

КЛАССИЧЕСКОЕ УНИВЕРСИТЕТСКОЕ ИЗДАНИЕ

Серия основана в 2010 году



Редакционный совет серии:

Председатель совета
ректор Белорусского
государственного университета
С. В. Абламейко

Члены совета:

*А. В. Данильченко (зам. пред.), Н. Н. Герасимович (отв. секретарь),
М. А. Журавков, С. Н. Ходин, И. С. Ровдо, Д. Л. Иванов,
В. В. Лысак, О. М. Самусевич, О. А. Ивашкевич (зам. пред.),
В. М. Анишик, П. А. Мандрик*

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н. К. Чертко

ГЕОХИМИЯ

Рекомендовано
Учебно-методическим объединением
по естественнонаучному образованию в качестве пособия
для студентов учреждений высшего образования,
обучающихся по специальностям 1-31 02 01 «География
(по направлениям)», 1-31 02 02 «Гидрометеорология»,
1-31 02 03 «Космоаэрокартография»,
1-33 01 02 «Геоэкология»



МИНСК
БГУ
2016

УДК 550.4(075.8)
ББК 26.30я73
Ч-50

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра физической географии Белорусского государственного
педагогического университета имени Максима Танка
(заведующий кафедрой кандидат географических наук, доцент *А. В. Таранчук*);
доктор географических наук, доцент *В. С. Хомич*

Чертко, Н. К.

Ч-50 Геохимия : пособие / Н. К. Чертко. — Минск : БГУ, 2016. — 295 с. — (Классическое университетское издание).
ISBN 978-985-566-328-8.

Рассматриваются общие закономерности в геохимии, биологические функции химических элементов, а также виды их миграции, особенности химизма компонентов ландшафта различных природных зон, включая Беларусь, способы геохимической оптимизации природной и техногенной сред, вопросы экологии.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по специальностям 1-31 02 01 «География (по направлениям)», 1-31 02 02 «Гидрометеорология», 1-31 02 03 «Космоаэрокартография», 1-33 01 02 «Геоэкология».

УДК 550.4(075.8)
ББК 26.30я73

ISBN 978-985-566-328-8

© Чертко Н. К., 2016
© БГУ, 2016

Уважаемые читатели!

Серия «Классическое университетское издание» была основана в 2010 году к 90-летию Белорусского государственного университета. Путь, который прошло наше учебное заведение в своем развитии, свидетельствует о становлении в нем собственной академической и научной традиции. Несомненно, опыт и знания, аккумулированные в стенах БГУ, являются не только предметом нашей гордости, но и достоянием всего белорусского общества. Одна из целей предлагаемой серии — сделать это достояние как можно более открытым и доступным.

Белорусский государственный университет всегда славился академичностью и фундаментальностью в подготовке специалистов. Однако сегодня этого уже недостаточно. От выпускника требуется умение быстро включаться в непосредственную практическую работу, которой свойствен синтез нескольких форм деятельности: собственно производственной, исследовательской, проектно-разработческой. В выигрыше в конечном итоге окажется тот, кто сегодня научится более эффективно создавать и применять знания, оперативно изменять технологии, совершенствовать и радикально трансформировать накопленный опыт. Вот почему совмещение преимуществ фундаментального и прагматического образования стало основой инновационно ориентированной подготовки будущих специалистов в нашем университете.

Серия отражает многолетний опыт научно-педагогической, методической и издательской работы БГУ. Ее цель — представить модель учебного текста, которая в своей структуре содержит набор программ образовательно-научно-производственной деятельности будущих специалистов. Реализация этой модели позволит обеспечить

универсализм выпускника, его способность к эффективному решению важных задач, стоящих перед Республикой Беларусь на национальном и международном уровне.

Классическое университетское издание, являя собой сплав научной и педагогической мысли, призвано формировать особую культуру знания — передового и доступного, теоретического и практического, общекультурного и специализированного. Словом, такого знания, которое будет работать.

Книги этой серии должны стать образцом научно-методического обеспечения современного образовательного процесса в высшей школе, утвердить ведущую роль нашего университета в качестве национального научно-методического центра Республики Беларусь.

Надеемся, что серия «Классическое университетское издание» состоится и как одно из слагаемых особой культурно-образовательной среды БГУ, которая будет способствовать интеллектуальному росту и творческой созидательной деятельности наших студентов.

*Ректор Белорусского
государственного университета
академик НАН Беларуси, профессор*



С. В. Абламейко

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фундамент природных систем составляют стабильные атомы химических элементов, сочетания которых образуют разнообразные молекулы. Их изучает химия — наука о составе, строении, свойствах веществ и их превращениях. Комбинации молекул создают более сложные вещества неорганической, органической и органо-минеральной природы, что является предметной областью геохимии. Таким образом, химия послужила основой для возникновения и развития геохимии — фундаментальной геологической и географической дисциплины о химическом составе Земли и планет, состоянии и динамике процессов миграции атомов в космосе, на Земле и в живых организмах, которая, в свою очередь, стала основой для изучения других географических учебных дисциплин — земледования, геологии, почвоведения, физической географии, а также географических, гидрохимических, аэрокосмических и экологических исследований.

Достижения геохимии позволяют устанавливать химическое состояние природной и техногенной сред, давать оценку и разрабатывать способы геохимической оптимизации на глобальном и региональном уровнях. Решение этих задач требует знаний о геохимической, биологической и экологической функциях химических элементов, особенностях их миграции, концентрации в зависимости от природных условий и процессов.

На основе полученных знаний по дисциплине «Геохимия» студент должен уметь решать практические задачи: оценивать природную или техногенную ситуацию и предлагать способы, включая геохимические, по ее оптимизации, а также, зная свойства химических элементов, их синергизм или антагонизм, формулировать основные положения программы по ликвидации возникших негативных последствий техногенной деятельности человека.

Поскольку все живые организмы представлены органическими и частично органо-минеральными соединениями, в геохимии рассматриваются также их природа, классификация и номенклатура.

Особое внимание уделяется вопросам геохимии коры выветривания, гидросферы, биосферы, атмосферы и процессам, протекающим в них и направленным на вынос или аккумуляцию элементов.

Для лучшего усвоения материала и концентрации внимания на важнейших положениях и закономерностях в пособии приводятся примеры решения типовых задач.

В окружающем нас мире природа представлена различными видами динамичной материи (объектами и системами). Вид материи, обладающий при определенных условиях постоянными свойствами, называется веществом, а превращения веществ — явлениями или процессами. Превращение веществ — сущность химической формы движения материи, которая определяется взаимодействием электронных оболочек атомов и молекул.

В природе процессы в значительной мере обусловлены поглощением и накоплением солнечной энергии, превращением веществ с выделением энергии. Природные явления проявляют себя как результат взаимодействия биосистемы со средой и воспринимаются визуально или ощущаются нервной системой живых организмов. Они могут протекать в различной форме — газообразной, жидкой или твердой — и, несмотря на постоянное изменение среды и объектов, при определенных внешних условиях в них поддерживается постоянство кислотно-щелочного баланса, концентрации ионов и веществ.

Таким образом, при изучении превращения веществ в природе химия тесно связана с другими естественными науками: физикой, географией, геологией, биологией.

Геохимия возникла на стыке химии, геологии и географии. Составная часть геохимии — *геохимия ландшафта* — выявляет географические закономерности распространения и миграции химических элементов в ландшафтной оболочке Земли. Взаимодействие геохимии и биологии привело к возникновению *биогеохимии*, устанавливающей распределение химических элементов в живых организмах и среде их обитания.

Геохимия зародилась в XX столетии и как отдельная наука имеет свой предмет и задачи, методы и методики исследования, самостоятельное научное направление в цикле геолого-географических наук.

Геохимия изучает миграцию, концентрацию и рассеяние химических элементов под влиянием природных условий (внешних факторов миграции) и процессов при различных термодинамических физико-химических условиях.

Предмет и задачи геохимии. Объектом геохимических исследований и предметом изучения геохимии являются химические элементы Земли и космоса, их образование и распределение. Химические элементы в космосе более детально изучает *космохимия*.

В геохимии методологически выделяют геохимию элементов, систем и процессов. Это три аспекта фундаментальных проблем данной науки.

Геохимия элементов изучает и описывает поведение элементов в различных природных и техногенных системах, процессах на основе влияния внутренних факторов миграции (атомные и ионные радиусы, валентность, электроотрицательность, тип химической связи и др.).

Геохимия систем описывает поведение сочетания химических элементов в конкретных системах (коре выветривания, ландшафтах, гидросфере, атмосфере) с учетом физико-химического анализа, который основан на законах и положениях равновесной термодинамики, саморазвития целостных систем.

Геохимия процессов рассматривает факторы и механизмы миграции химических элементов в пространстве при изменении температуры, давления, плотности, концентрации и других параметров среды. В одном и том же процессе химические элементы ведут себя по-разному, подчиняясь законам кинетики и динамики. Индикаторами условий геохимических процессов, которые сохраняют информацию, могут быть изменение состояния вещества, образование минералов переменного состава, валентность элемента, изотопные отношения элементов.

Местоположение химических элементов в природе при кажущейся хаотичности определяется строением и свойствами их атомов, природными условиями. Отсюда вытекают следующие задачи геохимии:

- изучение свойств химических элементов, их функций, закономерностей распределения в минералах, породах, почвах, живых организмах, в твердых, жидких и газообразных средах;
- выявление закономерностей сочетания химических элементов в различных условиях Земли и космоса;
- изучение специфики участия химических элементов в построении космоса, Земли, ландшафтов, живого вещества;
- исследование использования химических элементов человеком (техногенез);
- изучение региональной геохимии, оценка геохимической ситуации, использование геохимических методов при поиске полезных ископаемых;
- разработка геохимических способов оптимизации среды.

Теоретическое и практическое значение геохимии. Прогресс геохимии способствует развитию географии. Химический подход к географическим явлениям становится неизбежным при изучении процессов выветривания (гипергенеза), явлений окраски ландшафтов, формирования ландшафтных зон суши и моря. По изотопам кислорода стало возможным определять температуру древних морей в числовых единицах (градусах), расширять палеогеографические реконструкции и решать вопросы палеоэкологии, т. е. условий обитания организмов в прошлом.

Геохимия устанавливает более глубокую взаимосвязь между компонентами ландшафта прошлого и настоящего, исследует вещественный обмен между геосферами и живым веществом суши и моря. Меченые атомы ^3H , ^{14}C позволяют уточнять особенности газового баланса в ландшафте.

