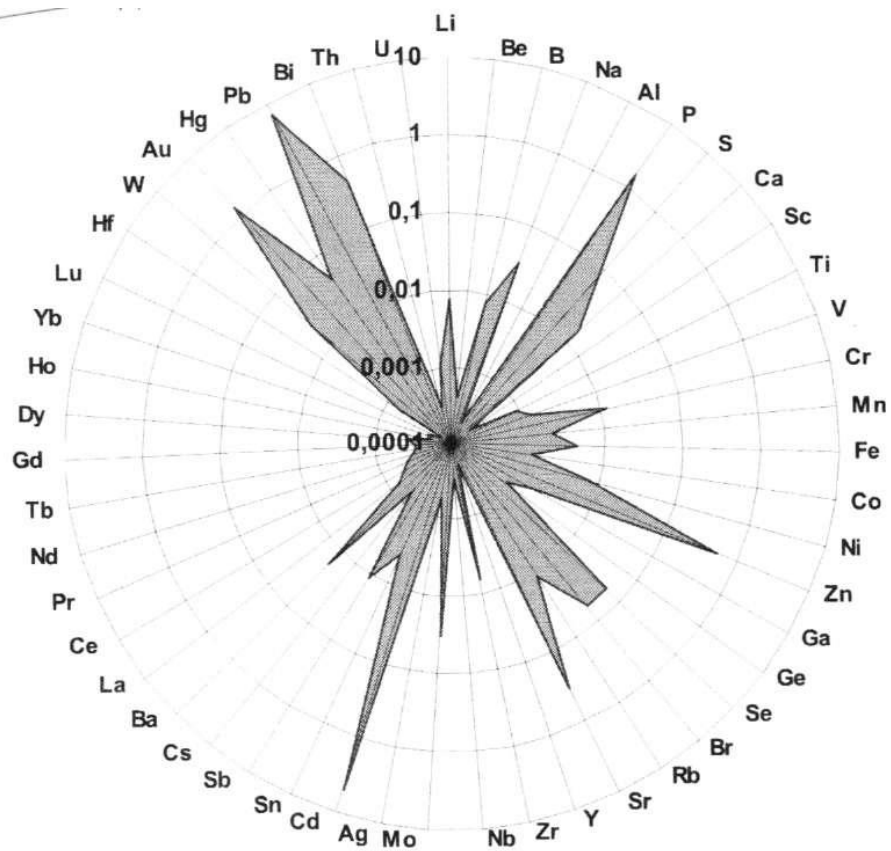


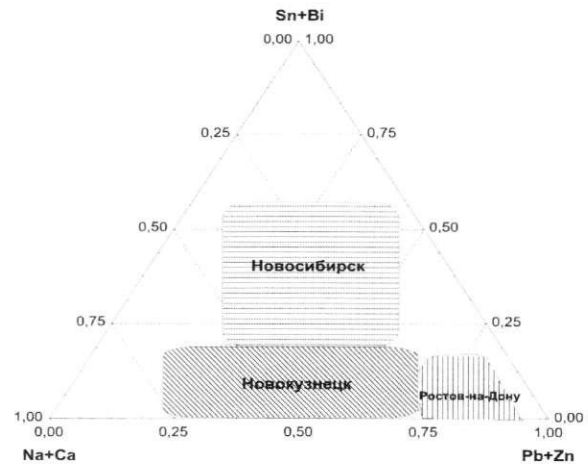
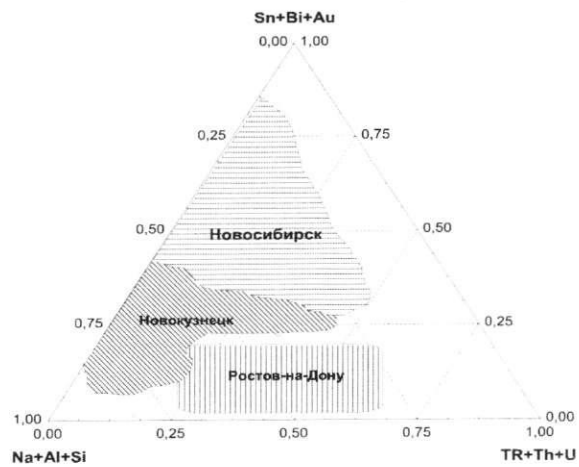
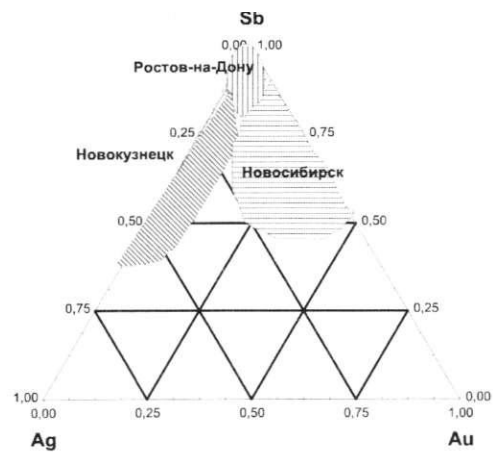
Рис. 2. Коэффициент накопления элементов в ОТЧ (сырая масса), относительно геохимического кларка ноосферы (биосферы)

Геохимические особенности органов и тканей человека и зольного остатка организма человека, отражают ландшафтно-геохимические и эколого-геохимические особенности регионов их проживания. Специфическими элементами зольного остатка организма человека для жителей некоторых городов России являются:

г. Новосибирск - Au, Sn, Sb, Bi, Ti, V;

г. Новокузнецк - Na, Al, P, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Ba, Cu, Ga, As, Nb, Y, Zr, Ce, Sm, Br, Se;

г. Ростов-на-Дону - Zn, Cd, Pb, La, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U.



Тема 4. Миграция химических элементов в окружающей среде (геохимическая миграция)

Под термином **«геохимическая миграция»**

А. Е. Ферсман подразумевал комплекс процессов, определяющих перемещение химических элементов в земной коре и ведущих обычно к их рассеянию или концентрации.

4.1. Водная миграция

Мощный геохимический поток, играющий важную роль в общепланетарном массообмене между Мировой сушей и океаном, создают **речные воды**. По данным М.И.Львовича ежегодный сток воды с суши равен примерно 44230 км^3 . Следовательно, меньше чем за 35 тыс. лет в океан поступит столько воды, сколько в нем имеется в настоящее время. Динамическое постоянство объема океана поддерживается испарением и переносом через атмосферу в парообразном состоянии $44 \cdot 10^3 \text{ км}^3/\text{год}$ воды, выпадающей на сушу в виде атмосферных осадков.

**Таблица 4.3. Содержание растворимых форм химических элементов
в речных водах и интенсивность их вовлечения в водную миграцию**

Элементы и ионы	Средняя концентрация		Глобальный вынос с реч- ным стоком, тыс. т/год	Кoeffи- циент водной миграции
	в воде, мкг/л	в сумме солей, %		
Cl	6400	5,33	262 400	313,0
SO ₄ ²⁻	12 000	10,00	492 000	—
S	3960	3,30	162 360	82,5
C _{орг}	6900	5,75	283 000	—
HCO ₃	58 500	48,75	2 398 500	—
C _{карб}	11 508	9,58	471 828	—
Ca	13 000	10,80	533 000	4,6
Mg	3300	2,75	135 300	2,3
Na	4500	3,75	184 500	1,7
K	1500	1,25	61 500	0,5
NO ₃ ⁻	1000	0,83	41 000	—
N	225	0,19	9 225	—
SiO ₂	131 00	10,9	537 100	—
Si	5700	4,75	233 700	0,15
Fe	670	0,558	27 470	0,15
Al	75	625 · 10 ⁻⁴	3075	0,01
Sr	80	667,0 · 10 ⁻⁴	3280	2,90
P	20	11,7 · 10 ⁻⁴	820	0,21
F	40	333 · 10 ⁻⁴	1640	0,46
Ba	25	208,0 · 10 ⁻⁴	1025	0,31
Br	20	167,0 · 10 ⁻⁴	820	76,0
Zn	20	167,0 · 10 ⁻⁴	820	3,27
B	18	150,0 · 10 ⁻⁴	738	15,0
Mn	10	83,0 · 10 ⁻⁴	410	0,12
Cu	7	58,0 · 10 ⁻⁴	287	2,64
Ti	4	33,0 · 10 ⁻⁴	164	0,01

Продолжение табл. 4.3

Элементы и ионы	Средняя концентрация		Глобальный вынос с реч- ным стоком, тыс. т/год	Коэффи- циент водной миграции
	в воде, мкг/л	в сумме солей, %		
I	3	$25,0 \cdot 10^{-4}$	123	50,0
Zr	2,5	$21,0 \cdot 10^{-4}$	103	0,12
As	2	$17,0 \cdot 10^{-4}$	82	8,95
Ni	2,5	$21,0 \cdot 10^{-4}$	123	0,81
Li	2,2	$18,0 \cdot 10^{-4}$	90	0,08
Rb	1,8	$15,0 \cdot 10^{-4}$	74	0,08
V	1,0	$8,3 \cdot 10^{-4}$	41	0,11
Cr	1,0	$8,3 \cdot 10^{-4}$	41	0,24
Mo	0,9	$7,5 \cdot 10^{-4}$	37	5,77
Pb	1	$8,3 \cdot 10^{-4}$	41	0,52
Sb	0,9	$7,5 \cdot 10^{-4}$	37	37,5
Sn	0,5	$4,2 \cdot 10^{-4}$	21	1,56
U	0,3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	12	0,96
Co	0,25	$2,1 \cdot 10^{-4}$	10	0,29
Ag	0,2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	8,2	35,42
Cd	0,2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	8,2	10,63
Ga	0,09	$0,75 \cdot 10^{-4}$	3,7	0,04
Hg	0,07	$0,58 \cdot 10^{-4}$	2,9	17,58
Th	0,05	$0,42 \cdot 10^{-4}$	2,1	0,03
Sc	0,02	$0,17 \cdot 10^{-4}$	0,8	0,02

Хотя общая минерализация пресных речных вод значительно меньше соленых морских, глобальный вынос химических элементов в растворенном состоянии весьма значителен. Для фтора, стронция, железа, алюминия он равен миллионам тонн, для кальция, натрия, магния, сульфатной серы, хлора, кремния — сотням миллионов тонн, для калия — десяткам миллионов тонн, для брома, иода, бора, а также цинка, марганца и меди — сотням тысяч тонн в год. Большая часть рассеянных элементов удаляется с суши в количестве десятков тысяч тонн в год. Лишь отдельные элементы выносятся в меньшем количестве.

**Таблица 4.4. Вынос химических элементов, содержащихся
во взвешенном веществе воды рек**

Элементы	Концентрация, мкг/л (В.В.Гордеев, 1983)	Годовой вынос взвешенных форм элементов, 10^3 т/год	Сумма растворенных и взвешенных форм, 10^3 т/год	Количество взвешенных форм от суммарного выноса, %
Si	117 000	4 797 000	5 030 700	95,4
Al	38 200	1 566 200	1 569 275	99,8
Fe	23 500	963 000	990 970	97,2
Ca	11 500	471 500	1 004 500	46,9
K	6 900	282 900	344 400	82,1
Mg	5 750	235 750	371 050	63,5
Na	4 600	188 600	373 100	50,4
Ti	1 840	75 440	75 604	92,8
P	510	20 910	21 730	96,2
Mn	500	20 500	20 910	98,0
Ba	280	11 480	12 505	91,8
Zn	143	5 863	6 683	87,7
Zr	92	3 772	3 875	97,3
Sr	69	2 829	6 109	46,3
Pb	69	2 829	2 870	98,6
Rb	55	2 255	2 329	96,8
Cr	60	2 460	2 501	98,4
Ni	38,6	1 583	1 705	92,8
Cu	37	1 517	1 825	83,1

Продолжение табл. 4.4

Элементы	Концентрация, мкг/л (В.В.Годе- ев, 1983)	Годовой вынос взве- шенных форм эле- ментов, 10^3 т/год	Сумма раство- ренных и взве- шенных форм, 10^3 т/год	Количество взвешен- ных форм от суммарно- го выноса, %
B	32	1 312	2 050	64,0
Li	14	574	664	86,4
Sc	9,2	377	380	99,2
Co	8,3	340	350	97,1
Ga	8,3	340	344	98,8
Th	4,6	187	189	99,6
As	2,3	94,3	176	53,4
Mo	1,4	57,4	94,0	60,6
Sb	0,9	36,9	74,0	50,0
Ag	0,6	24,6	32,8	75,0
Cd	0,32	13,1	21,9	59,8
U	0,14	57,4	17,7	32,2

Водная миграция масс нерастворимых форм тяжелых металлов

Металлы	Суммарный годовой массопоток металла	Масса нерастворимы х форм в годовом массопотоке	Доля нерастворим ых форм в годовом массопотоке, %
1*10 ⁶ т/год			
Fe	990	963	97,3
Ti	75,6	75,4	99,7
Mn	20,9	20,5	98,1
Zn	6,68	5,86	87,7
V	3,53	3,48	98,6
Cr	2,50	2,46	98,4
Pb	2,87	2,83	98,6
Cu	1,88	1,52	83,1
Ni	1,70	1,38	81,2
Co	0,35	0,34	97,1
Ga	0,344	0,34	98,8
Cd	0,022	0,013	59,1

С суммарным речным стоком в океан поступают огромные массы химических элементов, в том числе тяжелых металлов. С речным стоком ежегодно выносятся в составе взвесей и растворенных форм соответственно (млн.т): железа - 963 и 27; марганца - 20,5 и 0,41; цинка - 5,86 и 0,82; меди - 1,51 и 0,28; свинца — 2,8 и 0,04; никеля — 1,58 и 0,12; кобальта — 0,34 и 0,01. Согласно данным А.П.Лисицина, из этого количества более 92% выпадает в краевых морях и особенно на участках устьев рек, лишь 7- 8% достигает глубоководных областей океана.