В решении вопросов теории и практики географии незаменимо изучение круговорота химических элементов с участием живых организмов. Живое и косное вещества взаимно дополняют друг друга в процессе круговорота веществ. Все теснее с геохимией связывается учение о полезных ископаемых, привлекаются методы геохимии изотопов для выяснения генезиса, возраста и этапов формирования различных месторождений.

Геохимия и космохимия утверждают единство мира во всем его многообразии с помощью теории атома и изотопных соотношений. Вещество Земли отражает далекие по времени космические процессы, количественный набор разновидностей атомов и разнообразие химического состава Земли и космоса.

Предыстория и история геохимии, ее связь с другими науками. В Античности уже существовали представления о естественной истории атомов. Первые опыты и знания по химии древние жители Вавилона, Египта, Китая, Индии получали при выплавке стали, железа, меди, свинца, золота.

В эпоху Средневековья в Западной Европе углубление знаний по химии происходило стихийно, в основном в связи с трудами алхимиков. Ряд идей о круговороте веществ в природе, использовании лекарств принадлежит швейцарскому врачу Т. Парацельсу (1493–1541). Он стал применять в качестве лекарств неорганические вещества, чем побудил врачей к изучению химии. Его современник – ученый и врач Г. Агрикола (1494–1555) изучал рудные месторождения Центральной Европы и в своих работах дал первую информацию по металлургии, минералогии и горному делу.

Понятие о химическом элементе было введено в науку английским врачом и химиком Р. Бойли (1627–1691). Он интересовался также химией океана и атмосферы. В 1676 г. Х. Пюйгенс (1629–1695) высказал идею о единстве химического состава космоса. Вопросы химии Земли в планетарном масштабе были затронуты в работах английского ученого Э. Галлея (1656–1742) – попытка определения возраста океана по накоплению в нем солей – и французского естествоиспытателя Л. Бюффона (1707–1788) – описание истории Земли, начиная с ее огненно-жидкого состояния [1].

В первой половине XVIII в. М. В. Ломоносовым (1711–1765) был открыт и сформулирован закон сохранения вещества – фундаментальный закон всего естествознания. Ученый также много внимания уделял химии земной коры. Позже француз Лавуазье в работе «Элементарный трактат по химии» (1789) приводит определение химического элемента. Им был описан 31 элемент: O, N, H, S, P, C, Cl, F, B, Sb, Ag, As, Bi, Co, **Cu, Sn, Fe**, Mn, Hg, Mo, Ni, **Au**, Pt, **Pb**, W, Zn, Ca, Mg, Ba, Al, Si (выделенные элементы были известны уже в древности).

В последнем десятилетии XVIII в. были обнаружены U, Zr, Sr, Ti, Y, Be, Cr, Te. В XIX в. открыты или выделены в чистом виде:

1800–1809 гг. – Na, K, Nb, Rb, Pd, Ce, Ta, Os, Ir;

1810–1819 гг. – Li, Se, Cd, I;

1820–1829 гг. – Br, Th;

1830–1839 гг. – V, La;

1840–1849 гг. – Ru, Tb, Er;

1850–1869 гг. – Rb, In, Cs, Tl;

1870–1879 гг. – Sc, Ga, Sm, Ho, Tu, Yb;

1880–1889 гг. – Ge, Pr, Nd, Gd, Dy;

1890–1899 гг. – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Po, Ra, Ac [2].

Периодическая таблица была в основном заполнена к 1900 г., за исключением Eu (1901), Lu (1907), Hf (1925), Re (1925).

В течение XIX в. геохимические данные накапливались главным образом в связи с общими химическими, геологическими, петрографическими и минералогическими исследованиями [1].

В 1802 г. В. Говардом в Англии и в 1804 г. Т. Е. Ловицем в России были выполнены первые химические анализы метеоритов. В 1815 г. английский минералог В. Филлипс впервые предпринял попытку выяснить средний химический элементарный состав десяти макроэлементов земной коры. Польский химик и врач А. Снядецкий в 1804 г. высказал мысль о закономерном круговороте всех химических элементов земной коры. Французский геолог Ж. Б. Эли-де-Мон (1798–1874) впервые описал химическую эволюцию Земли, основываясь на физических и химических свойствах элементов. В 1842 г. в работе швейцарского химика Х. Шенбейна *впервые появился термин «геохимия»*: «Уже несколько лет тому назад я публично высказал свое убеждение, что мы должны иметь геохимию, прежде чем может идти речь о настоящей геологической науке...» (цит. по: [1]).

В 1859 г. немецкими учеными химиком Р. Бунзеном и физиком Г. Кирхгофом был разработан метод спектрального анализа. В 1869 г. Д. И. Менделеев открыл периодический закон химических элементов. Во второй половине XIX в. накапливается аналитический материал по химическому составу минералов и горных пород, вод суши и Мирового океана. На основании собственных и уже опубликованных другими учеными данных по химическому составу пород и минералов американский химик *Ф. У. Кларк в 1889 г. дает первую сводную таблицу среднего химического состава земной коры*. В 1908 г. выходит капитальная сводка Ф. У. Кларка по геохимии «Data of Geochemistry» (приводится по: [1]).

Быстрый рост атомно-молекулярного учения способствовал следующим открытиям: в 1896 г. — радиоактивности, в 1897 г. — электрона, в 1911 г. — атомного ядра, созданию первой модели атома. В 1913 г. установлен закон Мозли: химический порядковый номер элемента в таблице Д. И. Менделеева равен заряду атомного ядра. В 1932 г. принимается нейтронно-протонная модель атомного ядра.

В 1924 г. В. М. Гольдшмидт предложил геохимическую классификацию элементов. Ему принадлежит формулировка целей и задач геохимии. Изучение распределения элементов в природе было связано с разработкой новых и более точных методов анализа — рентгено-спектрального, полярографического, радиохимического [2].

В создании современной геохимии первой половины XX в. ведущая роль принадлежит ученым В. М. Гольдшмидту, В. И. Вернадскому, А. Е. Ферсману, которые вместе с Ф. У. Кларком считаются классиками геохимии.

Работы В. И. Вернадского охватывают многие разделы геохимии — от состава силикатов до состава живых организмов и природных вод. Работы А. Е. Ферсмана посвящены изучению миграции химических элементов в зависимости от строения их атомов и физико-химических свойств. Ученый выделил факторы миграции и дал классификацию геохимических процессов, он является основателем геохимических методов поисков полезных ископаемых.

Российский почвовед Б. Б. Полынов (1877–1952) разработал учение о коре выветривания и положил начало новому направлению в науке — *геохимии ландшафтов*, развитие которого продолжили А. И. Перельман, М. А. Глазовская, В. В. Добровольский, В. Б. Сочава, Н. С. Касимов, В. А. Снытко, В. А. Алексеенко, Е. Г. Нечаева, Н. Д. Давыдова, А. Ю. Опекунов и др.

Это направление геохимии развивал в своих трудах А. И. Перельман «Очерки геохимии ландшафта», «Геохимия ландшафта» и других научных работах [17].

Первое руководство по ландшафтно-геохимическому исследованию создала М. А. Глазовская (1964): автор выявила накопление в ландшафтах продуктов техногенеза и формирование геохимических аномалий, изучила устойчивость природных ландшафтов к техногенезу и прогноз опасности их загрязнения («Геохимия природных и техногенных ландшафтов» 1988, 2007).

На кафедре геохимии ландшафтов и географии почв МГУ исследовались закономерности миграции и концентрации техногенных веществ, формы отложений элементов на местных геохимических барьерах, миграции и накопления нефти и полициклических ароматических углеводородов в различных типах ландшафтов (М. А. Глазовская, Н. С. Касимов, А. Н. Геннадиев, Ю. И. Пиковский и др.).

Время становления геохимии делят на три периода.

Первый период (первая половина XX в.): формулировка и решение фундаментальных проблем — оценка распространенности и установление основных закономерностей распределения химических элементов в природных объектах.

Второй период (вторая половина XX в.): разработка физико-химических основ интерпретации поведения химических элементов в природных процессах.

Третий период (конец XX в. — начало XXI в.): создание физико-химических моделей поведения химических элементов в геологических процессах и разработка геохимических критериев решения проблем геологии и других наук.

Развитие геохимии в Беларуси. Белорусская школа геохимии, созданная академиком К. И. Лукашёвым, представлена такими учеными, как А. А. Махнач, В. К. Лукашёв, В. Е. Бордон, В. А. Ковалев, А. В. Кудельский, М. П. Оношко, В. А. Кузнецов, В. С. Хомич, Т. И. Кухарчик, С. В. Какарека, Н. К. Чертко, М. Г. Ясовеев, Н. В. Михальчук и др. Основное внимание в их работах уделяется геохимии зоны гипергенеза, природных, техногенных и агроландшафтов.

В истории становления и развития геохимии ландшафта Беларуси можно выделить три этапа [3].

Первый этап (начало 1950-х — середина 1960-х гг.) берет начало с организации кафедры геохимии и полезных ископаемых в БГУ под руководством К. И. Лукашёва. В работах «Геохимические процессы миграции и концентрации химических элементов в биосфере» (1957), «Основы литологии и геохимии коры выветривания» (1958) и др. закладываются основы развития региональной геохимии.

Второй этап (середина 1960-х — конец 1970-х гг.) связан с широкомасштабным геохимическим изучением процессов лито-, гидро- и педогенеза на территории Беларуси. Этому способствовало создание в АН БССР в 1971 г. Института геохимии и геофизики.

Третий этап (начало 1980-х гг. — настоящее время) связан с ландшафтно-геохимическим изучением проблем техногенного воздействия и загрязнения природной среды. На этом этапе существенный вклад в развитии геохимии техногенных ландшафтов внесли научные сотрудники Института природопользования НАН Беларуси и Белорусского научно-исследовательского геологоразведочного института (БелНИГРИ). Геохимия агроландшафтов была и остается в центре внимания научных исследований кафедры почвоведения и земельных информационных систем БГУ.

Сотрудники БелНИГРИ впервые в Беларуси провели геохимическое районирование и составили карту кристаллического фундамента Беларуси, установили геохимическую специализацию пород метаморфических, магматических и метасоматических комплексов и отдельных интрузивных массивов, что позволило выявить общие особенности распределения элементов в главных геологических структурах [4, 5].

Часть I

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕОХИМИИ ЭЛЕМЕНТОВ



Глава 1

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГЕОХИМИИ, ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

1.1. ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЛАНДШАФТАХ

Ландшафт, по определению А. И. Перельмана (1975), — это сложная неравновесная система, в которой происходит взаимодействие и взаимопроникновение химических элементов породы, почвы, воды, воздуха, живых организмов [6].

Научный термин «ландшафт» впервые использовал А. Гумбольдт в первой половине XIX в., географами заимствован в XX в. Впоследствии был положен в основу названия нового научного направления — ландшафтоведения.

В геохимии ландшафта понятие «элементарный ландшафт» используется как географическая единица с целью исследования, классификации и картографирования. В близких научных направлениях в качестве элементарной единицы используются термины «биогеоценоз» в биогеографии и «фация» — в ландшафтоведении.

Элементарный ландшафт в геохимии ландшафта представляет собой участок территории с однородным рельефом, породой, почвенной разновидностью, биогеоценозом, например лишайниковый бор. Площадь его может составлять от нескольких квадратных метров до сотен и более квадратных километров (полесский ландшафт). Верхняя граница элементарного ландшафта проводится по высоте распространения микроорганизмов и пыли в тропосфере, нижняя — по первому от поверхности горизонту грунтовых вод.

В пределах элементарного ландшафта под воздействием механических, химических и биологических факторов образуется «микрорельеф», например кочка на болоте, муравейник в лесу. Б. Б. Полынов [7] назвал их *предельными структурными элементами* ландшафта или *детальми*.

По условиям миграции химических элементов Б. Б. Полынов (1952) предложил различать следующие виды элементарных ландшафтов: элювиальный, супераквальный, субаквальный. М. А. Глазовская (1964) дополнила их новыми видами в пределах основных элементарных ландшафтов (рис. 1) [8].

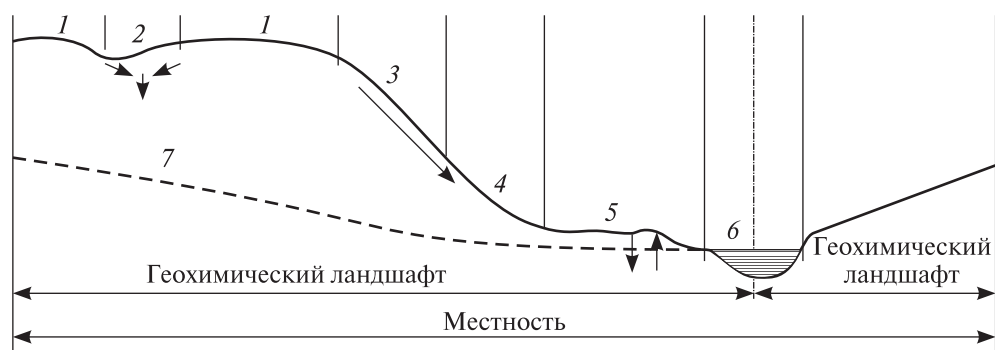


Рис. 1. Элементарные геохимические ландшафты [8] (с дополнением Н. К. Чертко):

- 1 – элювиальный; 2 – элювиально-аккумулятивный; 3 – трансэлювиальный;
4 – трансэлювиально-аккумулятивный; 5 – супераквальный; 6 – субаквальный;
7 – уровень грунтовых вод

Элювиальный элементарный ландшафт выделяется на повышенных формах рельефа и развивается автономно. А. И. Перельман предложил называть его *автономным* элементарным ландшафтом. Слагающие его породы по вертикальному профилю могут быть однородны или разнородны по соотношению песка и глины, происхождению. Почвенная разновидность – автоморфная (атмосферного увлажнения). Химические элементы привносятся только с атмосферными осадками и пылью. Грунтовые воды залегают глубоко и в почвообразовательном процессе не принимают участия. Преобладает вертикальная миграция химических элементов вниз по профилю. В ходе эволюции из элювиального элементарного ландшафта выносятся большинство химических элементов, частично аккумулируются химические элементы растительностью.

В условиях аридного (сухого) климата происходит засоление профиля почв и пород, чему способствует галофитная (аккумулирующая соли) растительность. По профилю элювиального элементарного ландшафта происходит окисление химических элементов. Это способствует миграции Cr, V, Mo, Se, U и осаждению Fe, Mn, Co, Ti, Zr, других элементов.

В пределах элювиальных элементарных ландшафтов иногда встречаются понижения на глинистых или суглинистых породах, в которых аккумулируются химические элементы, перемещенные с повышенных участков, иногда протекает процесс заболачивания. Такой ландшафт называется *элювиально-аккумулятивным*.

Иногда у элювиального элементарного ландшафта бывают выражены склоны различной крутизны. В таких случаях верхнюю половину склона относят к *трансэлювиальному* элементарному ландшафту, а нижнюю – к *трансэлювиально-аккумулятивному*. С верхней половины склона активно механически выносятся частицы почвы и аккумулируются в нижней половине с образованием делювиальных (смытых со склонов) и пролювиальных (наносов у подножия гор) отложений.

Супераквальный (надводный) элементарный ландшафт формируется в пониженных формах рельефа. Почвенно-грунтовые воды залегают в пределах почвенного профиля, местами в зоне корнеобитаемого слоя. Здесь развиваются полугидроморфные и гидроморфные почвы, в которых аккумулируются и куда частично

выносятся химические элементы. Продуктивность растений в гумидном (влажном) климате ограничивается избытком влаги и недостатком кислорода, в аридном (сухом) — аккумуляцией легкорастворимых солей. В супераквальном элементарном ландшафте создаются условия для восстановления химических элементов и соединений, что способствует миграции и выносу Fe, Mn, Co и других элементов, аккумуляции V, Se, Mo, U.

В зависимости от активности миграции грунтовых вод и водообмена супераквальные элементарные ландшафты бывают *транссупераквальными* с проточными водами (пойма) и *собственно супераквальными* — с застойными водами замкнутых понижений (болото вне поймы).

Субаквальный (подводный) *элементарный ландшафт* формируется на различных по составу подводных отложениях рек, озер, шельфовой зоны морей и океанов. Химические элементы привносятся с твердым и жидким стоком из элювиальных и супераквальных ландшафтов. В субаквальном ландшафте наносы и отложения постепенно при уплотнении превращаются в породу. Она служит источником поступления химических элементов в водные растения. При отмирании и разложении растений откладываются сапропели — органо-минеральные соединения с высоким содержанием битумов. В этих условиях металлы восстанавливаются и при наличии сероводорода осаждаются в форме сульфидов.

В зависимости от активности миграции вод субаквальные элементарные ландшафты подразделяются на *трансаквальные* — с проточной водой (ландшафты проточных озер и рек) — и *аквальные* — с непроточной водой (ландшафты непроточных озер и водоемов).

В поймах рек выражено сезонное изменение водного режима. В межень, т. е. при низком уровне воды, миграция элементов осуществляется по типу транссупераквальных ландшафтов, в половодье — по типу трансаквальных.

Супераквальный и субаквальный ландшафты называют *подчиненными*, так как на их формирование влияют продукты выветривания (разрушения) и почвообразования элювиальных ландшафтов.

Сочетание элементарных ландшафтов (от повышенных элементов рельефа к местному водоему или местному понижению) называют *геохимическим* ландшафтом.

Геохимический ландшафт. Обмен химическими элементами происходит в ряду основных элементарных ландшафтов: элювиальный → супераквальный → субаквальный. Вместе они составляют геохимический ландшафт. Он может быть представлен полным и неполным рядом, т. е. из него может выпадать субаквальный или супераквальный ландшафт.

Если в подчиненные элементарные ландшафты (супераквальный, субаквальный) поступают элементы только своего ряда элементарных геохимических ландшафтов (фаций), то такие ландшафты называют *автохтонными* (геохимически подчиненными). Если в подчиненный элементарный ландшафт поступают химические элементы из других рядов фаций, то их называют *аллохтонными* (геохимически слабо подчиненными).

Последовательное чередование или сочетание геохимических ландшафтов (рядов фаций), сходных по условиям миграции, образует *местный* ландшафт, или

местность. М. А. Глазовской выделены простые и сложные, одноступенчатые и многоступенчатые местные ландшафты.

Сложные местные ландшафты характерны для северной части Беларуси: чередование моренных холмов, верховых болот, лугов, озер. Для сравнения: горные системы характеризуются многоступенчатыми разновысотными простыми и сложными местными ландшафтами.

Сопряжение в ландшафте — это характерный для каждого геохимического ландшафта тип обмена веществ (миграции элементов). Различают геохимические ландшафты с *совершенным* и *несовершенным* сопряжением.

При совершенном сопряжении в геохимическом ландшафте кора выветривания, т. е. верхняя часть земной коры, монолитная (песчаные породы Полесья, песчаные, супесчаные, суглинистые или глинистые породы), почвенно-грунтовые воды участвуют в переносе химических элементов из элювиальных ландшафтов в подчиненные.

Несовершенное сопряжение определяется по одному из следующих критериев или их сочетанию: кора выветривания гетеролитная по вертикальному или горизонтальному профилю; грунтовые воды залегают глубоко и не участвуют в переносе химических элементов из автономного в подчиненные ландшафты. В Беларуси это ландшафты с покровными маломощными супесями, которые подстилаются суглинком или песком. Для сравнения: в пустыне при однородных песках грунтовые воды залегают глубоко и не участвуют в переносе химических элементов.

Морфология элементарного ландшафта. Морфологические особенности элементарных ландшафтов изучены недостаточно. В литературе приводятся лишь сведения о площади и форме, вертикальном строении и мощности, сделана попытка объяснить причину окраски ландшафта.

Площадь и форма элементарного ландшафта чаще всего зависят от рельефа, реже от породы. Как уже отмечалось, элементарный ландшафт может занимать площадь от нескольких квадратных метров до десятков квадратных километров, например низинные болота Полесья и Западной Сибири, солонцы и такыры Средней Азии. Элементарные ландшафты могут иметь круглую, эллипсоидную, полосчатую, зигзагообразную, дугообразную и другие формы.

Вертикальный профиль элементарного ландшафта делится на ярусы и горизонты. В надземной части располагается *ярус живого вещества*. Для него характерна концентрация элементов-органогенов (С, Н, О, N). Мощность яруса живого вещества максимальна во влажных экваториальных лесах, минимальна — в водорослевых и лишайниковых сообществах пустынь.

Ниже расположен *ярус почв*, мощность которого определяется степенью интенсивности почвообразовательного процесса. В пределах этого яруса выделяются почвенные горизонты, которые различаются содержанием элементов. В почвенной толще протекают процессы взаимодействия между живыми организмами и органо-минеральными соединениями.

Ниже яруса почв расположена порода, где протекают физико-химические процессы, которые носят общее название — выветривание, или собственно гипергенез. Здесь формируется вертикальный *ярус коры выветривания*. Самый нижний ярус вертикального профиля ландшафта — *ярус грунтовых вод*. Его геохимические

процессы определяются режимом и составом вод и водовмещающих пород, составом химических элементов, поступающих из ярусов коры выветривания и почв.