Таким образом, периферийная зона Мирового океана служит глобальной геохимической ловушкой, задерживающей большую часть вещества, сносимого с континентов.

Факторы водной геохимической миграции

Миграция химических элементов в водах ландшафтов осуществляется под влиянием внутренних и внешних факторов. **Внутренние факторы** обусловлены физическими и химическими свойствами (константами) элементов и их ионов. **Внешние факторы** определяются параметрами среды, в которой происходит миграция.

Внутренние факторы водной миграции – гравитационные свойства атомов и ионов, валентность, ионные радиусы и др.

Внешние факторы водной миграции – pH и Eh вод, поверхностные силы природных коллоидных систем, жизнедеятельность организмов, температура и давление.

Гравитационные свойства атомов и ионов, определяющие особенности их миграции в гравитационном поле Земли, играют ведущую роль в процессе формирования оболочек земного шара, в то время как в ландшафтах значение этого фактора в геохимической миграции ограничено. Наиболее ярко он проявляется в формировании россыпей, т.е. скоплений в определенных участках речных или морских отложений тяжелых и механически прочных минералов (золота, алмаза, касситерита, циркона, вольфрамит и др.).

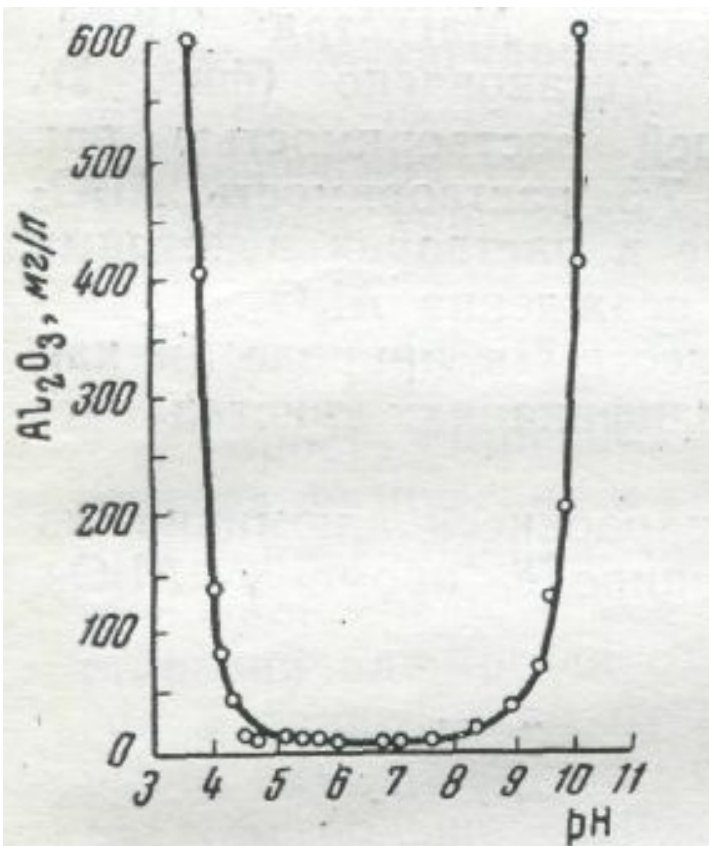
От **валентности** зависит поведение ионов в водных растворах. Для многих металлов чем больше валентность, тем менее растворимые соединения они образуют, тем, следовательно, ниже их миграционная способность. Поэтому одновалентные щелочные металлы образуют, как правило, легко растворимые соединения (NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4), двухвалентные щелочноземельные - менее растворимые соединения (CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3). Соединения трехвалентных металлов, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} , еще менее растворимы. Однако, существуют и исключения из этого правила. Так, к примеру, MgSO_4 - хорошо растворимая соль, а AgCl растворяется плохо. Разновалентные ионы одного и того же элемента характеризуются различной подвижностью в водной среде.

Что касается **ионных радиусов**, то как отмечал А.Е.Ферсман, атомы и ионы, обладающие слишком большими (более $1,60\text{\AA}$ – Cs, S, Cl, Br, J) или слишком малыми (менее $0,40\text{\AA}$ - C, B, N, Be, Se, P), обладают и повышенной способностью к миграции и перераспределению.

По величине pH природные воды можно разделить на четыре группы:

- *сильнокислые воды с $pH < 3$* ; их кислотность обусловлена наличием свободной серной, реже соляной кислоты. С такой реакцией воды характерны для некоторых вулканических озер, а также для ландшафтов зоны окисления сульфидных рудных месторождений;
- *кислые и слабокислые воды с pH 3-6,5*. Кислотность в основном связана с присутствием CO_2 и органических кислот. Такие воды свойственны ландшафтам влажных тропиков и субтропиков, таежным и тундровым ландшафтам;
- *нейтральные и слабощелочные воды с pH 6,5-8,5*, обусловленным наличием бикарбоната кальция $[Ca(HCO_3)_2]$. Такие воды часто встречаются в степных и пустынных ландшафтах;
- *сильнощелочные воды с $pH > 9$* . Щелочность их в большинстве случаев обусловлена присутствием соды ($NaHCO_3$, Na_2CO_3). Воды с такой реакцией встречаются в содовых озерах и в ландшафтах солонцов

Многие химические элементы подвижны в широком диапазоне pH и могут интенсивно мигрировать как в кислой, так и в щелочной среде (Na, K, Cs, Li, Rb, F, Cl, Br, I и др.). Катионы большинства металлов (Co^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Th^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sb^{3+} , Sc^{3+} и др.) способны мигрировать только в весьма кислых водах, не свойственных природным ландшафтам и легко осаждаются при повышении их щелочности. Поэтому в обычных незагрязненных природных водах, имеющих нейтральную реакцию, содержания этих элементов ничтожны. В щелочной среде, наоборот, мигрируют анионогенные элементы (Mo, V, Si, Ge, Se и др.). Кроме того, многие катионогенные элементы (Al, Ti, Zr и др.) обладают амфотерными свойствами, т.е. мигрируют в виде катионов в кислой среде, в нейтральной или близкой к ней обстановке осаждаются в виде собственных гидроокисей, а в щелочной - могут снова перейти в растворимое состояние с образованием комплексных анионов.



Фиг. 1. Зависимость растворимости Al_2O_3 от величины pH среды (по Магистаду)

Al^{3+} (pH<4), $(\text{AlO}_4)^{5-}$ (pH>9,5)

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) также во многом определяет геохимические особенности природных вод и ландшафтов в целом. **Окислительные условия** связаны с присутствием в водах свободного кислорода атмосферы. Кроме него, окислителями могут быть элементы, находящиеся в высоких степенях окисления, такие как Fe^{3+} , Mn^{4+} , S^{6+} , Cu^{2+} и другие химические элементы, способные принимать электроны, а также азотная кислота и ее соли, концентрированная серная кислота, хлорная и бромная вода. Главный критерий окислительной обстановки - присутствие свободного кислорода в водах. Если он отсутствует, то показателем окислительных обстановок является трехвалентное железо, соединения которого легко узнаются по характерной желтой, красной, бурой и красно-бурой

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) оказывает существенное влияние на миграционную способность элементов, на их рассеяние и концентрацию. Такие элементы, как Cr, V, S, Se в высоких степенях окисления образуют растворимые соединения - хроматы, ванадаты, сульфаты, селенаты. Поэтому в ландшафтах, где господствует окислительная среда, эти элементы могут обладать высокой миграционной способностью. Железо и марганец в окислительной обстановке, напротив, образуют трудно растворимые соединения Fe^{3+} , Mn^{4+} , что и объясняет их низкую миграционную способность в кислородных водах.

В восстановительной обстановке кислород отсутствует, а роль восстановителей играют различные химические элементы, атомы и ионы которых способны отдавать электроны: Fe, Mn, двухвалентная (отрицательная) сера, водород. Важнейшими агентами восстановительных реакций в природных водах являются микроорганизмы (анаэробные бактерии) окисляющие органическое вещество за счет кислорода минеральных соединений – SO_4^{2-} , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NO_2^{3-} и др. При этом Eh понижается, нередко выделяется H_2 , Элементы переходят в состояние низшей валентности: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ и т.д.

Восстановительная обстановка в ландшафте может быть *сероводородной* и *глеевой* (при отсутствии H_2S). Сероводородные условия создаются в водах, богатых SO_4^{2-} , где микробиологическое окисление органических веществ осуществляется частично за счет восстановления сульфатов. При этом в водах появляется H_2S , который легко узнается по запаху. Процессы сульфатредукции протекают преимущественно в условиях щелочной среды ($\text{pH} > 7$). Поэтому восстановительная сероводородная обстановка характерна для солончаков, илов соленых озер, степей и пустынь. Следует отметить, что для образования сероводорода необходимо органическое вещество, поэтому сульфатные воды в породах, не содержащих органическое вещество, будут лишены H_2S .

Присутствие в водах сероводорода приводит к осаждению металлов, имеющих сродство с серой и образующих нерастворимые сульфиды. Это в основном железо, свинец, цинк, медь, серебро. Таким образом, воды ландшафтов с сероводородной восстановительной обстановкой характеризуются очень низким содержанием многих тяжелых металлов, вследствие образования этими металлами трудно растворимых сульфидов.

Оглеением называют восстановительные процессы, протекающие без участия сероводорода и приводящие к образованию пород, илов, почв сизой, зеленой, голубоватой и пятнистой (охристо-сизой) окрасок, свойственных соединениям двухвалентного железа. Именно такие окраски характеризуют восстановительную глеевую обстановку. Свободный кислород и другие сильные окислители здесь либо отсутствуют, либо встречаются в очень незначительных количествах. Из газовых компонентов в водах преобладают CO_2 и CH_4 . Воды восстановительной глеевой обстановки содержат мало анионов SO_4^{2-} , поэтому сероводород либо не образуется вовсе, либо присутствует в очень малых количествах. Глеевый тип восстановительной обстановки особенно характерен для болот влажнотропической, тундровой, таежной и песостепной зон.

Для восстановительных глеевых вод характерно повышенное содержание двухвалентного железа, марганца, метана, гумусовых веществ, фосфора, меди, цинка. Миграция урана и молибдена возможна только в слабоглеевых водах (при сравнительно высоком Eh), в которых они находятся в высоких степенях окисления (U^{6+} , Mo^{6+}). При более низких значениях Eh (среднеглеевые воды) уран переходит в четырехвалентное состояние и образует нерастворимые соединения (урановые черни, смолки, коффинит).

Поверхностные силы природных коллоидных систем играют не менее существенную роль в процессе миграции элементов в водной среде. Они растут с ростом удельной поверхности, поэтому велики у тонкодисперсных систем, особенно у коллоидов, обладающих высокой сорбционной способностью.

Коллоидная форма миграции и явления сорбции играют важную, а иногда и определяющую роль в миграции и концентрации железа, алюминия, марганца, а также многих микроэлементов в поверхностных водах. Причем особое значение она имеет в условиях влажного климата, где слабокислые воды особенно богаты органическими и неорганическими коллоидами (тонкодисперсные взвеси глинистых минералов, гумусовые органические коллоиды, гидроокислы железа, алюминия, марганца, кремния и др.), которые являются сорбентами - носителями микроэлементов. Более того, можно утверждать, что **в водах зоны гипергенеза, где концентрация микроэлементов очень низкая, не достигающая значений, необходимых для выпадения соединений этих элементов из раствора, сорбционное соосаждение (т.е. выпадение в осадок вместе с сорбентом - носителем) является основной причиной прекращения их миграции.**

Процессам сорбции свойственна **селективность**, которая проявляется в том, что определенными коллоидами поглощаются вполне определенные ионы и молекулы. При этом состав сорбируемых веществ в значительной степени зависит от заряда коллоидных частиц. Положительно заряженными коллоидами являются гидроокислы Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др., отрицательно заряженными - частицы кремнезема, глинистые минералы, большинство сульфидов, гидроокислов V^{5+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , а также гумусовые органические коллоиды. При благоприятных условиях коллоиды Mn^{4+} способны сорбировать вплоть до промышленных концентраций Ni, Co, K, Ba, Cu, Zn, Hg, Au, W; коллоиды гидроокислов Fe^{3+} - As, V, P, Sb, Se; гель кремнезема сорбирует радиоактивные элементы, доломита - РЬ, Zn.

Жизнедеятельность организмов как фактор геохимической миграции проявляется практически целиком в зоне гипергенеза. Выделяемые корнями растений органические кислоты способны разрушать кристаллические решетки многих минералов, способствуя переходу слагающих их элементов в растворы. Цирконий, титан, иттрий и некоторые другие малоподвижные элементы могут мигрировать в виде органических комплексных соединений. Поэтому в таежно-болотных, тундровых и других районах, воды которых богаты органическими кислотами, интенсивность их миграции увеличивается. Кроме того, обитающие в водоемах микроорганизмы извлекают из воды различные химические элементы (N, P, Ca, C, K, микроэлементы) в процессе жизнедеятельности, прекращая их миграцию. Это извлечение протекает избирательно и иногда в значительных количествах.

Температура и давление.

Роль сложных комплексных соединений.

Природные водные растворы это не чистая фаза H_2O , а сложные системы, содержащие кроме молекул воды и растворяющегося вещества много других компонентов. Многие из них способны образовывать с металлами сложные комплексные соединения общей формулы $[\text{ЭL}_n]^{m-}$, где Э — ион комплексообразователь; L — лиганды, его окружающие.

Среди природных лигандов прежде всего заслуживают внимания ионы Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и HCO_3^- , сложные органические кислоты (гуминовые и фульвокислоты). Так, **уранил-ион** в карбонатных растворах образует комплексные ионы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. В результате ион UO_2^{2+} , чрезвычайно легко восстанавливаемый даже слабыми восстановителями до U^{4+} , оказывается весьма устойчивым мигрантом в природных водах.

Ион UO_2^{2+} образует прочные комплексные ионы с целым рядом органических лигандов, обычно присутствующих в природных растворах. В результате поведение урана, заключенного в комплексные ионы, становится принципиально отличным от геохимии иона уранила.

Олово и молибден образуют комплексные ионы с ионами фтора, хлора и гидроксидов, а **свинец** в условиях избытка гидросульфидных ионов не только не выпадает в виде сульфидов PbS , но наоборот, активно мигрирует в составе комплексных гидросульфидных ионов $Pb(HS)_2^0$ и $Pb(HS)_3^-$.

Поведение комплексных новообразований существенно отличается от поведения простых ионов.

Геохимические показатели водной миграции

Коэффициент водной миграции А.И. Перельмана:

$$K_x = (m_x \cdot 100) / (a \cdot n_x),$$

где m_x – содержание химического элемента в водах, г/л; n_x – его содержание в горных породах, дренируемых этими водами, вес %; a – сумма минеральных веществ, растворенных в воде, г/л.

Градация химических элементов по интенсивности их водной миграции:

I – очень подвижные мигранты (Cl, Br, B, I и др.) – $K_x - n \cdot 10 - n \cdot 100$;

II – легкоподвижные мигранты (Ca, Na, Mg, Sr и др.) – $K_x - n$;

III – подвижные мигранты (K, P, Pb, Li и др.) – $K_x - 0, n$;

IV – слабоподвижные и инертные мигранты (Al, Ti, Zr, Sn, Pt и др.) – $K_x - 0, 0n$ и менее.

Количественно степень изменения миграционной способности химических элементов при переходе из одного ландшафта в другой выражается при помощи **коэффициента контрастности** - **C**, также предложенного А.И. Перельманом.

Этот коэффициент показывает во сколько раз увеличивается (или снижается) подвижность элемента при переходе от одного ландшафта к другому в условиях смены геохимической обстановки:

$$C_x = K_x \text{ в ландшафте II} / K_x \text{ в ландшафте I}$$

Интенсивность водной миграции элементов в разных элементарных ландшафтах Подмосквья

Геохимический показатель	Ландшафты хвойных лесов						Ландшафты низинных болот					
	S	Ca	Mn	K	P	Fe	S	Ca	Mn	K	P	Fe
K_x	526	6,3	9,3	5,0	0,9	0,05	37	4,7	56,9	2,0	1,8	2,4
C_x	1	1	1	1	1	1	0,1	0,7	6,1	0,4	2,0	48

4.2. Атмосферная миграция

Факторы атмосферной геохимической миграции

Миграция химических элементов воздушным путем осуществляется благодаря общей и местной циркуляции атмосферы. В нижних ее слоях постоянно происходят вертикальные (восходящие и нисходящие) и горизонтальные перемещения воздушных масс различной силы и направления. Такие воздушные потоки, формируемые обычно благодаря температурным градиентам и связанные с местной и общей циркуляциями атмосферы, способны перемещать химические элементы на сотни и тысячи километров. При этом формы их переноса могут быть различными. Прежде всего следует различать перенос химических элементов с **твердыми и жидкими аэрозольными частицами**, а также в **парогазовой форме**.

При движении воздушной массы, сформированной над океаном вглубь континента минерализация осадков уменьшается по мере их выпадения. Подсчитано, что с осадками на морских побережьях выпадает около 50-100 мг/л солей, а в пределах континента на расстоянии 150 – 200 км от побережья – около 1-3 мг/л. Ветры, дующие с моря, приносят на сушу морские соли. Поэтому большая часть Cl, Na, Li, Rb, Cs, B в речных водах, вероятно, имеет морское происхождение. Перечисленные элементы представляют собой **«циклические соли»**, которые на сушу попадают с атмосферными осадками, а затем со стоком снова поступают в океан. По некоторым подсчетам около 15 % солей речного стока привнесены в реки из океана через атмосферу.

Над континентами степень минерализации осадков определяется климатическими условиями. Она максимальна в пределах пустынных и полупустынных ландшафтов (около 200 мг/л), где большие пространства покрыты солончаками и минимальна во влажных тропических лесах (около 20 мг/л), где запыление атмосферы невелико. Однако суммарное количество поступающих на поверхность с осадками солей будет выше в областях достаточного увлажнения, чем в сухих областях, за счет почти в 20 раз большего количества выпадающих здесь осадков.

Геохимические показатели атмосферной миграции

Для характеристики атмосферной миграции химических элементов разработан ряд геохимических показателей: коэффициент атмогеохимической активности, коэффициент аэрозольной концентрации и так называемая «пылевая нагрузка».

Коэффициент атмогеохимической активности, предложенный М.А.Глазовской, представляет собой отношение количества элемента, поступающего с осадками за год, к его количеству, потребляемому растениями за год. Этот показатель характеризует степень вовлечения в биологический круговорот элементов, поступающих с атмосферными осадками. Иными словами, этот показатель определяет эффективность использования атмосферных осадков живым веществом природной системы.

Коэффициент аэрозольной концентрации и «пылевая нагрузка» используются для оценки твердофазных атмосферных выпадений.

Коэффициент аэрозольной концентрации ($K_{ак}$), предложенный В.В.Добровольским, представляет собой величину отношения содержания элемента в пыли к его среднему содержанию (кларку) в земной коре. Иными словами, этот коэффициент представляет собой кларк концентрации химического элемента в твердой фазе аэрозоля, рассчитанный относительно земной коры.

«Пылевая нагрузка» (P_n)

представляет собой количество твердых выпадений из атмосферы на единицу площади в единицу времени.

Рассчитывается по формуле $P_n = P / S \times t$,

где P – вес твердого вещества в (г), содержащегося в пробе, S – площадь отбора пробы (m^2); t – время (сутки), которое выпало данное количество пыли.

Суммарное поступление твердого вещества используется в дальнейшем при определении элементной «нагрузки» на ландшафты:

$P_{\text{общ}} = (C \times P_n) / 100$, где $P_{\text{общ}}$ – общая нагрузка элемента, т.е. приход элемента (г) на 1 км² площади в течение суток; C – концентрация данного элемента в твердом веществе (пыли), выраженная в вес.% ; P_n – суммарный приход твердого вещества (г/м² в сутки).

4.3. Биогенная миграция

Живые организмы принимают непосредственное участие в геохимической миграции, в ходе которой химические элементы поглощаются организмами, а также оказывают на нее значительное косвенное влияние, создавая определенные условия среды, в которой происходит миграция. Таковы, в частности, окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия, связанные, как правило, с содержанием в ландшафте кислорода, углекислого газа, сероводорода, органических кислот и других продуктов обмена веществ живых организмов.

Закон А.И.Перельмана о
геохимической роли живого вещества:
**основные геохимические
особенности большинства
ландшафтов определяются
деятельностью живого вещества –
совокупности живых организмов.**

Фитогеохимическая миграция

Факторы фитогеохимической миграции:

- физиологические и биохимические потребности самих растений (находясь в непрерывном контакте с атмосферой, гидросферой и почвенным покровом, накапливают, помимо комплекса обычных биогенных элементов, разнообразные микроэлементы, набор которых зависит как от физиологических особенностей растений, так и от геохимических особенностей среды, с которой они взаимодействуют);
- общий химический состав почв (под влиянием алюминия сокращается поступление в растения хлора, кальция, магния, калия, натрия и железа; азот тормозит усвоение растениями марганца, а калий и натрий, наоборот способствуют накоплению этого элемента в растениях; калий препятствует поступлению в растения железа и кобальта);

- физико-химические условия почвенной среды (в восстановительных условиях растения будут предпочтительнее усваивать низковалентные формы элементов, а в окислительных – наоборот; в кислой среде растения поглощают катионогенные элементы, в щелочной – анионогенные);
- биологическая деятельность микроорганизмов;
- климатические условия (железо накапливается преимущественно в засушливые годы, а марганец, медь, цинк, молибден – во влажные).

Химический состав растений формируется под влиянием большого количества одновременно действующих факторов, сущность которых в значительной степени сводится к зависимости химического состава растений от типа почвы, на которой они произрастают. Но формирование того или иного типа почв тесно связано с географической зональностью. В этой связи обнаруживаются вполне определенные географические закономерности в накоплении в фитомассе химических элементов.

Зоогеохимическая миграция

Вовлечение химических элементов в миграционные пути осуществляется в результате трофической, гнездостроительной, роющей деятельности животных, а также при суточных и сезонных миграциях.

Особое место в зоогеохимической миграции принадлежит птицам, в связи с их способностью перемещаться на большие расстояния.

Особенно большая роль принадлежит птицам в биогеохимических циклах (в частности фосфора) океанических островов и некоторых побережий (в местах колоний птиц накапливается до 1 т/га органического вещества в виде птичьего помета, состоящего из смеси фосфорорганических соединений, хорошо растворимых в воде).

Геохимические показатели биогенной миграции

Наиболее распространенным показателем биогенной миграции является **коэффициент биологического поглощения (K_6)**, который впервые предложил использовать Б.Б. Полынов. Этот коэффициент показывает во сколько раз содержание того или иного элемента больше в золе растения (или животного), чем в литосфере в целом, или в конкретной горной породе, почве. Чем больше величина K_6 , тем энергичнее элемент поглощается организмами, в частности растениями.

Для растений рационально рассчитывать два типа коэффициента биологического поглощения:

K_{61} – отношение содержания определенного химического элемента в золе растения к кларку литосферы (земной коры). В этом случае коэффициент характеризует биогеохимические особенности растений, которые определяются в основном их систематическим положением, а не составом почв (например, бобовые на любых почвах энергичнее, чем злаки поглощают кальций и молибден). Химический состав растительного и животного организма – важный систематический признак, своеобразный «геохимический портрет» живого организма, который сформировался в ходе эволюции в период видообразования и закрепился наследственно

Таблица

Ряды биологического поглощения элементов

Группа элементов	Интенсивность накопления или захвата	Коэффициенты биологического поглощения				
		$100 \cdot n$	$10 \cdot n$	n	$0,0n$	$0,0n - 0,00n$
Элементы биологического накопления	энергичного	P, S, Cl, Br, I				
	сильного			Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se		
Элементы биологического захвата	среднего				Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, As, Mo, Hg, Ag, Ra	
	слабого и очень слабого				Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd	

Тема 5. Геохимические барьеры и аномалии

5.1. Ландшафтно-геохимические барьеры

Понятие «**геохимический барьер**» введено в науку А.И. Перельманом для выделения **участков в земной коре или в окружающих нас ландшафтах, где на коротком расстоянии происходит резкое снижение интенсивности миграции тех или иных химических элементов и как следствие – их накопление.**



Принципиальная схема геохимического барьера

А. И. Перельманом введено в науку не только само понятие «геохимический барьер», но и такая важная его характеристика, как контрастность (S). **Контрастность** — это отношение значений концентрации компонента до (C_1) и после (C_2) барьера:

$$S = C_1 / C_2$$

Контрастность показывает, как резко меняется значение концентрации компонентов на данном геохимическом барьере.

Важным показателем геохимического барьера является его **избирательность** по отношению к сумме мигрирующих веществ. При крайне низкой избирательности барьера останавливается практически весь процесс миграции.

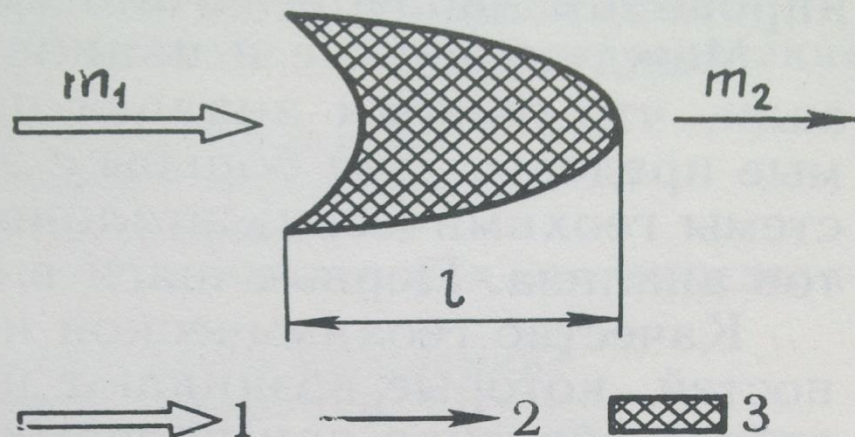


Рис. 18. Параметры геохимического барьера:

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

Ландшафтно-геохимические барьеры принято разделять на две большие группы – **природные и техногенные**. Их дальнейшая типизация осуществляется с учетом основных **форм миграции элементов**. Поэтому можно говорить о трех типах геохимических барьеров: **механическом (гравитационном), биогеохимическом и физико-химическом**. Последний подразделяется еще и на ряд классов.