В элементарных ландшафтах возможно отсутствие отдельных ярусов. Верхний водоносный горизонт может находиться за пределами ярусов в горах, иногда он совмещается с корой выветривания или почвенными горизонтами.

Окраска ландшафта — важный морфологический признак. По современным представлениям окраска — физическое явление селективного поглощения или отражения кристаллом определенного диапазона электромагнитного излучения в пределах видимой области спектра [9].

Окраски минеральных соединений по их происхождению впервые разделил А. Е. Ферсман (1936). Он описал *идиохроматические*, т. е. собственные; *аллохроматические*, вызванные наличием в кристалле минерала второстепенных элементов — хромофоров (титан, железо, марганец, хром и др.); *псевдохроматические*, связанные с интерференционными явлениями [10].

Общая окраска ландшафта зависит от наиболее распространенных элементов и минералов, а также от органических соединений: совокупность ионов кремния придает кварцевому песку прозрачность; белый цвет почвенных новообразований степных и пустынных ландшафтов объясняется наличием кальция или натрия (корки солончаков, известковые конкреции).

В ярусах почв и коры выветривания преобладание оттенков красного или желтого цвета является результатом присутствия трехвалентного железа и гидрофильности его соединений. Зелено-голубой цвет глеевых горизонтов заболоченных почв определяется двухвалентным железом. Оттенки окраски изменяются также в зависимости от степени увлажнения породы. Влажная почва имеет более яркий и темный оттенок по сравнению с аналогичной сухой породой.

Окраску высших растений создают антоцианы, которые содержатся во всех растительных тканях. Цвет антоцианов определяется их структурой и физическими свойствами растворителя. С увеличением количества фенольных гидроксильных групп (ОН) цвет изменяется от розового к синему, а метилирование (CH_3) гидроксильных групп изменяет цвет от синего к розовому. Антоцианы меняют цвет также под влиянием реакции растительного раствора, ионов металлов. Например, цианидин в кислом растворе имеет красный цвет, в щелочном — синий. При добавлении хлорида алюминия к раствору цианидина и его производных цвет раствора переходит из красного в синий.

Понижение температуры воздуха влияет на изменение цвета листьев высших растений — в них уменьшается количество хлорофилла, что объясняется проявлением прежде всего производных цианидина. Благодаря этому создается разноцветный осенний пейзаж.

1.2. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОХИМИИ

Геохимические методы поисков полезных ископаемых. Для поисков месторождений полезных ископаемых успешно применяется комплекс геохимических методов: *литогеохимический, атмогеохимический, гидрогеохимический, биогеохимический.*

Наибольшего развития и эффективности достигли литогеохимические методы поисков по вторичным ореолам и потокам рассеяния, в меньшей степени — по первичным геохимическим ореолам рассеяния. Верхние горизонты суши, в которых протекают процессы выветривания, ведущие к разрушению и ликвидации ранее образовавшихся местных концентраций химических элементов, называются *полем рассеяния месторождений полезных ископаемых*.

С помощью литогеохимического метода выявляется аномалия в рудовмещающих породах, которая называется первичным ореолом. В ходе миграции химических элементов за пределы первичного ореола возникают зоны повышенных содержаний ценных или сопутствующих элементов. Это *вторичные ореолы рассеяния месторождений*.

Атмогеохимический метод поисков основан на определении свободного, растворенного и сорбированного газа вокруг месторождений первичного и вторичного газового ореола. Эти методы развиваются в трех направлениях: газовой съемки по подпочвенному воздуху, газо-ртутного метода, водно-гелиевой съемки.

Объектом исследования гидрогеохимического метода служат поверхностные и подземные воды. Существует подводный вариант метода при поисках газа и нефти на шельфе, руд в районах рифтовых зон. Эти методы эффективны также при поисках калийных солей, металлических ископаемых. Водные ореолы и потоки рассеяния простираются на тысячи метров. У источника, колодца, скважины используются полевые лаборатории для выполнения анализов.

При биогеохимическом методе поисков рудных месторождений объектом исследования являются отдельные части растений: ветки, листья, кора или корни, так как химические элементы в растениях распределены неравномерно. Этот метод используется в горных районах, в местах перекрытия коренных пород осадочными отложениями небольшой мощности. По концентрации химических элементов в растениях определяют ореолы рассеивания и сами месторождения. В настоящее время хорошо изучены закономерности накопления растениями элементов-индикаторов в пределах рудных биогеохимических ореолов, способы интерпретации аномалий, приемы составления карт. Важным моментом в работе является выбор не только вида растения, но и его составной части как индикатора поиска.

В области здравоохранения геохимические методы позволяют выявить заболевания геохимического генезиса, которые развиваются при избытке или недостатке химических элементов в природной среде и местных продуктах питания. В настоящее время известны заболевания, вызванные избытком или недостатком фтора, бора, кальция, йода, железа, избытком стронция, недостатком кобальта в природных или техногенных ландшафтах.

В практике сельского хозяйства геохимия имеет свою область исследования. Оптимизация агроландшафтов и их охрана требуют рассмотрения природных процессов в динамике и статике. Для этого проводят комплексное изучение природных и агроэкологических ландшафтных систем методом стационарных и экспедиционных исследований. Содержание исследований включает: изучение биологического круговорота и баланса химических элементов, геохимического

режима агроценозов (суточный, декадный, сезонный, многолетний), установление оптимального соотношения между химическими элементами в компонентах агроландшафта, разработку прогноза возможных путей регулирования содержания и миграции элементов.

1.3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

В природе — при кажущейся хаотичности распределения химических элементов, живых организмов — существуют определенные закономерности и законы, которым подчинены структуры, системы, процессы и явления. Строение природных минералов представляет собой последовательное соединение и взаимное расположение атомов в молекуле с учетом длины отдельных связей, величины валентных углов, распределения электронной плоскости в молекуле или веществе, минерале. Различают физические и химические свойства веществ, которые зависят от их химического состава и строения. Вещества бывают простые и сложные, органические и неорганические. Они постоянно изменяются под воздействием воды, температуры, давления, концентрации среды. Эти изменения (явления) могут быть физической и химической природы.

При физических явлениях сменяется агрегатное состояние вещества, форма, скорость движения. Иногда образуются новые вещества, например, радиоактивные элементы при распаде превращаются в стабильные изотопы новых элементов.

При химических явлениях (химических реакциях) образуются новые соединения без изменения общего числа и природы атомов, из которых состоят исходные и вновь образованные вещества. Происходит разрыв химической связи в исходных веществах и формируются новые химические связи в новых соединениях.

Таким образом, состояние и трансформация вещества в природе подчиняются определенным законам, среди которых основополагающими являются закон сохранения массы вещества, закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон Авогадро, периодический закон Менделеева, закон Гольдшмидта.

Закон сохранения массы вещества

Закон сохранения массы вещества был экспериментально доказан в 1748 г. М. В. Ломоносовым, несколько позже, в 1789 г., А. Лавуазье. Ученые проводили опыты, нагревая вещество в запаянных сосудах. При таких реакциях масса вещества в сосудах до реакции и после нее сохранялась. В настоящее время этот закон формулируется так: *масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции*. Иногда его называют законом сохранения веса веществ, так как в одной и той же географической точке вес пропорционален массе.

Сохранение в природе массы веществ объясняется тем, что при химических реакциях общее количество атомов не изменяется, а происходит их перегруппировка. Все расчеты по химическим уравнениям производятся на основании этого закона. Лишь в реакциях с открытыми сосудами и в микромире этот закон нарушается.

Если реакции протекают с выделением тепла (экзотермические), то масса конечных продуктов будет меньше массы исходных веществ на величину массы выделившегося тепла. При реакциях поглощения тепла (эндотермических) масса конечного продукта будет больше на величину массы поглощенного тепла. Однако изменение массы настолько мало, что не фиксируется современными измерительными приборами, в ядерных же реакциях его следует учитывать вследствие выделения энергии. Экзотермические реакции характерны для извергающейся и остывающей магмы, для ядерных реакций, эндотермические — для растворенных в воде веществ, реакций термоядерного синтеза химических элементов на звездах. В микромире сумма масс элементарных частиц до реакции не равна сумме масс частиц после реакции. Поэтому при расчетах ядерных реакций опираются на закон взаимосвязи массы и энергии, т. е. материи. В таком случае реально следующее: *суммарные масса и энергия веществ, вступающих в реакцию, всегда равны суммарным массе и энергии продуктов реакции.*

Количество вещества. Моль. Молярная масса. Количество вещества (V) — физико-химическая величина, которая показывает число структурных единиц (молекул, атомов, ионов) в веществе. Единицей количества вещества является *моль* — количество вещества, которое содержит столько структурных единиц, сколько содержится атомов изотопа в углероде ^{12}C массой 0,012 кг (12 г). Один моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, атомов или других частиц. Это число Авогадро (N_A). Его можно рассчитать так: если масса (m_a) атома углерода равна $2,0 \cdot 10^{-26}$ кг, то число атомов в 12 г (0,012 кг) углерода

$$N_A = 0,012 \text{ кг/моль} / (2,0 \cdot 10^{-26} \text{ кг}) = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

В 1 моле H_2O содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул воды.

В 1 моль-атоме кислорода (O) — $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода.

В 1 моль-молекуле O_2 — $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул кислорода.

Между числом частиц N и количеством вещества V имеется зависимость: $N = N_A \cdot V$, где N_A — постоянная Авогадро.

Масса 1 моля вещества называется молярной массой (M) и измеряется в кг/моль или г/моль: $M = m/V$, где m — масса вещества.

Числовое значение молярной массы вещества г/моль равно относительной молекулярной массе M_r , если вещество состоит из молекул, или относительной атомной массе A_r , если вещество состоит из атомов. Примеры: для калия (K) $A_r = 39$ и M также 39 г/моль,

для азота (N_2) — $M_r = 28$ и $M = 28$ г/моль,

для NaOH — $M_r = 40$ и $M = 40$ г/моль,

для HNO_3 — $M_r = 63$ и $M = 63$ г/моль.