Природные геохимические барьеры

Механические (гравитационные) барьеры – это участки резкого уменьшения интенсивности **механической миграции**, осуществляемой либо водными, либо воздушными потоками. В первом случае они наиболее выразительно проявляются в зоне седиментогенеза (осадкообразования), где с ними нередко связано образование россыпных месторождений золота, олова, циркония, титана, тория и других металлов.

Биогеохимические барьеры являются пространственным выражением интенсивной биогенной аккумуляции химических элементов. Различают **собственно биогеохимические барьеры**, соответствующие гумусовому горизонту почв, где в ряде случаев происходит накопление рудных элементов и **фитогеохимические**, связанные с концентрацией элементов живыми растениями. Последние зависят от **внутренних**, биохимических и **внешних**, ландшафтно-геохимических факторов.

**Фоновые содержания, $n \cdot 10^{-3}\%$, металлов в золе пыли
над различными породами (Джунгарский Алатау)**

Горные породы	Число проб	Pb	Zn	Cu	Mo
Сланцы рудовмещающей свиты	51	8	30	50	3
Диабазовые порфириты	24	1,4	14	9,6	1,3
Граниты	97	1,9	13	3,9	1,1
Эффузивно-туффогенные породы	112	2	19	10	2

**Распределение Cr и Cu в золе баялыча из ландшафтов,
отличающихся только по геоморфологическим
особенностям (Центральный Казахстан)**

Геоморфологическая структура	Элемент	Содержание, $n \cdot 10^{-3}\%$	
		фоновое	аномальное для единичных проб
Выровненная поверхность	Cr	0,002	0,006
Долинообразное понижение		0,001	0,0036
Склон плоскостного смыва	Cu	0,007	0,013
Выровненная поверхность		0,008	0,04

Физико – химические барьеры изучены наиболее детально. Они подразделяются на ряд классов, внутри которых выделяются еще и виды барьеров.

Окислительные барьеры – в общем случае проявляются в местах перехода от менее окислительных условий к более окислительным (или от более восстановительных к менее восстановительным), но особенно активно развиваются на участках резкой смены восстановительных условий окислительными. В этом случае главным агентом окисления служит свободный кислород, в связи с чем данную разновидность окислительного барьера называют ***кислородным барьером***.

В кислородной обстановке слабо мигрируют **железо, марганец, кобальт и другие поливалентные элементы**. В восстановительной глеевой обстановке миграционная способность их значительно увеличивается. В результате на контакте с кислородной зоной эти элементы окисляются, теряют подвижность и накапливаются на кислородном барьере. Пример – зона окисления сульфидных руд.

Разновидностью кислородного барьера является так называемый *серный барьер*, на котором осаждается элементарная сера в соответствии с реакцией $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Этот процесс протекает при участии различных микроорганизмов (серобактерий, тионовых бактерий), которые способны откладывать серу либо непосредственно в своих клетках, либо косвенным путем при окислении сероводорода.

Проявления серного барьера можно встретить:

- в местах выхода на поверхность сероводородных источников (небольшие скопления серы в районе Кавказских минеральных вод);
- на поверхности илов озер, морей и океанов (элементарная сера образуется за счет окисления тионовыми бактериями H_2S , поступающего из иловых или подземных вод).

Восстановительные барьеры
– возникают на участках, где
окислительные условия сменяются
восстановительными. В
соответствии с двумя основными
видами восстановительной
обстановки – сероводородной и
глеевой – выделяют и два вида
восстановительных геохимических
барьеров: ***сероводородный***
(сульфидный) и глеевый.

На восстановительных барьерах осаждается большая группа элементов, причем особенно много их концентрируется на сероводородном барьере - все халькофильные элементы (**Cu, Zn, Pb, Ag, Cd и др.**), **железо, уран, селен, молибден и др.** Меньшее число элементов накапливается на глеевых барьерах - **уран, ванадий, селен, рений.** Парагенная ассоциация элементов на сероводородном барьере во многом зависит от количества сероводорода. Если в водах его достаточно для осаждения всех металлов, поступающих к барьеру, то возникает полиэлементная сульфидная ассоциация, включающая **железо, медь, цинк, серебро, свинец и т.д.** При недостаточном количестве сероводорода осаждаться будут только те металлы, которые обладают наибольшим сродством к сере. Это в первую очередь **медь и серебро.** Таким образом формируются монометальные руды.

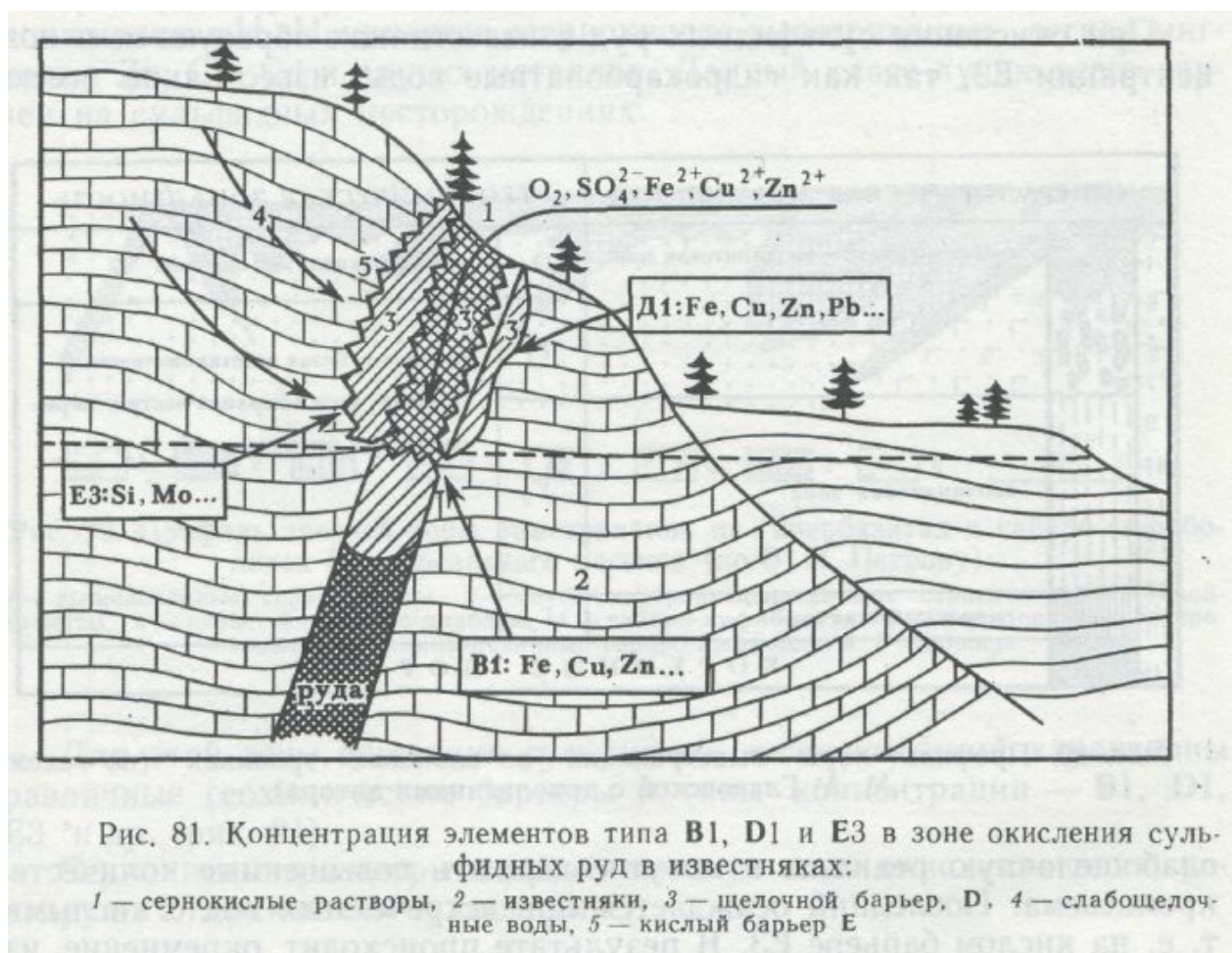
Восстановительные барьеры особенно характерны для ландшафтов влажного климата – тундры, тайги, лесов умеренного и тропического поясов. Они отмечаются:

- в краевой зоне болот;
- в почвах;
- в илах рек и озер;
- в водоносных горизонтах на выклинивании зоны пластового окисления.

Щелочной барьер – возникает на участках резкого повышения pH, в частности там, где кислая среда переходит в щелочную, сильнокислая в слабокислую или же слабощелочная с сильнощелочную.

На щелочном барьере осаждаются большая группа химических элементов, в основном металлов, которые хорошо мигрируют в кислых и слабокислых условиях, а в щелочной среде образуют трудно растворимые гидроокислы. К их числу относятся **Al, Fe, Mn, V, Cr, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Cd**.

Приурочен к зонам контактов известняков с алюмосиликатными породами различного генезиса, к границам смены различных типов почв (обыкновенного чернозема карбонатным), к зоне смешения речных и морских вод.



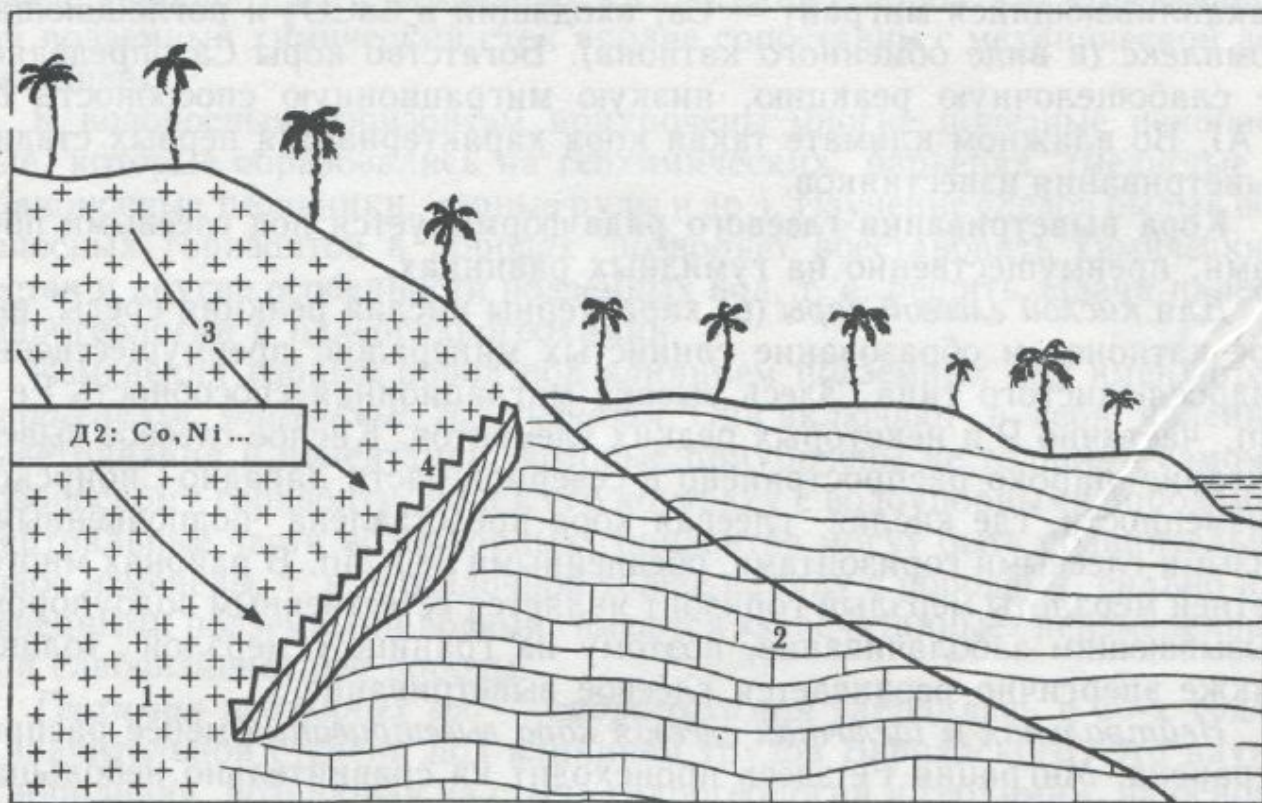


Рис. 82. Концентрация никеля и кобальта типа Д2 в результате боковой миграции:

1 — ультраосновные породы, 2 — известняки, 3 — кислые воды, содержащие органические комплексы металлов, 4 — щелочной барьер

Щелочной барьер играет одну из самых заметных ролей в создании геохимической обстановки в ландшафте. За счет осаждения металлов на щелочном барьере в иллювиальных карбонатных горизонтах черноземов и каштановых почв образуются крупные аномалии, которые определяют экологическую обстановку на значительной площади. В то же время этот щелочной барьер служит естественным препятствием для проникновения металлов в более глубокие горизонты вплоть до грунтовых вод.