Относительная атомная масса элемента (A_r) в таблице — это средняя величина массовых чисел изотопов элемента с учетом процентного содержания каждого изотопа (атомы одного элемента, которые имеют одинаковое число протонов, но разное число нейтронов). Например, процентное содержание двух изотопов углерода, встречающихся в природе, следующее: $^{12}_6\text{C}$ (98,88 %), $^{13}_6\text{C}$ (1,12 %). Относительная атомная масса углерода вычисляется так:

$$A_r(\text{C}) = (12 \cdot 98,88 + 13 \cdot 1,12)/100 = 12,1.$$

Таким образом, химический элемент — это вид атомов с одинаковым зарядом ядра (нижняя цифра 6 у углерода), который определяет свойства элемента. В природе по одному изотопу имеют химические элементы F, Na, Al.

Молярная и моляльная концентрация растворенного вещества. Количество вещества в растворе можно выразить через молярность (молярную концентрацию, моль/дм³) или нормальность (экв/дм³). Молярность отражает различие молекулярных масс, а нормальность учитывает различия в зарядах катионов и анионов. Одномолярный раствор (1 *M*) содержит 1 моль, т. е. количество вещества, равное атомной или молекулярной массе, выраженное в граммах (0,5 *M* — полумолярный раствор; 0,1 *M* — децимолярный раствор; 0,01 *M* — сантимольный раствор; 0,001 *M* — миллимолярный раствор).

Однонормальный раствор (1 н р-р) — это один эквивалент вещества в 1 л раствора. Эквивалент — масса, которая может прореагировать с водородом, равная его атомной массе:

В 1 л 1 н раствора HCl содержится 35,45 г Cl⁻, или 1 моль Cl⁻.

Молярная концентрация вещества (C_M) — отношение количества растворенного вещества n (моль) к объему раствора (V), измеряется в моль/дм³:

$$C_M = n/V, n = m/M, C_M = m/(M \cdot V),$$

где m — масса растворенного вещества, кг (г); M — молярная масса растворенного вещества (кг/моль, г/моль).

П р и м е р. Определить молярную концентрацию раствора, в 500 мл которого содержится 0,5 г H₂SO₄.

Из формулы $C_M = m/(M \cdot V)$ определяем C_M (H₂SO₄):

$$C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = [m_{\text{H}_2\text{SO}_4}/M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V] \cdot 1000 = [0,5/98 \cdot 500] \cdot 1000 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Моляльная концентрация растворенного вещества ($C_{\text{молял.}}$) показывает отношение массы растворенного вещества (m_1) к массе растворителя (m_2), умноженной на молярную массу растворенного вещества (M), измеряется в моль/кг:

$$C_{\text{молял.}} = m_1/m_2 \cdot M.$$

П р и м е р. Определить моляльную концентрацию раствора, приготовленного из 4 г KOH и 200 г (0,2 кг) H₂O.

$$C_{\text{молял.}} = 4_{\text{KOH}}/0,2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 56_{\text{KOH}} = 0,36 \text{ моль/кг.}$$

Титр (T , г/мл) показывает отношение массы растворенного вещества в граммах (m) к объему раствора в миллилитрах (V):

$$T = m/V.$$

П р и м е р. Определить титр раствора, в 150 мл которого содержится 7,5 г Na₂CO₃.

$$T = m/V = 7,5/150 = 0,05 \text{ г/мл.}$$

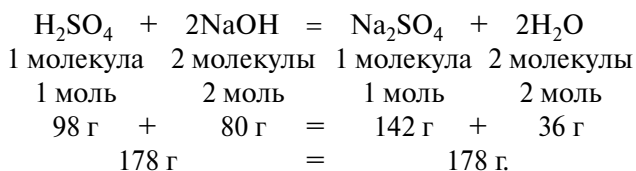
Для приготовления раствора с известным титром (титрованного раствора) необходимо взять точную навеску вещества, рассчитанную на требуемый объем, растворить в воде и довести до нужного объема.

Валентность. Химические уравнения. Баланс атомов. Валентность — это способность одного атома элемента присоединять определенное число атомов другого элемента. Валентность элемента равна числу химических связей.

Химические уравнения — это условная запись химической реакции с использованием химической формулы:

N (число атомов) левой части уравнения = N правой части.

Баланс атомов устанавливают при помощи *коэффициентов* перед формулой. Они показывают число молекул или молей каждого вещества, участвующего в реакции:



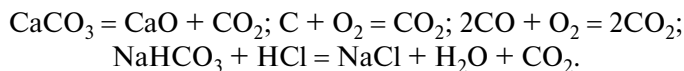
Закон постоянства состава

При проведении опытов ученые заметили, что качественный и количественный состав различных сложных веществ постоянен и не зависит от способа их получения. На основании этого французский ученый Ж. Л. Пруст в 1799 г. сформулировал закон постоянства состава: *каждое химическое соединение имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.*

При соединении 4 г серы и 7 г порошка железа образуется 11 г сульфида железа. Железо и сера полностью вступают в реакцию, и никаких других веществ не образуется. Если к 4 г серы прибавить 9 г порошка железа, то получим те же 11 г сульфида железа, а избыточные 2 г железа в реакцию не вступят.

В веществах молекулярного строения простейшее соотношение между числами различных атомов всегда постоянно и целочисленно. Такие соединения получили название *стехиометрических*. Например, полученный любым способом в природе углекислый газ CO_2 будет иметь соотношение $\text{C} : \text{O}$ как 1 : 2. Следует также знать, что отношение $\text{C} : \text{O}$ в углекислом газе может слегка колебаться в зависимости от изотопного состава элемента для разных регионов Земли. В случае полимеров отдельные молекулы различаются числом атомов, поэтому данный закон для них не справедлив.

Примеры вариантов образования CO_2 в природе:



Чистая вода без примесей ионов и взвесей, независимо от того, получена ли она синтезом водорода и кислорода, при нейтрализации щелочи кислотой или любой другой реакции, как и чистая природная вода, всегда состоит из водорода и кислорода в весовом соотношении 1 : 8. Закон постоянства состава соответствует атомно-молекулярному учению.

Кристаллы в природе не всегда имеют идеальное строение. В них могут быть дефекты, замена одних атомов другими. Например, в кристалле FeO вместо иона Fe^{2+} могут быть два иона Fe^{3+} . Это приводит к изменению соотношения между числами атомов, которое не обязательно должно быть целочисленным. В таком случае имеют место минералы переменного состава и запись данных соединений производится следующим образом: в оксиде титана(II) состав колеблется в пределах $\text{TiO}_{0,7}\text{—TiO}_{1,3}$; в сульфиде железа(II) состав может быть выражен формулой Fe_{1-x}S , где x изменяется в пределах $0\text{—}0,05$. Это не означает, что в этих соединениях на 1 атом титана приходится 0,7 атомов кислорода. Такую запись читают так: на 10 атомов титана приходится 7 атомов кислорода или 13 атомов кислорода.

В связи с замещениями атомов в минералах природа богата на соединения с переменным составом. Среди них могут быть карбиды, нитриды, силициды, гидриды, сплавы металлов. Соединения переменного состава относят к нестехиометрическим, а индексы в их формулах нецелочисленны.

Закон эквивалентов

Закон постоянства состава позволил установить весовые соотношения, в которых различные химические элементы соединяются между собой. Д. Дальтон ввел в науку понятие о соединительных весах элементов, впоследствии названных *эквивалентами*.

Химическим эквивалентом элемента называют такую его массу, которая соединяется с единицей массы водорода (1,008) или с 8 единицами массы кислорода.

Химический эквивалент численно равен отношению атомной массы элемента к его валентности в данном соединении. Например, химический эквивалент одновалентной меди(I) в Cu_2O равен ее атомной массе (63,5), так как медь здесь одновалентна, а в соединении CuO медь двухвалентна и ее химический эквивалент будет составлять половину атомной массы ($63,5 : 2 = 31,75$).

Из опытных данных следует, что 1 весовая часть (вес. ч.) водорода эквивалентна (равноценна) 8 вес. ч. кислорода, или 16 вес. ч. серы, или 9 вес. ч. алюминия, или 35,5 вес. ч. хлора и т. д.

В конце XVIII в. был открыт закон эквивалентов: *вещества вступают в химические реакции в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Для определения эквивалента (Э) элемента необходимо знать весовой состав его соединения с другим элементом, эквивалент которого известен.

П р и м е р. Определить Э_{Ca} , если известно, что 0,5 г кальция при окислении дают 0,7 г оксида кальция.

Из условия видно, что в 0,7 г оксида кальция содержится 0,5 г кальция. Следовательно, в этом соединении кислорода будет $0,7 - 0,5 = 0,2$ г. Составляем пропорцию: $0,5 : 0,2 = \text{Э}_{\text{Ca}} : \text{Э}_{\text{O}}$. Учитывая, что $\text{Э}_{\text{O}} = 8$, можем записать: $\text{Э}_{\text{Ca}} = (0,5 \cdot 8) / 0,2 = 20$.

П р и м е р. Определить Э_{Al} , зная, что в хлориде алюминия содержится 20,2 % алюминия, а Э_{Cl} равен 35,5.

Составляем пропорцию: $20,2 : (100 - 20,2) = \text{Э}_{\text{Al}} : 35,5$, откуда

$$\text{Э}_{\text{Al}} = (20,2 \cdot 35,5) / 79,8 = 9.$$

Таким образом, атом одного элемента способен соединяться с определенным числом атомов другого элемента, и весовые соотношения вступающих в реакцию элементов тоже вполне определены.

Важной характеристикой химического элемента является его *валентность*. За единицу валентности принята валентность атома водорода, которая во всех соединениях равна единице. Валентность выражается целым числом и может быть для одних элементов постоянной (Na, K, Ca, Al, O), для других (C, S, Fe и др.) переменной.

Валентность, эквивалент и атомная масса химического элемента связаны между собой:

$$\text{валентность (В)} \cdot \text{эквивалент (Э)} = \text{атомная масса (А)}, \\ \text{В} = \text{А} : \text{Э}, \text{Э} = \text{А} : \text{В}.$$

Понятие об эквиваленте применимо и к сложным веществам.

Химическим эквивалентом сложного вещества называют такое его весовое количество, которое в данной реакции взаимодействует без остатка с одним эквивалентом любого другого вещества.

При решении задач на нахождение эквивалентов необходимо учитывать следующее:

- эквивалент основания равен сумме эквивалентов металла и гидроксильной группы;
- эквивалент кислоты равен сумме эквивалентов водорода и кислотного остатка;
- эквивалент оксида равен сумме эквивалентов кислорода и элемента, входящего в состав оксида;
- эквивалент соли равен сумме эквивалентов металла и кислотного остатка.

П р и м е р. Ортофосфорная кислота H_3PO_4 , в зависимости от условий протекания реакций, может выступать как одно-, двух- или трехосновная.

В реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ одна молекула ортофосфорной кислоты реагирует с *одной* молекулой гидроксида натрия. В этом случае эквивалент ортофосфорной кислоты будет равен ее молекулярной массе:

$$\text{Э}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / 1 = 98 / 1 = 98.$$

В реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ одна молекула ортофосфорной кислоты реагирует с *двумя* молекулами гидроксида натрия. В этом случае эквивалент ортофосфорной кислоты равен ее молекулярной массе, деленной на 2:

$$\text{Э}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / 2 = 98 / 2 = 49.$$

В реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ортофосфорная кислота ведет себя как трехосновная и реагирует с *тремя* молекулами гидроксида натрия. В этой реакции кислота соответствует трем эквивалентам водорода или трем эквивалентам NaOH, поэтому в данной реакции эквивалент кислоты будет равен ее молекулярной массе, деленной на три: $\text{Э}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / 3 = 98 / 3 = 32,7$.

При расчете химического эквивалента основания надо его молекулярную массу разделить на кислотность основания, определяемую числом вступивших в реакцию гидроксильных групп: $\text{Э}_{\text{NaOH}} = 40 / 1 = 40$; $\text{Э}_{\text{Ca(OH)}_2} = 74 / 2 = 37$.

Для вычисления эквивалента соли необходимо ее молекулярную массу разделить на произведение числа атомов металла в молекуле соли и валентности металла или разделить молекулярную массу на произведение числа кислотных остатков и валентности кислотного остатка:

химический эквивалент $\Theta_{\text{NaNO}_3} = 85/(1 \cdot 1) = 85$, а химический эквивалент сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ вычисляется так: $392,2/(2 \cdot 3) = 65,4$.

Закон Авогадро

В 1811 г. итальянский химик А. Авогадро выдвинул гипотезу: *в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) содержится равное число молекул*.

Он исходил из положения, что молекулы простых газов состоят из двух атомов: O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2 . При взаимодействии газов, например, одной молекулы водорода и одной молекулы хлора образуются две молекулы хлороводорода (соляной кислоты): $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$. Следовательно, объем, занимаемый хлороводородом, должен быть вдвое больше объема вступившего в реакцию водорода и хлора. Суммарный объем исходных газов, в соответствии с приведенным уравнением, должен быть равен объему образовавшегося хлороводорода. Гипотеза Авогадро позже была подтверждена экспериментальными исследованиями и вошла в науку как закон Авогадро.

Из закона Авогадро вытекают три следствия:

- одинаковое число молекул различных газов при одинаковых температуре и давлении занимает одинаковый объем;
- при нормальных условиях ($t = 0^\circ \text{C}$ или 273 K , $P = 101,3 \text{ кПа}$) объем любого газа химическим количеством в 1 моль равен $22,4 \text{ дм}^3$. Объем порции газа химическим количеством в 1 моль получил название *молярного объема*: $V_M = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$;
- массы одинаковых объемов двух газов относятся как их молярные массы.

Отношение масс равных объемов газов называется *относительной плотностью* (D) одного газа (A) относительно другого (B).

Пример. Найти относительную плотность хлора по воздуху ($M_{\text{возд.}} = 29 \text{ г/моль}$): $D_{\text{возд.}}(\text{Cl}_2) = M(\text{Cl}_2)/M_{\text{возд.}} = 71/29 = 2,45$.

Периодический закон Менделеева

Открытый в 1869 г. Д. И. Менделеевым периодический закон и созданная Периодическая система элементов стали фундаментом современной химии. Ученый сформулировал закон так: свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

В отличие от своих предшественников Д. И. Менделеев не искал частных закономерностей, а сопоставил свойства всех известных простых веществ и соединений химических элементов.

Современная формулировка периодического закона звучит так: *свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства образуемых ими веществ зависят в периодической зависимости от зарядов ядер атомов.*

Химические элементы одной вертикальной группы имеют сходные свойства, поэтому их иногда называют «элементы-аналоги». Эти элементы имеют одинаковое количество валентных электронов: в первой группе один электрон, во второй — два, в третьей — три и т. д.

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре семейства элементов и соответственно атомные орбитали: *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы (орбитали, электроны). Кроме того, внутри семейства орбитали имеют общие физико-химические свойства и способность к миграции.

Атомные орбитали сферической формы получили название *s*-орбитали, в форме гантели — *p*-орбитали, четыре из пяти *d*-орбиталей имеют форму двух сращенных гантелей, форма *f*-орбиталей более сложная. Стрелками $\uparrow\downarrow$ условно изображают *спин электрона*, т. е. собственно механический момент движения электрона. Спин может принимать только два значения ($+1/2 \uparrow$ и $-1/2 \downarrow$ соответственно). На одной атомной орбитали могут находиться один или два (не более) электрона. При нахождении одного электрона на атомной орбитали его называют *неспаренным*, при нахождении двух — *спаренными*. У спаренных электронов спины обязательно разнонаправленные ($\uparrow\downarrow$). Размер атомной орбитали зависит от энергии электрона: чем больше энергия электрона и дальше от ядра он находится, тем больше по размеру его орбиталь.

Электроны атома имеют разную энергию, а значит, в атоме существует набор *энергетических уровней* (табл. 1). Совокупность электронов с близкими значениями энергии образуют *электронный слой*. В невозбужденном состоянии атома *число электронных слоев равно номеру периода*, в котором находится элемент в Периодической системе. Электронные слои (энергетические уровни) обозначаются буквой *n* = 1, 2, 3, ... Чем больше эта величина, тем больше энергия электронов и размеры атомной орбитали.

В пределах одного и того же энергетического уровня электроны могут незначительно отличаться по энергии, образуя *энергетические подуровни*. Число под-

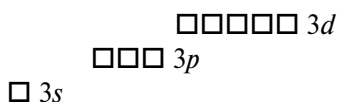
Таблица 1

Общее число орбиталей и электронов на энергетических уровнях

Главное квантовое число, <i>n</i>	Орбитальное квантовое число, <i>l</i>	Подуровень	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			на подуровне	на уровне n^2	на подуровне	на уровне $2n^2$
1	0	1s	1	1	2	2
2	0	2s	1	4	2	8
	1	2p	3		6	
3	0	3s	1	9	2	18
	1	3p	3		6	
	2	3d	5		10	

уровней, на которые расщепляется данный энергетический уровень, равно его номеру n . Цифра (1, 2, 3, ...) соответствует номеру энергетического уровня, а буква — орбитали данного энергетического подуровня (s, p, d, f). Например, $2s$ означает s -подуровень 2-го энергетического уровня.

Отсюда следует, что первый энергетический уровень (1) состоит из одного подуровня s ($1s$), второй — из двух подуровней — $2s$ и $2p$, третий — из трех подуровней — $3s$, $3p$ и $3d$ и т. д. Каждый энергетический подуровень содержит определенное число атомных орбиталей: s -подуровень одну, p -подуровень — три, d -подуровень — пять и т. д. Пример третьего слоя энергетических подуровней и орбиталей:



Между номером энергетического уровня (n) и числом атомных орбиталей (N) на нем существует зависимость: $N = n^2$.

Поскольку на каждой орбитали может находиться не более двух электронов, максимальное число электронов (N_e) на данном энергетическом уровне в 2 раза больше числа орбиталей: $N_e = 2n^2$. Отсюда следует, что на s -подуровне максимально может находиться 2 электрона, на p -подуровне — 6 электронов (по 2 на каждой из трех p -орбиталей), на d -подуровне — 10 электронов (по 2 на каждой из пяти d -орбиталей), на f -подуровне — 14 электронов (по 2 на каждой из семи f -орбиталей).

Геохимический закон Гольдшмидта

Изучение закономерностей распределения, миграции, рассеяния химических элементов показало, что в природе они подчиняются тем же законам, что и в лабораторных условиях. Периодическая система определяет их свойства и среднее содержание (кларки). В течение 1922–1926 гг. В. М. Гольдшмидт и его сотрудники в Осло определили структуры многих соединений и тем самым создали основу для установления законов, управляющих распределением элементов в кристаллическом веществе. Эти результаты были опубликованы в серии статей под общим названием «Геохимические законы распределения элементов». Дальнейшими исследованиями было показано, что отдельные элементы характеризуются собственной геохимической судьбой, связанной с периодическим законом Д. И. Менделеева. Это позволило В. М. Гольдшмидту сформулировать основной геохимический закон, который гласит: *кларки (среднее содержание) элементов зависят от строения атомного ядра, а их миграция — от наружных электронов, определяющих химические свойства элементов* (приводится по: [5]).

Основные закономерности кларков зависят от строения атомных ядер. Кларки определяют содержание элементов в растворах и расплавах, их способность к осаждению, минералообразованию. Роль кларка и химических свойств элемента в его геохимии неодинакова для элементов. Поэтому *геохимия элемента в земной коре определяется как его химическими свойствами, так и величиной кларка* [приводится по: 6].

Многие элементы с одинаковыми кларками в земной коре ведут себя контрастно (Ga, N и Co; Sn и U), а элементы с различными кларками — почти одинаково (S и Se; Ca и Sr). Низкая миграционная способность зависит не только от свойств химического элемента, но и от свойств минерала — степени устойчивости минерала к разрушению, т. е. формы нахождения элемента в системе. Например, при одинаковых условиях растворение галита (NaCl) протекает интенсивно, а миграция натрия — активно; в составе альбита ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) миграция натрия затрудняется, так как кристаллическая решетка минерала устойчива к воздействию воды.

Глава 2

ОБРАЗОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВСЕЛЕННОЙ

Образование Вселенной. Вселенная включает в себя все пространство, заполненное галактиками, туманностями, межгалактической и межзвездной средой. Составной частью Вселенной является наша Земля. Пока не существует единого мнения о происхождении и формировании Вселенной.

Теория расширяющейся Вселенной предполагает, что вещество первоначально существовало в виде точки, затем произошел Большой взрыв и последующее расширение вещества с образованием космических систем. В настоящее время это теория, называемая еще теорией Большого взрыва, считается общепризнанной.

Теория стационарного состояния утверждает, что Вселенная постоянно находилась в таком же состоянии, как и в нынешнее время, а между разбегающимися галактиками непрерывно возникает новое вещество (материя). Из разрушенных галактик, звезд, планет образуются аналогичные космические системы.

Возраст Вселенной оценивается в 13,7 млрд лет. Пространство Вселенной считается геометрически плоским, масса на 4 % состоит из обычного вещества (атомы, собранные в звезды, планеты, метеориты, кометы или облака межзвездного вещества), на 26 % — из темного вещества, природа которого неизвестна, на 70 % — из темной энергии неизвестной природы. Возможно, темное вещество и темная энергия представляют собой остатки старых звезд.