Кислый барьер - возникает при резком уменьшении pH, в частности при изменении нейтральных и щелочных условий на слабокислые и кислые. Он наиболее контрастен при большом перепаде pH, способствующем осаждению анионогенных элементов, в особенности **кремния**, но также **хрома, ванадия, урана, селена, молибдена**, соединения которых в кислой среде слаборастворимы.

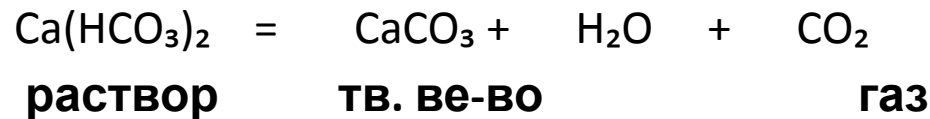
Пример – почвы с внутрипочвенной щелочно-кислотной дифференциацией.

Сорбционный барьер – имеет самое широкое распространение в ландшафте и проявляется практически во всех его компонентах. Основными сорбентами микроэлементов являются органическое вещество почв, глинистые минералы, гидроокислы железа и марганца.

Чрезвычайно широко распространены, но особенно характерны для ландшафтов влажного климата, где накапливается много органических и минеральных коллоидов, которые способны накапливать широкую гамму микроэлементов (Rb, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, U, Hg, V и др.).

Испарительный барьер – отчетливо проявляется в аридных ландшафтах при энергичном испарении грунтовых вод.

Термодинамический барьер – возникает в результате резкого изменения одного из факторов внешней миграции – температуры или давления. Примеры: зоны разломов, места выхода на поверхность подземных углекислых минеральных вод (карстовые районы, травертины горы Горячая вблизи г. Пятигорска).



Комплексный геохимический барьер – участок, где в конкретных природных условиях проявляется несколько геохимических барьеров, накладывающихся друг на друга.

Классический пример – **торфяники**:

- верховые (кислый, глеевый, сорбционный барьеры);
- низинных болот (глеевые, кислые, сорбционные, механические, в аридных областях испарительные). Превосходят верховые по содержанию большинства микроэлементов (см. табл.).

Таблица 5.6. Средняя концентрация рассеянных элементов в торфе лесной зоны европейской территории России, мкг/г сухого вещества (по данным В.Н.Крешталовой)

Элемент	Тип торфа					
	верховой (603 образца)		переходный (324 образца)		низинный (2657 образцов)	
	<i>M</i>	<i>V</i>	<i>M</i>	<i>V</i>	<i>M</i>	<i>V</i>
Ti	117,9	52	210,6	89	283,8	72
V	3,0	37	6,8	48	10,8	90
Cr	3,7	51	4,9	51	7,8	36
Mn	22,1	99	43,3	98	124,8	93
Co	0,7	81	0,9	73	1,3	90
Ni	4,0	63	4,6	77	7,0	44
Cu	3,6	8,5	4,7	95	7,5	61
Zn	18,4	97	8,5	90	11,1	72
Ga	1,2	57	2,7	89	3,1	78
Ge	0,4	76	0,2	95	0,6	81
Zr	4,2	83	11,5	97	17,9	64
Mo	0,3	77	1,1	65	1,6	68
Pb	3,6	64	4,5	98	2,3	71
Ag	0,1	86	0,2	105	0,2	73
Y	0,7	68	2,4	48	2,2	95
Sc	0,1	112	0,3	102	0,3	84
Sr	19,6	53	47,5	52	55,4	40

П р и м е ч а н и е. *M* – среднее содержание, мг/кг; *V* – коэффициент вариации, %.

Техногенные геохимические барьеры

По определению А.И. Перельмана **техногенный геохимический барьер** – это участок **ноосферы**, где происходит резкое снижение интенсивности техногенной миграции и как следствие – концентрация химических элементов. Важно помнить, что техногенные барьеры – это барьеры, образующиеся **только в результате антропогенных изменений условий миграции.**

Классификация техногенных геохимических барьеров основана на тех же принципах, что и природных. Вместе с тем, полной аналогии здесь не может быть, так как в ноосфере возможны типы концентраций элементов, не вписывающиеся в известную схему. Это связано с тем, что в техногенной миграции нередко участвуют химические соединения, чуждые биосфере, никогда в ней не существовавшие и обладающие другими свойствами, нежели природные вещества (искусственные полимеры, лекарства, краски, сплавы и т.д.).

Техногенные **механические барьеры** – наземные сооружения, земляные выемки, искусственные посадки деревьев и т.п.

Наиболее отчетливо проявляются в городских ландшафтах, где много наземных сооружений, а важнейшим источником загрязнения окружающей среды является автотранспорт.

Серьезным механическим барьером являются лесопосадки вдоль оживленных автомагистралей. В поверхностном горизонте почв под этими посадками устанавливаются концентрации элементов, превышающие фон в десятки раз.

В качестве техногенных **биогеохимических барьеров выступают** все сельскохозяйственные культуры, в которых в той или иной степени накапливаются P, S, N, K, многие микроэлементы. Накопленные культурными растениями элементы большей частью удаляются с урожаем и поэтому не возвращаются в почву (с пшеницей с одного гектара пашни отчуждается около 600 г марганца, 300 г бария, 200 г титана, 100 г цинка; с капустой – сотни граммов титана и стронция, десятки граммов цинка, меди, марганца, бария, циркония). Исключением являются многолетние растения, у которых основная масса надземной и вся подземная часть не вывозится.

Очень контрастный **щелочной барьер** возникает между верхним и нижним горизонтами почвенного профиля тундровых ландшафтов через некоторое время после прекращения загрязнения их хлоридными сточными водами нефтяного промысла. Накопление катионогенных элементов – Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd и др.

Кислый барьер возникает в нижних горизонтах отвалов вскрышных пород старых отработанных шахт. Накопление анионогенных элементов и элементов -комплексообразователей – Mo, Be, Se, Zr, Ge.

Техногенный **сероводородный барьер** можно наблюдать в русловых отложениях рек и прудов, загрязненных сульфатами и органикой. Здесь благодаря широкому развитию процессов сульфатредукции в наилках образуется много сероводорода и как следствие – осаждение широкой гаммы тяжелых металлов.

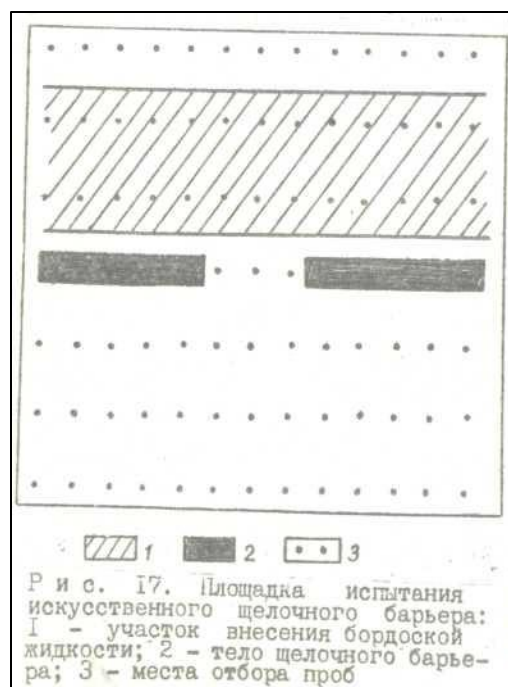
Наиболее характерным **испарительным барьером** является антропогенное засоление орошаемых почв.

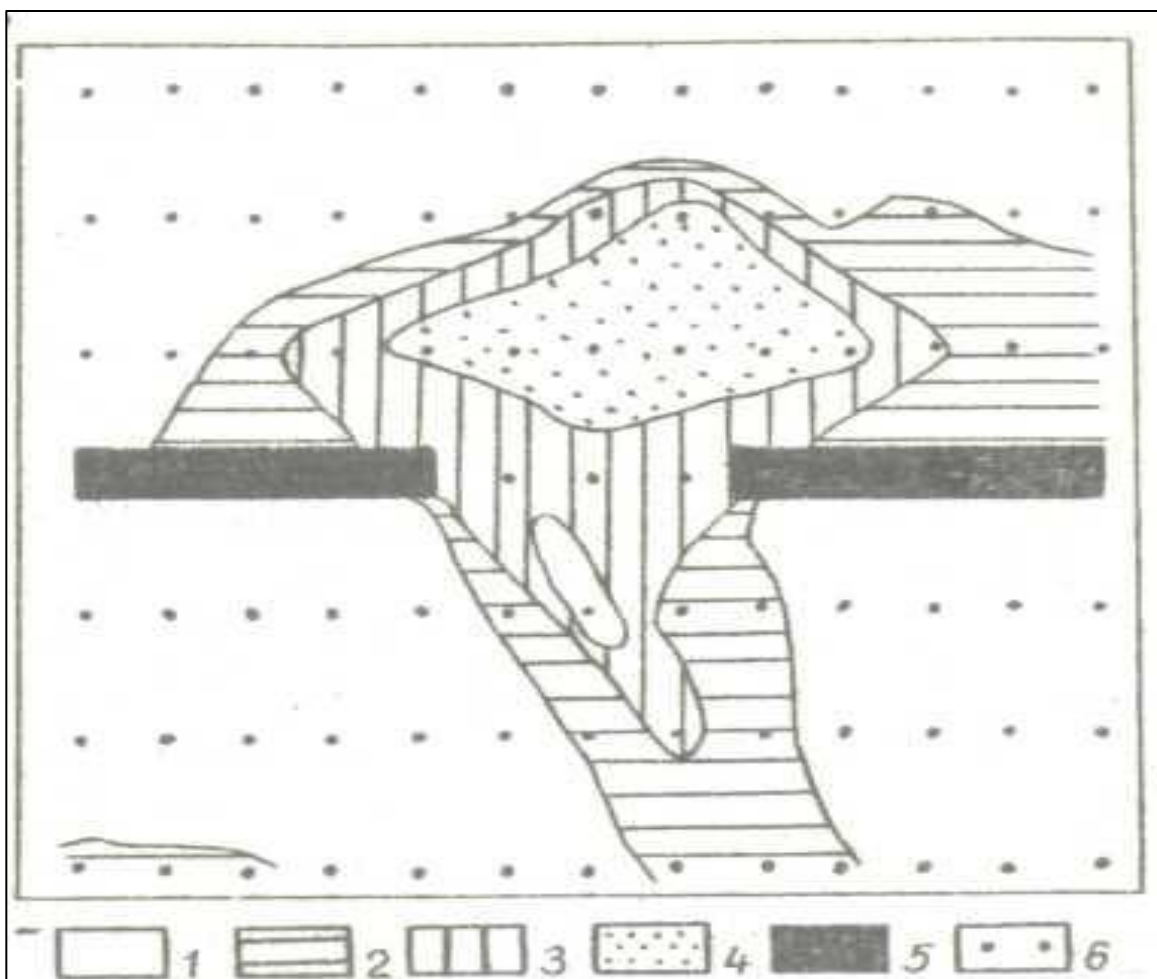
Примером **комплексного техногенного геохимического барьера** можно считать приплотинную часть Цимлянского водохранилища, где функционируют четыре крупных барьера – механический, сорбционный (Cr, V, Pb, Zn, Cu, Mn, Ni, Co и др), биогеохимический (Cu, Zn, Ni, V и др.), восстановительный глеевый (Cu, Cr, V, Mn и др.).

Из приведенной выше характеристики техногенных барьеров можно сделать вывод об их большой схожести с природными геохимическими барьерами. Главная отличительная черта техногенных барьеров - их **противоречие с окружающей геохимической обстановкой**. Этим обусловлена **неустойчивость техногенных барьеров**, но одновременно и **очень интенсивное накопление на них элементов** с формированием контрастных геохимических аномалии.

К группе техногенных барьеров следует отнести **искусственные геохимические барьеры**. Это участки ноосферы, где целенаправленно осуществляется изменение геохимической обстановки, приводящее к снижению интенсивности миграции химических элементов и как следствие – к их локализации. Создание искусственных барьеров позволяет решать целый ряд практических задач:

- формировать искусственные месторождения отдельных металлов;
- закреплять удобрения в почвах, мелиорировать почвы;
- локализовать загрязнения окружающей среды.





Р и с. 18. Поток техногенной меди на площадке испытания искусственного щелочного барьера (в $10^{-3}\%$): 1 – менее 5; 2 – 5...10; 3 – 10...15; 4 – более 15; 5 – тело щелочного барьера; 6 – место отбора проб

5.2. Геохимические аномалии

Геохимические аномалии представляют собой область содержаний одного или нескольких химических элементов, существенно отличающихся от геохимического фона. В свою очередь, **геохимический фон** – это среднее или модальное содержание элемента в пределах геохимически однородной системы (участка). Различают **положительные** (выше фона) и **отрицательные** (ниже фона) аномалии. Положительные аномалии образуются на геохимических барьерах, отрицательные – в зонах выщелачивания.

Геохимические аномалии образуются в различных природных средах – в горных породах и почвах, поверхностных и подземных водах, атмосферном воздухе, живых организмах, в связи с чем их разделяют на **литогеохимические, гидрогеохимические, атмогеохимические и биогеохимические (фитогеохимические и зоогеохимические).**

По своему происхождению геохимические аномалии разделяются на **природные и техногенные**. К природным аномалиям относятся все месторождения, рудопроявления, связанные с ними первичные и вторичные ореолы, участки повышенной концентрации элементов на геохимических барьерах, а также многочисленные зоны выноса и пониженной концентрации элементов.

Техногенные геохимические аномалии, т.е. участки повышенного или пониженного содержания химических элементов (относительно местного фона), образуются в результате хозяйственной деятельности человека.

Можно выделить три основных вида техногенных аномалий.

1. Аномалии, формирующиеся на техногенных геохимических барьерах путем накопления элементов, поступающих как с природными, так и с техногенными миграционными потоками.

2. Аномалии, образующиеся на природных геохимических барьерах за счет осаждения элементов из техногенных потоков.

3. Аномалии (отрицательные), возникающие в результате интенсивного антропогенного выноса элементов.

Кроме того, **различают регрессивные, трансгрессивные и неотрасгрессивные** техногенные геохимические аномалии.

Регрессивные аномалии (иначе их можно назвать реликтовыми) выявляются только в долговременно депонирующих (аккумулирующих) загрязнение компонентах ландшафта (почвах, донных отложениях) и отсутствуют в транспортирующих средах (воздухе, воде), а также в средах кратковременно депонирующих загрязняющие вещества (снег, поверхность растений). Они отражают воздействие некогда существовавших источников загрязнения, ныне не функционирующих.

Трансгрессивные аномалии развиваются одновременно в депонирующих и транспортирующих средах, фиксируя устойчиво существующие источники со стабильными зонами загрязнения.

Что касается **неотрансгрессивных** аномалий, то они связаны с недавно созданными техногенными источниками и поэтому проявляются только в природных средах, транспортирующих и кратковременно депонирующих загрязнение.

В зависимости от размеров различают глобальные, региональные и локальные техногенные аномалии. **Глобальные аномалии** охватывают весь земной шар или значительную его часть. **Региональные** – захватывают части материков, отдельные страны, области, зоны или провинции. **Локальные** техногенные аномалии связаны с конкретными источниками загрязнения (заводом, рудником и т.п.). Их радиус не превышает нескольких десятков километров. Пространство, занимаемое локальной аномалией, называют **техногенным ореолом рассеяния**.

Тема 6. Биологическое и токсическое действие химических элементов на живые организмы

6.1. Биологическая роль химических элементов

В. И. Вернадский считал, что все химические элементы, постоянно присутствующие в клетках и тканях организмов, вероятно, играют определённую физиологическую роль. Такие элементы как H, C, N, O, P, S, входят в состав органических соединений клетки. Все углеводы и липиды содержат H, C, O; белки, кроме того, содержат N и S, а нуклеиновые кислоты - N и P. Многие макроэлементы выполняют роль катализаторов в различных реакциях организма, регулируют осмотические процессы, являются составными частями буферных систем и регуляторами проницаемости биологических мембран.

Значимость химических элементов для жизнедеятельности организмов не определяется величиной их концентрации. Очень часто малораспространенные в живом веществе элементы обладают большей ценностью для организма, чем содержащиеся в нем в значительных количествах. Например, кобальт, содержащийся в количестве 0,00001 - 0,000001%, играет не менее важную роль в физиологических процессах, чем стронций, содержание которого в тысячу раз больше.

Классификация химических элементов по их биологической роли в организме человека

Жизненно необходимые	Условно необходимые	Малоизученного воздействия		
Кальций	Сера	Фтор	Литий	Олово
Фосфор	Магний	Кремний	Бериллий	Сурьма
Калий	Железо	Титан	Бор	Цезий
Хлор	Медь	Ванадий	Скандий	Барий
Натрий	Кобальт	Хром	Алюминий	Ртуть
Цинк		Никель	Галлий	Свинец
Марганец		Мышьяк	Германий	Висмут
Молибден		Бром	Рубидий	Радий
Йод		Стронций	Цирконий	Торий
Селен		Кадмий	Серебро	Уран

Элемент считается жизненно необходимым (**эссенциальным**), если при его отсутствии или недостаточном поступлении организм перестает расти и развиваться, не может осуществлять свой биологический цикл, в частности неспособен к репродукции. Введение недостающего элемента устраняет признаки его дефицита и возвращает организму жизнеспособность. Группа жизненно важных элементов включает в себя все макроэлементы, а также часть микро- и ультрамикроэлементов (в частности, селен) Это еще раз подтверждает мысль о том, что уровень концентрации того или иного микроэлемента в организме еще не определяет его биологического значения.

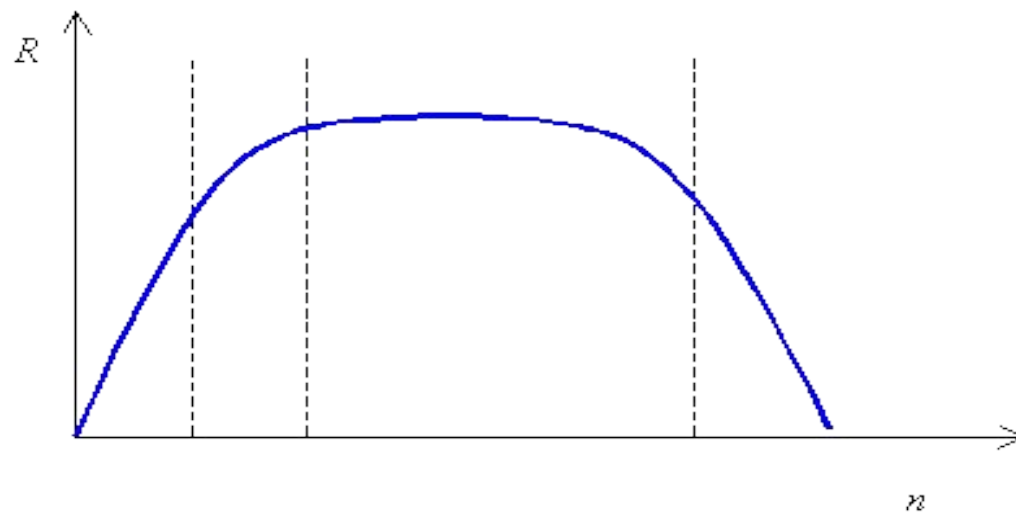


Рис. 1. Зависимость ответной реакции (R) от дозы (n) для жизненно необходимых элементов

Натрий и **калий** поддерживает нормальную сократимость мышц, тонус сосудистых стенок, процессы возбудимости и расслабления. При малейшем нарушении обмена калия страдает сердечная мышца, что проявляется в слабости, головокружении, сердцебиении, отёках.

Хлор участвует в регуляции водного равновесия в организме, в регуляции функции почек. Значение **кальция** в обмене веществ организма человека трудно переоценить. Он участвует в функционировании сердечно-сосудистой и нервной систем, в процессе свёртываемости крови, в выработке гормонов, ферментов и белков, в сокращении и расслаблении мышц и особенно - в обеспечении прочности костей скелета. **Фосфор** - элемент энергетики и ума. Входит в состав высокоэнергетических соединений, выполняет функцию топлива, универсального носителя энергии. **Магний** также очень важен для организма, так как в его присутствии работают почти все ферменты - вещества, с помощью которых проходят процессы обмена веществ.

Роль и функции **микроэлементов** в различных организмах также весьма разнообразны. Многие микроэлементы (Zn, Cu, Mn и др.), наряду с магнием, входят в состав ферментов (всего известно около 200 металлоферментов), витаминов (Co — в состав витамина B12), гормонов (J— в тироксин, Zn и Co — в инсулин), дыхательных пигментов (Fe — в гемоглобин и др. железосодержащие пигменты, Cu — в гемоцианин). Йод необходим для нормальной функции щитовидной железы, фтор способствует укреплению зубов. Действие микроэлементов, входящих в состав биологически активных соединений, проявляется главным образом в их влиянии на обмен веществ. Некоторые микроэлементы влияют на рост (Mn, Zn, J— у животных, B, Mn, Zn, Cu — у растений), размножение (Mn, Zn — у животных, Mn, Cu, Mo — у растений), кроветворение (Fe, Cu, Co), на процессы тканевого дыхания (Cu, Zn), внутриклеточного обмена и т. д. **Биологический эффект того или иного микроэлемента часто зависит от присутствия в организме другого элемента (синергизм и антагонизм).** Так, Co эффективно действует на кроветворение при наличии в организме достаточных количеств Fe и Cu; Mn повышает усвоение Cu; Cu по некоторым эффектам является антагонистом Mo; F влияет на метаболизм Sr. Типичные антагонисты - Zn и Cd.

Характерные симптомы дефицита химических элементов в организме человека

Дефицит элемента	Типичный симптом
Ca	Замедление роста скелета
Mg	Мышечные судороги
Fe	Анемия, нарушение иммунной системы
Zn	Повреждение кожи, замедление роста, замедление полового созревания
Cu	Слабость артерий, нарушение деятельности печени, вторичная анемия
Mn	Бесплодие, ухудшение роста скелета
Mo	Замедление клеточного роста, склонность к кариесу
Co	Злокачественная анемия
Ni	Учащение депрессий, дерматиты
Cr	Симптомы диабета
Si	Нарушение роста скелета
F	Кариес зубов
I	Нарушение работы щитовидной железы, замедление метаболизма
Se	Мышечная (в частности, сердечная) слабость

Суточная потребность человека в макро- и микроэлементах

Химический элемент	Суточное поступление, мг	
	взрослые	дети
K	2000-5500	530
Na	110-3300	260
Ca	800-1200	420
Mg	300-400	60
Zn	15	5
Fe	10-15	7,0
Mn	2,0-5,0	1,3
Cu	1,5-3,0	1,0
Mo	0,075-0,250	0,06
Cr	0,05-0,2	0,04
Co	Около 0,2 (витамин B ₁₂)	0,001
Cl	3200	470
PO ₄ ³⁻	800-1200	210
SO ₄ ²⁻	10	-
I	0,15	0,07
Se	0,05-0,07	-
F	1,5-4,0	0,6

Сложность проблемы состоит в том, что эссенциальные элементы при определенных условиях могут вызывать токсические реакции, а отдельные токсичные элементы при определенной дозировке и экспозиции могут обнаруживать свойства эссенциальных, то есть оказываются полезными и даже жизненно важными. Это подтверждает справедливость слов Парацельса: **«Нет токсичных веществ, есть токсичные дозы»**.

6.2. Токсичность химических элементов и ее количественная оценка

Токсичностью называется способность различных химических элементов или их соединений оказывать вредное воздействие на биоту (микроорганизмы, грибы, растения, животных и человека), что ведет к заболеваниям или, в тяжелых случаях, к гибели.

Два типа токсичных веществ:

- абсолютно токсичные – вещества, токсичные при любых концентрациях;
- ограниченно токсичные – химические вещества, для которых существует плато приспособляемости.

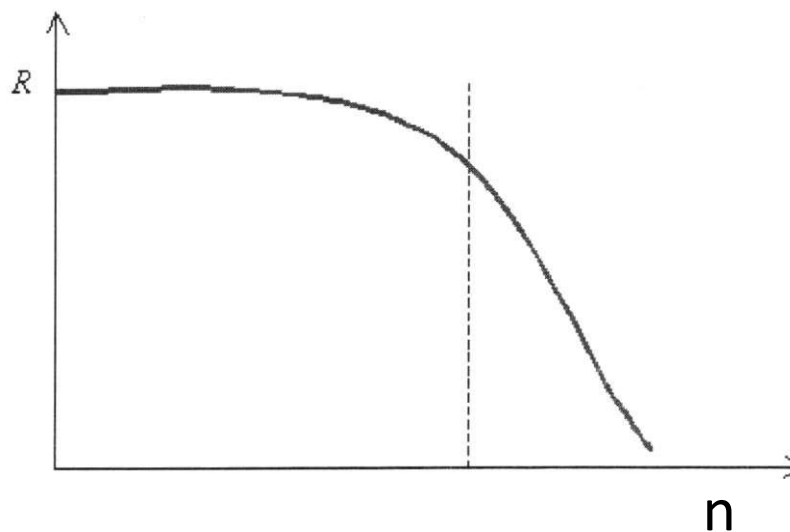


Рис. 2. Зависимость ответной реакции (R) от дозы (n) для примесных химических элементов. До определенного содержания этих элементов организм не испытывает вредного воздействия, но при значительном увеличении концентрации они становятся ядовитыми.

Ксенобиотики - чужеродные для организмов химические вещества, не входящие в естественный биотический круговорот. Попадая в живые организмы, могут вызывать нежелательные эффекты:

- токсические или аллергические реакции;
- изменения наследственности;
- снижение иммунитета;
- специфические заболевания;
- нарушение обмена веществ;
- нарушение естественного хода природных процессов в экосистемах. **Тяжелые металлы**, пестициды, фреоны, нефтепродукты, пластмассы, полициклические и ароматические углеводороды и др.