Астрофизики по массе различают следующие типы звезд: маломассивные — тяжелее Солнца не более чем в 2 раза с периодом жизни десятки миллиардов лет, умеренные — с массой 2–8 M_0 и периодом жизни миллиарды лет, массивные — с массой 8–150 M_0 и периодом жизни десятки миллионов лет (M_0 — единица измерения массы звезд, соответствующая массе Солнца).

Элементарные частицы и строение атома. В основе бесконечного разнообразия мироздания лежит набор *фундаментальных частиц*, взаимодействие между которыми приводит сначала к существованию адронов и атомных ядер, затем к миру атомов и молекул, бесчисленные соединения которых формируют многообразие минералов и органических структур, а бесконечное образование атомов и молекул создает все многообразие макроструктур Вселенной.

Элементарными частицами называют мельчайшие элементы материи. Экспериментально их обнаружено несколько сотен. Большинство их нестабильны из-за спонтанного превращения в другие элементарные частицы. Стабильными частицами являются фотон, электрон, протон, все виды нейтрино и их античастицы. Считается, что у всех элементарных частиц есть свои античастицы. Частица и античастица имеют одинаковую массу покоя и спин, но отличаются квантовыми числами. Если частицы и античастицы сталкиваются, то они превращаются в другие элементарные частицы. Например, при столкновении электрона с позитроном образуется несколько γ -квантов.

Многообразие явлений окружающего мира обусловлено взаимодействием элементарных частиц, которое бывает сильным, электромагнитным, слабым и гравитационным.

Константа сильного взаимодействия имеет значение порядка 10. Оно обеспечивает связь нуклонов в ядре на расстоянии 10^{-15} м. Константа электромагнитного взаимодействия составляет $1/137 \approx 10^{-2}$ м, радиус его действия равен бесконечности. Константа слабого взаимодействия — 10^{-14} м, радиус его действия 10^{-18} м. Благодаря слабому взаимодействию происходят все виды β -распада и другие распады элементарных частиц, взаимодействие нейтрино с веществом. Самое слабое — гравитационное взаимодействие, его константа порядка 10^{-39} м, радиус действия неограничен, им пренебрегают при описании процессов взаимодействия элементарных частиц.

По современным представлениям, истинно элементарными частицами веществ являются *лептоны* и *кварки*. Их объединяют в три семейства, каждое из которых содержит электрически заряженный лептон, а также соответствующие этому лептону нейтрино и два кварка. Из частиц и соответствующих им античастиц состоит все известное на сегодняшний день вещество (табл. 2).

Взаимодействие между фундаментальными частицами осуществляется посредством обмена виртуальными частицами — квантами соответствующих полей.

Таблица 2

Классификация элементарных частиц [11]

Частица	Масса покоя, m_p	Электрический заряд, e_0
Семейство 1		
Электрон	0,00054	−1
Электронное нейтрино	$< 10^{-8}$	0
<i>u</i> -кварк	0,0047	+2/3
<i>d</i> -кварк	0,0074	−1/2
Семейство 2		
Мюон	0,11	−1
Мюонное нейтрино	$< 0,0003$	0
<i>c</i> -кварк	1,6	+2/3
<i>s</i> -кварк	0,16	−1/3

Окончание табл. 2

Частица	Масса покоя, m_p	Электрический заряд, e_0
Семейство 3		
Тау-лептон	1,9	–1
Тау-нейтрино	< 0,033	0
t -кварк	189,0	+2/3
b -кварк	5,2	–1/3

Электромагнитное взаимодействие осуществляется обменом фотонами, слабое взаимодействие — слабыми калибровочными бозонами, сильное взаимодействие происходит между кварками — глюонами, гравитационное взаимодействие — гравитонами.

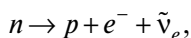
Атом — это электромагнитная система, состоящая из чрезвычайно малого ($\approx 10^{-14}$ м) положительно заряженного ядра, вокруг которого движутся электроны. Ядра состоят из частиц двух типов — *нейтронов* (n) и *протонов* (p), которые имеют общее название — *нуклоны* (ядерные частицы). Протон состоит из двух u -кварков и одного d -кварка, нейтрон состоит из одного u -кварка и двух d -кварков.

Масса частиц выражается в единицах энергии (МэВ — мегаэлектрон-вольт), с учетом связи между массой и энергией: $E = mc^2$. Если масса частицы равна 1 МэВ, то это соответствует массе

$$10^6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} / (3 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 1,78 \cdot 10^{-30} \text{ кг.}$$

Важнейшие характеристики нуклонов:

- нейтрон (n) — электрический заряд равен нулю, масса покоя $m_n = 939,57$ МэВ или $1839 m_e$ (m_e — масса покоя электрона), спин (s) равен $1/2$, электрический заряд отсутствует, обладает собственным магнитным моментом, в свободном состоянии нестабилен (период полураспада 12 мин) и распадается по схеме



где e^- — электрон, $\tilde{\nu}_e$ — частица электронное антинейтрино;

- протон (p) — обладает положительным электрическим зарядом, масса (m_p) = 938,28 МэВ ($1836 m_e$), спин (s) равен $1/2$, обладает собственным магнитным моментом, который примерно в 660 раз меньше магнитного момента электрона.

Нуклоны вместе с устойчивыми элементарными частицами *электронами* (e^-) создают атомы химических элементов. Электрон имеет свойства частицы и волны, поэтому представляет собой размытое облако. Отсюда границы атома также расплывчаты, а величины ионных и атомных радиусов условны. Центробежная сила удерживает электрон около ядра. Электрон имеет отрицательный электрический заряд, принятый за единицу отрицательного количества электричества с массой $9 \cdot 10^{-28}$ г. Электроны движутся вокруг ядер атомов, образуя электронные оболочки, которые определяют электрические, оптические и химические свойства атомов и молекул. В основном электроны внешнего слоя принимают участие в образовании химических связей и установлении валентности, распределяясь

по подболочкам. Их число, как уже указывалось, в пределах одной подболочки следующее: $s - 2, p - 6, d - 10, f - 14$. Элементы с недостроенной электронной оболочкой парных слоев близки по размерам и часто образуют совместные концентрации (Fe, Pt, La).

Любое ядро характеризуется *зарядовым* (Z) и *массовым числом* (A). Зарядовое число равно количеству протонов в ядре и определяет его заряд, равный $+Ze_0$. Оно совпадает с порядковым номером химического элемента в Периодической системе. Число нуклонов (N) в ядре называют массовым числом, которое определяется как $N = A - Z$.

Для обозначения ядер химических элементов используют запись ${}_Z^AX$, где X — химический символ элемента. Ядра с одним значением Z и разными значениями A называют *изотопами*. Например, изотопы цезия: ${}_{55}^{137}\text{Cs}$, ${}_{55}^{134}\text{Cs}$, ${}_{55}^{133}\text{Cs}$. Ядра с одинаковыми массовыми числами A и разными Z называют *изобарами*. Например, изобарами являются ${}_{39}^{90}\text{Sr}$, ${}_{40}^{90}\text{Zr}$. В настоящее время известно около 2000 ядер, различающихся либо значениями Z , либо значениями A , либо значениями обеих характеристик. Ядро можно считать шаром с радиусом $r = 1/3 A^{1/3} \Phi$, где Φ (ферми) — единица длины, равная 10^{-15} м.

Положительно заряженные протоны, находящиеся на близких расстояниях в ядре, сильно отталкиваются друг от друга посредством *кулоновских сил*. Ядро существует как устойчивое образование при наличии *ядерных сил* притяжения порядка 1Φ и меньше, действующих на расстоянии $\sim 10^{-15}$ м. Это одно из проявлений сильного взаимодействия. Ядерные силы обладают так называемым свойством насыщения, т. е. каждый нуклон в ядре взаимодействует лишь с ограниченным числом соседей, не ощущая действия остальных. Ядро прочное, если ядерные силы больше кулоновских сил. Частицы, ответственные за ядерное взаимодействие между нуклонами, обнаружены экспериментально в 1947 г. и названы π -мезонами. Существуют положительный (π^+), отрицательный (π^-) и нейтральный (π^0) π -мезоны. Спин всех мезонов равен нулю. Свободные мезоны нестабильны и распадаются по схемам

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu, \pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu, \pi^0 \rightarrow \gamma + \gamma,$$

где μ^+ , μ^- — мюоны, ν_μ , $\bar{\nu}_\mu$ — мюонные нейтрино и антинейтрино.

В результате виртуальных процессов нуклон окружен облаком виртуальных мезонов:

$$p \rightleftharpoons n + \pi^+, n \rightleftharpoons p + \pi^-, p \rightleftharpoons n + \pi^0, n \rightleftharpoons n + \pi^0.$$

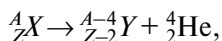
Поглощение этих мезонов другими нуклонами приводит к ядерному взаимодействию между ними.

Часто в таблицах приводят не массы ядер, а массы соответствующих атомов в атомных единицах (а.е.м.), так как известно, что $1 \text{ а.е.м.} = 931,5 \text{ МэВ}$. Масса ядра меньше суммы масс входящих в него нуклонов. Это обусловлено выделением энергии при слиянии нуклонов и, как следствие, изменением массы на некоторую величину. Слияние легких ядер (H, He) и деление тяжелых ядер (U) сопровождается выделением большого количества энергии, как это имеет место на Солнце или при взрыве атомных бомб.

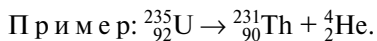
При высокой температуре и давлении внутри звезд молекулы вещества распадаются на высокоионизированные атомы, образующие горячую плазму. В этих условиях кулоновское отталкивание ядер легко преодолевается и ядра могут сливаться друг с другом. Такие реакции термоядерного синтеза являются основным источником энергии звезд.

Радиоактивность. Радиоактивность, или радиоактивный распад, — это самопроизвольное превращение одних ядер в другие, сопровождаемое испусканием элементарных частиц (одной или нескольких: α^- , β^- , β^+ , γ -квантов, ν -нейтрино, $\bar{\nu}$ — антинейтрино и др.). Ядра, подверженные таким превращениям, называются радиоактивными. В природе известно 272 стабильных атомных ядра химических элементов. Другие ядра радиоактивны и называются *радиоизотопами* или *радионуклидами*. Основными видами радиоактивности являются α -распад, электронный β^- -распад, позитронный β^+ -распад, электронный захват и γ -излучение ядер.