Сравнительная токсичность ионов металлов

Группы элементов	Элементы
Высокотоксичные	Hg, U, In, Cd, Cu, Tl, As, Au, V, Pt, Be, Ag, Ni, Bi
Умеренно токсичные	Cr, Pb, Os, Ba, It, Sn, Co, Mn, Ga, Mo, Hf, Sc, It, Tc, Sb, Ru, Rh, Th, La, лантаноиды
Малотоксичные	Al, Fe, Ge, Zr, Ca, Nb, Mg, Sr, Ce, Rb, Re, Ta, W, Li, Si, B, Ti, C, Na

Группа токсичных элементов в соответствии с их положением в Периодической системе Д.И. Менделеева

Период	Группа						
	VIII	I	II	III	IV	V	VI
2	-	-	Be	-	-	-	-
4	Ni	-	-	-	-	As	Se
5	Pd	Ag	Cd	-	-	Sb	Te
6	Pt	Au	Ba Hg	Tl	Pb	Bi	-

Наиболее токсичные элементы расположены в периодической системе во 2, 4, 5 периодах. Особой токсичностью и распространенностью отличаются Hg, Pb, Be, Co, Cd, Cr, Ni, которые конкурируют в процессе комплексообразования с биометаллами и могут их вытеснять из биокомплексов.

Влияние загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами
на здоровье человека и животных

Элемент	Характерные заболевания при высоких концентрациях ТМ в организме
Pb	Повышение смертности от сердечно-сосудистых заболеваний, рост общей заболеваемости, изменения в легких детей, поражения органов кроветворения, нервной и сердечно-сосудистой системы, печени, почек, нарушения течения беременности, родов, менструального цикла, мертворождаемости, врожденных уродств. Угнетение активности многих ферментов, нарушение процессов метаболизма.
Cd	Нарушения функций почек, ингибирование синтеза ДНК, белков и нуклеиновых кислот, снижение активности ферментов, замедление поступления и обмена других микроэлементов (Zn, Cu, Se, Fe), что может вызывать их дефицит в организме.
Zn	Изменение морфологического состава крови, злокачественные образования, лучевые болезни; у животных – снижение прирост живой массы, депрессия в поведении, возможность аборт.
Cu	Увеличение смертности от рака органов дыхания.
Cr	Изменение иммунологической реакции организма, снижение репаративных процессов в клетках, ингибирование ферментов, поражение печени.
Ni	Нарушение синтеза белка, РНК и ДНК, развитие выраженных повреждений во многих органах и тканях.

Влияние токсичных концентраций некоторых тяжелых металлов на растения

И. В. Давыдов

Элемент	Концентрация в почве, мг/кг	Реакция растений на повышенные концентрации ТМ
Pb	100-500	Ингибирование дыхания и подавление процесса фотосинтеза, иногда увеличение содержания кадмия и снижение поступления цинка, кальция, фосфора, серы, снижение урожайности, ухудшение качества растениеводческой продукции. Внешние симптомы – появление темно-зеленых листьев, скручивание старых листьев, чахлая листва
Cd	1-13	Нарушение активности ферментов, процессов транспирации и фиксации CO ₂ , торможение фотосинтеза, ингибирование биологического восстановления NO ₂ до NO, затруднение поступления и метаболизма в растениях ряда элементов питания. Внешние симптомы - задержка роста, повреждение корневой системы, хлороз листьев.
Zn	140-250	Хлороз молодых листьев
Cr	200-500	Ухудшение роста и развития растений, увядание надземной части, повреждение корневой системы, хлороз молодых листьев, резкое снижение содержания в растениях большинства незаменимых макро- и микроэлементов (К, Р, Fe, Mn, Cu, В и др.).
Ni		

Степень опасности токсического действия тяжелых металлов на организм человека и животных определяется не только его концентрацией в окружающей среде, но и **ПОДВИЖНОСТЬЮ** разных форм металлов, **СПОСОБНОСТЬЮ К НАКОПЛЕНИЮ И СТОЙКОСТЬЮ** в живых организмах, **ВИДОВЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ** организмов (видовая чувствительность к токсикантам)

Критической концентрацией элемента для клетки называется такая минимальная концентрация, при достижении которой в клетке происходят аномальные функциональные изменения - обратимые или необратимые. Существование критической концентрации токсического элемента для клетки связано с наличием в клетке определенного резерва регулирования функций и указывает на существование в организме клеточного гомеостаза токсического действия элемента.

Критической концентрацией элемента для органа называется такая средняя концентрация, при достижении которой наблюдается нарушение его функции. Критическая концентрация для органа может быть значительно больше или меньше критической концентрации для отдельной клетки. Критическим по данному элементу органом называется первый из органов, в котором элемент достиг критической концентрации при данных условиях.

Для количественной характеристики токсичности используют два показателя: ЛД₅₀ и ЛД₁₀₀ (ЛД – летальная доза).

ЛД₅₀ – доза токсина, от которой погибает половина животных;

ЛД₁₀₀ – доза токсина, от которой погибают все животные.

Дозу обычно выражают массой токсина на 1 кг живого веса организма (мг/кг).

Например, у классических ядов – цианистого калия и стрихнина ЛД₁₀₀ составляет соответственно 10 и 0,5 мг/кг. Смертельная доза мышьяка для человека составляет 50-170 мг (1,4 мг/кг массы тела), меди(II) - 200 мг/кг массы, кадмия - 1,5-9 г, свинца – 10 г.

Приведенные значения характеризуют ударную летальную дозу, введенную в организм однократно. Чем меньше значение ЛД, тем более токсично вещество.

Для оценки токсичного воздействия химических элементов и их соединений на живые организмы в результате техногенеза используется величина отношения показателя технофильности элемента к его биофильности, выраженная в виде коэффициента деструкционной активности: $D = T / B$

Чем больше технофильность и чем меньше биофильность, тем элемент опаснее для живых организмов

Деструкционная активность элементов техногенеза

Элементы*	Глобальный показатель деструкционной активности (Д)
Ртуть	$n \times 10^5 - 10^4$
Кадмий, фтор	$n \times 10^3$
Сурьма, мышьяк, свинец, уран	$n \times 10^2$
Селен, бериллий, барий, олово	$n \times 10$

Биоконцентрация (биоаккумуляция)

- процесс увеличения концентрации вещества в организмах при переходе от низших трофических уровней данной экосистемы к высшим. Типичный пример: в планктоне содержание диметилртуту составляет примерно 0,01 мкг/г, в мышечной ткани рыб достигает 1,5, а у птиц-рыболовов – 3-14 мкг/г.

6.3. Механизмы защиты внутренней среды организма от ксенобиотиков

Существуют следующие механизмы защиты внутренней среды организма.

1. **Барьеры**, мешающие ксенобиотикам войти во внутреннюю среду организма и в особо важные органы (мозг, половую и некоторые другие железы внутренней секреции). Эти барьеры образованы одно-или многослойными пластами клеток. Каждая клетка одета мембраной, непроницаемой для многих веществ. Роль барьеров у животных и человека выполняют **кожа, внутренняя поверхность желудочно-кишечного тракта и дыхательных путей**. Если ксенобиотик проникает в кровь, то в центральной нервной системе, железах внутренней секреции его встретят гистогематические барьеры, т.е. барьеры между тканью и кровью.

2. **Транспортные механизмы** обеспечивают выведение ксенобиотиков из организма. Они обнаружены во многих органах человека. Наиболее мощные находятся в клетках печени и почечных канальцах. Особые образования обнаружены в желудочках головного мозга, которые перемещают чужеродные вещества из ликвора (жидкость, омывающая мозг) в кровь. Имеется как бы два вида выведения ксенобиотиков: те, что очищают внутреннюю среду всего организма, и те, что поддерживают чистоту внутренней среды одного органа. Принцип работы системы выведения одинаков: транспортные клетки образуют слой, одна сторона которого граничит с внутренней средой организма, а другая с внешней. Мембрана клеток не пропускает ксенобиотики, но в этой мембране имеется белок-переносчик, который опознает «вредное» вещество и переводит его во внешнюю среду. Анионы выводятся одним видом переносчиков, а катионы - другим. Описано более двухсот переносчиков, комплексоны s-элементов относятся к их числу. Но транспортные системы не всесильны. При высокой концентрации яда в крови они не успевают утилизировать полностью токсичные частицы и на помощь приходит третий механизм защиты.

3. **Ферментативные системы**, которые превращают ксенобиотики в соединения, менее токсичны и легче удаляемы из организма. Они катализируют процессы взаимодействия ксенобиотика с молекулами других веществ. Продукты взаимодействия легко удаляются из организма. **Наиболее мощные ферментативные системы находятся в клетках печени.** В большинстве случаев она может справляться с этой задачей и обезвреживать опасные вещества.

4. **Тканевое депо**, где как бы под арестом, могут накапливаться нейтрализованные ксенобиотики и сохраняться там длительное время. Но это не является средством полной защиты от ксенобиотиков в экстремальных условиях.

Именно поэтому возникла мысль искусственно создать системы защиты, аналогичные лучшим образцам природных биологических систем.

6.4. Дезинтоксикационная терапия

Дезинтоксикационная терапия - это комплекс лечебных мер, имеющих целью выведение яда из организма или обезвреживание яда с помощью антидотов. Антидоты - вещества, устраняющие последствия действия ядов на биологические структуры и инактивирующие яды посредством химических реакций. Развитие физико-химической биологии создало возможности разработки и применения разнообразных методов очищения организма от токсичных молекул и ионов. Для дезинтоксикации организма применяют методы диализа, сорбционные и химические реакции.

Диализ — биохимический процесс, при котором вещество переходит из раствора с большей концентрацией в раствор с меньшей концентрацией. Основан он на способности брюшины работать в качестве полупроницаемой мембраны, через которую токсичное вещество попадает из кровеносного русла в жидкость брюшной полости. **Гемодиализ** проводится с использованием аппарата «искусственная почка». Применим в раннем периоде интоксикации соединениями ряда металлов, мышьяка и другими менее распространёнными ядовитыми веществами.

Сорбционные методы позволяют воздействовать на иммунореактивность организма путем удаления иммуноглобулинов, комплемента, комплексов антигенантитело. Из сорбционных методов нашла широкое применение *энтеросорбция* и *гемосорбция*.

Энтеросорбция - метод, основанный на связывании и выведении из ЖКТ с лечебной или профилактической целью эндогенных и экзогенных веществ, надмолекулярных структур и клеток. *Энтеросорбенты* - лечебные препараты различной структуры - осуществляют связывание экзо- и эндогенных веществ в ЖКТ путем адсорбции, абсорбции, ионообмена и комплексообразования.

Классифицируются энтеросорбенты по химической структуре: **активированные угли, силикагели, цеолиты, алюмогели, алюмосиликаты, оксидные и другие неорганические сорбенты, пищевые волокна, орга-номинеральные и композиционные сорбенты.**

Гемосорбция — это один из наиболее распространённых сорбционных методов детоксикации. Специальный препарат, называемый детоксикатор, подключают к кровотоку пациента. При этом кровь с помощью насоса прогоняют через колонки с активированным углём и ионообменными средами, которые поглощают яд.

Одними из наиболее широко применяемых, доступных и простых методов детоксикации являются **химические методы**. Они направлены на:

1) обезвреживание токсиканта путем химического взаимодействия с ним, т.е. непосредственного действия на токсичную частицу;

2) устранение токсического эффекта путем влияния на ферменты, рецепторы организма, которые управляют физиологическими процессами утилизации токсикантов в организме, т.е. опосредованное воздействие на токсикант.

Вещества, используемые в качестве детоксикантов, позволяют изменить состав, размер, знак заряда, свойства, растворимость токсичной частицы, превратить ее в малотоксичную, купировать ее токсическое действие на организм, вывести ее из организма.

Из химических методов детоксикации широко используется хелатотерапия, основанная на хелатировании токсичных частиц комплексонатами s-элементов. Хелатирующие агенты обеспечивают детоксикацию организма путем их непосредственного взаимодействия с токсикантом, образования связанной, прочной формы, подходящей для транспортировки и выведения из организма. Таков механизм детоксикации ионов тяжелых металлов тетаценом, тримефацином.

Для детоксикации используются и реакции осаждения. Простейшим противоядием ионов бария, стронция является водный раствор сульфата натрия. Окислительно-восстановительные реакции также применяют для детоксикации. С солями тяжелых металлов тиосульфат натрия дает плохо растворимые сульфиды, и его применяют в качестве антидота при отравлениях тяжелыми металлами:

Тема 7. Биогеохимические провинции и эндемические заболевания

7.1. Биогеохимическое районирование

Биогеохимическое районирование – комплекс исследований, позволяющих выявить части биосферы различного размера с аномальным или фоновым (нормальным) содержанием химических элементов, в пределах которых фиксируется коррелятивная и причинная связь биологических реакций организмов с химическим составом окружающей среды. Неравномерное распространение химических элементов в пространстве является характерным свойством геохимической структуры земной коры. Значительные и стабильные отклонения содержания какого-либо элемента в определенном регионе называются геохимическими аномалиями.

Выделяют биогеохимические регионы, субрегионы и биогеохимические провинции. Биогеохимические регионы биосферы – таксоны первого порядка в системе биогеохимического районирования, обычно совпадающие по протяженности с почвенно-климатическими зонами или их сочетаниями. Регионы биосферы характеризуются биогеохимической мозаичностью.

На территории России и других республик выделяются следующие биогеохимические регионы биосферы, представляющие собой совокупности нескольких биогеохимических провинций (Ковальский, 1976):

1) таежно-лесной нечерноземный — биологические реакции организмов обусловлены недостатком кальция, фосфора, кобальта, меди, иода, бора, молибдена, цинка, достаточным, в некоторых случаях избыточным, количеством марганца, повышенным содержанием стронция, особенно в поймах рек. С недостатком кальция и фосфора, в частности, связаны истощение домашних животных и болезни костно-суставной системы у них, кобальта — снижение воспроизводства, мясной и шерстяной продуктивности, меди — анемия у крупного рогатого скота и овец, иода и кобальта — эндемичный зоб у человека и овец;

2) лесостепной, степной черноземный
— биологические реакции организмов определяются достаточным, реже избыточным, количеством кальция, достаточным количеством кобальта, меди, иода, иногда недостатком калия, подвижного марганца и часто недостатком фосфора. Заболевания и биологические реакции, характерные для таежно-лесного нечерноземного региона, не встречаются;

3) сухостепной, полупустынный, пустынный — биологические реакции организмов связаны с повышенным содержанием натрия, кальция, хлоридов, сульфатов, часто бора, иногда молибдена, недостатком меди, иода, марганца, в некоторых случаях — избытком нитритов. Недостаток меди, избыток молибдена и сульфат-иона SO_4 вызывают заболевания центральной нервной системы, нарушение координации движений у молодняка домашнего скота. Избыток бора ведет к некоторым болезням у человека, овец и верблюдов;

4) **горные регионы** — биологические реакции организмов разнообразны и определяются изменяющимися концентрацией и соотношением многих геохимических элементов. Среди заболеваний отмечаются различные эндемичные болезни, химическая и морфологическая изменчивость организмов, эндемичный зоб, гипо- и авитаминозы.

В пределах регионов биосферы выделяются биогеохимические субрегионы. Они могут сохранять типичные признаки региона, либо иметь характеристики, не соответствующие типичным признакам региона (азональные субрегионы). Азональные субрегионы зачастую возникают над залежами полезных ископаемых или в районах интенсивного техногенного загрязнения. Биогеохимические провинции – таксоны третьего порядка, являются частями субрегионов биосферы и характеризуются определенным качественным и количественным составом биогеохимических трофических цепей, а также типичными реакциями организмов, в некоторых случаях в виде эндемических заболеваний.

7.2. Биогеохимические провинции: типология и классификация

Термин «биогеохимические провинции» был предложен А.П. Виноградовым. Биогеохимическими провинциями являются «области на Земле, тесно связанные с геохимическими провинциями, и отличающиеся более или менее одинаковой концентрацией в среде (почвах, воде, воздухе), отличной от соседних областей, одного или нескольких химических элементов (нормальной, избыточной или недостаточной), с чем связана характерная биологическая реакция флоры и фауны данной области» (например, эндемические заболевания). *Патологические процессы, вызванные дефицитом, избытком и дисбалансом микроэлементов в организме А.П. Авцын (1991) назвал микроэlementозами.*

По источнику поступления основных химических элементов, образующих провинцию, выделяют *природные, техногенные и природно-техногенные биогеохимические провинции*. Возникновение природных (естественных) биогеохимических провинций определяется **геохимическими особенностями почвообразующих пород**. Техногенные биогеохимические провинции образуются в регионах со **значительной антропогенной нагрузкой**. Человечество в процессе своей производственной деятельности выступает как мощный геохимический фактор, изменяющий и перераспределяющий огромные массы химических элементов. Производственная деятельность человека оказывает существенное влияние как на глобальные биогеохимические циклы, так и на биогеохимические процессы небольших территорий

Таковыми являются территории с аномально высоким содержанием нитратов в колодезной и грунтовой воде, территории, на которых произошло оседание радионуклидов в результате аварии на Чернобыльской АЭС или на которых сосредоточены предприятия машиностроительной и приборостроительной промышленности, где в почвах аномально высокое содержание свинца, бора, никеля, меди, ванадия, вольфрама, хрома и других металлов

Природные и техногенные биогеохимические провинции отличаются друг от друга рядом особенностей:

продолжительность существования природных аномальных территорий существенно больше, чем техногенных; избыточное поступление химических элементов в пищевую цепь природной провинции происходит преимущественно из подстилающей горной породы, в то время как источники техногенного загрязнения окружающей среды весьма разнообразны; распределение химических элементов в почве и породах на аномальных территориях различного происхождения также специфично.

Природно-техногенные биогеохимические провинции, как правило, возникают **при интенсивной разработке месторождений полезных ископаемых.**

Изучение природно-техногенных провинций - новая исключительно сложная научная задача, решение которой необходимо для общей экологической оценке функционирования биосферы в современную эпоху и поиска более рациональных технологий. Сложность проблемы состоит в необходимости дифференциации техногенных и природных потоков и форм миграции химических элементов, взаимодействия техногенных факторов, проявления у организмов непредвиденных биологических реакций.

Кроме того, различают *первичные и вторичные биогеохимические провинции*. Первичные провинции возникают непосредственно над рудными телами или в зонах интенсивного техногенного загрязнения. При рассеянии химических элементов, чаще всего с водным стоком, возникают вторичные провинции, иногда на значительном удалении от первичного источника. В некоторых случаях биологические реакции организмов во вторичных биогеохимических провинциях выражены в большей степени, чем в первичных.

По уровню накопления химических элементов и связанной с ним реакции биоты выделяют *типичные биогеохимические провинции, потенциальные и фоновые*. В типичных провинциях ярко выражены специфические эндемические заболевания, связанные с концентрациями одного или нескольких химических элементов, превышающих пороговые значения. На территории потенциальных (скрытых) провинций концентрации основного химического элемента не достигают пороговых значений, но очень близки к ним. Характерные для данного элемента реакции в таких районах обычно не проявляются, но при действии неблагоприятных условий среды или в случаях ослабления регуляторных функций организма могут возникать эндемические заболевания.

В условиях фоновых биогеохимических провинций характерные для данного субрегиона пониженные или повышенные концентрации химических элементов не вызывают каких-либо заметных реакций организмов.

Наиболее экологически неблагополучными в России являются следующие биогеохимические провинции:

- полиметаллические с доминирующими ассоциациями Cu-Zn, Cu-Ni, Pb-Zn, Cu-Ni-Co (Южный Урал, Башкортостан, Чара, Норильск, Медногорск);
- никелевые провинции (Норильск, Мончегорск, Никель, Полярный, Заполярье, Тува);
- свинцовые (Алтай, Кавказ, Забайкалье);
- ртутные (Алтай, Саха, Кемеровская область);
- с избытком фтора (Кировск, Восточное Забайкалье, Красноярск, Братск);
- субрегиональные провинции с высоким содержанием бора и бериллия (Южный Урал).

7.3. Эндемические заболевания

Заболевания, связанные с особенностями биогеохимических провинций (природно-аномальные). Заболевания и синдромы, в этиологии которых главную роль играет недостаток *эссенциальных* элементов или избыток как биогенных, так и токсичных микроэлементов, а также их дисбаланс.

Характерные симптомы дефицита химических элементов в организме человека

Элемент	Типичный симптом при дефиците
Co	Замедление роста скелета
Mg	Мышечные судороги
Fe	Анемия, нарушение иммунной системы
Zn	Повреждение кожи, замедление роста, замедление сексуального созревания
Cu	Слабость артерий, нарушение деятельности печени, вторичная анемия
Mn	Бесплодность, ухудшение роста скелета
Mo	Замедление клеточного роста, склонность к кариесу
Co	Злокачественная анемия
Ni	Учащение депрессий, дерматиты
Cr	Симптомы диабета
Si	Нарушение роста скелета
F	Кариес зубов
I	Нарушение работы щитовидной железы
Se	Мышечная (в частности, сердечная), слабость

При недостатке железа в организме развивается анемия, так как оно входит в состав гемоглобина крови. Суточное поступление в организм этого элемента должно быть 12 мг. Однако избыток железа вызывает сидероз глаз и легких, что связано с отложением соединений железа в тканях этих органов (Урал, горные районы Сатки). В Армении в почвах повышенное содержание молибдена, поэтому 37% населения страдает *подагрой*.

Недостаток в организме меди приводит к деструкции кровеносных сосудов, патологическому росту костей, дефектам в соединительной ткани. Кроме того, дефицит меди способствует раковым заболеваниям у людей пожилого возраста. Избыток меди в органах (гипермикроэлементоз) приводит к нарушению психики (*болезнь Вильсона*) и поражению некоторых органов (почек, печени, легких). Заболевания, вызванные повышенным содержанием меди в организме, называют гиперкупремиями.

Дефицит меди вызывает заболевание мозга у детей (*синдром Меннесса*), так как в мозге не хватает итихромоксидазы. На Урале дефицит йода в пище - от недостатка йода развивается *базедова болезнь*.

В Забайкалье, Китае, Корее население поражается деформирующими артрозами (*уровская болезнь*). Особенность болезни - размягчение и искривление костей. Почвы этих территорий имеют повышенное содержание Sr, Ba и пониженное Co, Ca, Cu. Установлено существование корреляции между пониженным содержанием Ca и повышенным содержанием Sr, аналога кальция, который более химически активен. Поэтому нарушается Ca-Sr обмен в костной ткани при уровской болезни. Происходит внутреннее перераспределение элементов, кальций вытесняется стронцием. В результате развивается стронциевый рахит.

Замена одних элементов другими обусловлена близостью их физико-химических характеристик (радиус иона, энергия ионизации, координационное число), разностью их концентраций и химической активности. Натрий замещается литием, калий - рубидием, барием, молибден - ванадием. Барий, имея одинаковый радиус с калием, конкурирует в биохимических процессах. В результате такой взаимозамещаемости развивается гипокалиемия. Ионы бария, проникая в костные ткани, вызывают эндемическое заболевание *Папинг*. Ионы бериллия нарушают процесс включения кальция в костную ткань, вызывая ее размягчение, что приводит к бериллиозу (*бериллиевоу рахиту*).

Элемент	Функции	Эффект токсичности
Железо	Образование гемоглобина, миоглобина, ферментов	Сидероз — отложение в тканях и мышцах, цирроз печени, диабет, нарушение баланса цинка, меди и кальция
Медь	Образование костей, регуляция состава крови, выработка ферментов	Цирроз печени, работа сердца, дефицит цинка, марганца и молибдена
Цинк	Состояние кожи, ногтей, волос, половых гормонов, обмен липидов и ферментов	Задержка роста, изменения в костном аппарате
Марганец	Репродуктивная функция, мышечные рефлексы, ЦНС	Подавленное настроение, сонливость, боли в конечностях
Хром	Входит в состав ферментов, нуклеиновых кислот, участвует в липидном и углеводном обмене	Нарушение процессов окисления, изменения иммунного статуса
Селен	Входит в состав ферментов печени, участвует в репродуктивной функции	Дерматит, выпадение волос, состояние ногтей
Молибден	Синтез и усвоение углеводов, жиров и ферментов	Подагра, угнетение активности цинка и железа, анемия
Иод	Образование гормонов щитовидной железы, регулирование энергообмена	Микседема — выпадение функции щитовидной железы
Кобальт	Определяет синтез витамина B_{12} и работу ЦНС	Кардиопатия, поражение органов дыхания, пищеварения, кроветворения
Мышьяк	У животных репродуктивная функция	Задержка роста, изменения в кожном покрове, ногтях, волосах, снижение слуха
Бром	Работа нейронов коры головного мозга	Заболевания органов дыхания, неврологические симптомы, поражения кожи
Бор	Обмен углеводов, синтез нуклеиновых кислот	Анемия, заболевания легких, желудочно-кишечного тракта, дефицит меди и кобальта
Фтор	Образование костей и зубов	Флюороз — признаки раннего старения, изменения в костях, печени, кариес
Литий	У животных репродуктивная функция	Нейротоксическое действие, угнетение функций щитовидной железы
Никель	В составе ферментов при всасывании железа	Изменения в печени, сердце. Канцерогенное действие

Элемент	Функции	Эффект токсичности
Кремний	Рост хрящевой и костной ткани	Силикоз – заболевания верхних дыхательных путей, легких, лимфатических узлов, истончение костей
Вапаций	Минерализация костей, зубов	Бронхиты, астма, заболевания кожи
Алюминий	От алюминия и до таллия токсичные микроэлементы, сведения об их функциях не приводятся	Поражения нейropsychической сферы (слабоумие), заболевания почек, легких, ломкость костей
Кадмий	—»—	Поражения легких, печени, почек. Распад костной ткани
Свинец	»	Угнетение дыхания, кроветворения, работы почек. Замедление синтеза протеина
Ртуть	—»—	Симптомы бронхита, пневмонии. Гастроэнтерит, заболевания почек. Потеря зрения. Нарушения деятельности ЦНС
Бериллий	—»—	Эмбриотоксичен. Поражения кожи, глаз, печени, сердечной мышцы
Барий	—»—	Менингоэнцефалит, нарушения кроветворения, органов дыхания и сердца
Висмут	—»—	Энцефалопатия. Поражения почек. Дерматиты
Таллий	—»—	Анемия. Неврологические симптомы, поражение ЦНС