При α -распаде неустойчивое ядро излучает α -частицу (ядро атома гелия ${}^4_2\text{He}$), и α -распад протекает по схеме



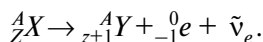
где X — химический символ материнского распадающегося ядра; Y — символ образующегося дочернего ядра.



Скорости α -частиц при распаде ядра очень велики ($\sim 10^7$ м/с). Однако α -частицы массивны, содержат по четыре нуклона, имеют заряд $+2e_0$, поэтому они быстро теряют энергию при движении в веществе. Их энергия используется на ионизацию молекул вещества. По этой причине их пробег в воздухе при нормальном давлении составляет не более 11 см и лист бумаги их полностью задерживает.

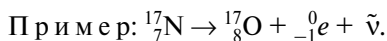
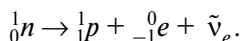
Известны три вида β -распада.

Электронный β^- -распад протекает по схеме



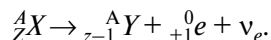
В данном случае неустойчивое ядро излучает β^- -частицу (электрон ${}_{-1}^0e$) в результате внутриядерного превращения нейтрона (${}_0^1n$) в протон (${}_{+1}^1p$), электрон (${}_{-1}^0e$) и антинейтрино ($\bar{\nu}$).

Чтобы подчеркнуть сохранение заряда и числа нуклонов в процессе β -распада, электрону приписывают зарядовое число $Z = -1$ и массовое число $A = 0$. Вместе с электроном испускается электронное антинейтрино $\bar{\nu}_e$. β -Распад происходит в результате распада одного из нейтронов, входящих в состав ядра, по схеме



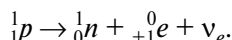
При позитронном распаде (β^+) неустойчивое ядро излучает β^+ -частицу (позитрон ${}_{+1}^0e$) в результате внутриядерного превращения протона (${}_{+1}^1p$) в нейтрон (${}_0^1n$), позитрон (${}_{+1}^0e$) и нейтрино (ν).

Позитронный β^+ -распад таков:



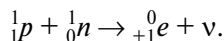
Пример: ${}^{11}_6\text{C} \rightarrow {}^{11}_5\text{B} + {}^0_{+1}e + \nu_e.$

При таком распаде ядро испускает позитрон ${}^0_{+1}e$ и электронное нейтрино. Этот процесс происходит при превращении протона в нейтрон и испускании при этом позитрона и нейтрино:



Он возможен только для протона в ядре, так как обладает дополнительной энергией при взаимодействии с другими нуклонами.

При электронном захвате протон неустойчивого ядра «захватывает» электрон из электронной оболочки атома с образованием нейтрона и нейтрино:



Пример: ${}^{51}_{24}\text{Cr} + {}^0_{+1}e \rightarrow {}^1_0n + \nu_e.$

Гамма-излучение ядер не является самостоятельным видом радиоактивности. При образовании ядер в ходе реакции они могут быть в одном из возбужденных состояний. Переходя в основное состояние, ядро испускает γ -кванты — электромагнитные волны с длиной волны меньше межатомных расстояний $\approx 10^{-10}$ м.

2.1. ОБРАЗОВАНИЕ ЗВЕЗД И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Образование звезд. В начале своего существования (период до 300–400 тыс. лет) Вселенная представляла собой «кипящую смесь» из протонов, электронов, нейтрино и излучения, которые взаимодействовали между собой и, вследствие продолжавшегося расширения вещества, охлаждались. Остывшая плазма превратилась в нейтральный атомарный водород. В дальнейшем гравитационное сжатие и нагрев остывшей массы привели к образованию первичных звезд и галактик. Любая звезда формируется в результате коллапса и гравитационного сжатия газа и пыли. Выделяют следующие этапы эволюции звезды:

1-й этап. Облако межзвездного газа и пыли под действием гравитации сжимается, уплотняется, привлекая окружающее вещество.

2-й этап. Вещество постепенно сжимается с образованием протозвезды, в которой температура и давление растут, однако отсутствует светимость. При достижении температуры 10–15 млн К начинаются ядерные реакции в центре сгустка, превращение водорода в гелий, излучение приводит к светимости и выделению тепла.

3-й этап. Основная стадия жизни звезды. В это время она почти не меняет температуру и светимость.

4-й этап. Искерпав запасы топлива в ядре, стареющая звезда размером с Солнце расширяется и превращается в красный гигант, а бoльшие по массе звезды (до 25 масс Солнца) – в красный сверхгигант. Температура падает. Образуется планетарная туманность. Солнце при превращении в красный гигант может поглотить ближайшие планеты.

5-й этап. Умиращая малая звезда сбрасывает газовую оболочку, массивные звезды делают это бурно, взрываясь и выделяя огромное количество энергии. Во Вселенной этот процесс зарегистрирован как взрыв сверхновой. Газопылевые оболочки, сброшенные звездами (туманности), являются материалом для формирования новых звезд или планет.

6-й этап. После сброса газовой оболочки малая звезда типа Солнца превращается в компактный объект – белый карлик, размеры которого сравнимы с Землей. Массивные звезды сжимаются до размеров 10–20 км, превращаясь в сверхплотные образования – нейтронные звезды или черные дыры.

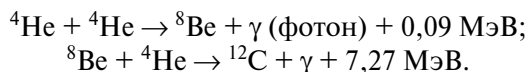
Время жизни звезды зависит от ее размера. Чем больше масса звезды, тем короче ее жизненный путь. Считается, что Солнце окажется на стадии умирающей звезды примерно через 5 млрд лет.

Образование химических элементов. В момент Большого взрыва при формировании Вселенной могли образоваться только легкие элементы, а более тяжелые возникли в процессах нуклеосинтеза массивных звезд массой в десятки раз бoльшей, чем Солнце.

По модели Большого взрыва формирование химических элементов началось с первоначального ядерного синтеза легких элементов (H, D, ^3He , ^4He , ^7Li) спустя 100 с при температуре Вселенной 10^9 К. Первоначальный дейтерий существует только внутри звезд и быстро превращается в ^3He . Около половины гелия ^4He , образовавшегося в результате Большого взрыва, содержится в межгалактическом пространстве. Распространенность ^7Li измерить трудно. Начиная с температуры $5,5 \cdot 10^3$ К, количество лития остается постоянным. На несколько порядков меньше распространены ^9Be , ^{10}B , ^{11}B .

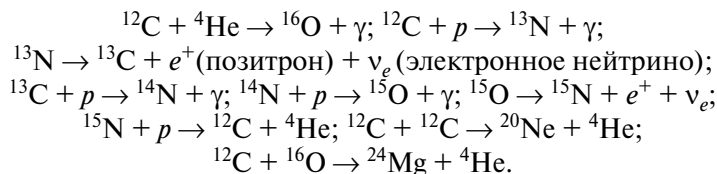
Синтез гелия путем горения водорода (H-процесс) осуществляется в звездах при температуре $\sim 10^7 \div 7 \cdot 10^7$ К. Возникают ядра легких элементов (^2H , ^3He , ^7Li , ^7Be , ^8Be), но их мало из-за того, что в дальнейшем они вступают в ядерные реакции, а ядро ^8Be практически мгновенно распадается из-за короткого периода существования ($\approx 10^{-16}$ с) на два атома ^4He или участвует в реакции образования углерода.

При повышении температуры $> 7 \cdot 10^7$ К гелий превращается в ядра ^{12}C в два этапа (He-процесс):

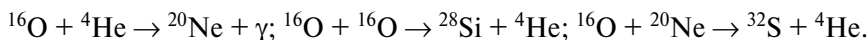


Горение углерода происходит при более высокой температуре, чем гелия. По мере горения элементов с более высоким порядковым номером температура и давление в центре звезды увеличиваются с возрастающей скоростью. Масса звезды определяет величину гравитационных сил сжатия, что обуславливает максимально достижимую температуру и плотность в центре звезды. Поэтому полная последовательность ядерных реакций синтеза элементов возможна лишь в массивных и короткоживущих звездах – $25 M_0$ и более.

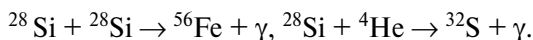
Начинают идти реакции горения углерода (C-процесс):



В ходе реакций образуется основная масса кислорода и синтез элементов продолжается при более высокой температуре $\sim 2 \cdot 10^8 \div 10^9 \text{ K}$ (O-процесс):



Горение кремния (Si-процесс) продолжается при более высокой температуре с образованием железа — предельного элемента синтеза:

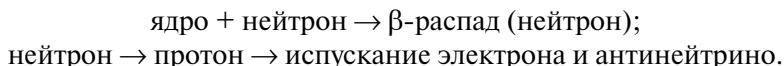


Продукты горения кремния обогащаются нейтронами (*n*-процесс). Процесс нейтронного захвата может происходить у ядер с массовыми числами от $A = 20$ до $A = 56$ (железа). Затем наступает равновесный *e*-процесс — статистическое равновесие между ядрами, протонами и нейтронами при высокой температуре, — объясняющий пик распространения для железа.

Максимум распространения элементов наблюдается у атомов железа, далее происходит резкий спад образования более тяжелых элементов. Таким образом, реакции термоядерного синтеза в качестве продуктов дают лишь легкие атомы элементов до железа включительно. Образование элементов тяжелее железа путем термоядерного синтеза энергетически невыгодно. При достаточном количестве в звездах элементов группы железа цепь нейтронного захвата с последующим β -распадом может продолжаться до тех пор, пока не возникнут α -активные изотопы с массой $A > 209$.

В условиях звездных недр после равновесного процесса при образовании железа может протекать медленный *s*-процесс и быстрый *r*-процесс захвата нейтронов с образованием более тяжелых элементов. Это происходит на последней стадии жизни массивной звезды с образованием элементов до ^{254}Cf .

Среди тяжелых химических элементов имеются изотопы, относительно обогащенные протонами, которые не могли образоваться под влиянием рассмотренных выше процессов. Для объяснения их образования был предложен *p*-процесс — захват протонов атомами элементов. Он может происходить при вспышке сверхновой. При взрыве сверхновой температура достигает миллиардов градусов по Цельсию при плотности звезды $\text{млрд} \cdot \text{г/см}^3$. Ядра с достаточно большим электрическим зарядом имеют возможность вступить в реакцию термоядерного синтеза. Здесь происходит процесс быстрого захвата нескольких нейтронов ядрами, и только потом атомы претерпевают β -распад (нейтрон):



В этих условиях образуются также радиоактивные элементы. Материалы попадают в межзвездную среду в виде пыли для формирования планет.

Для объяснения образования легких элементов в космосе предложены процессы: x -процесс образования Li, Be, B путем взаимодействия космических лучей с атомными ядрами межзвездной среды; U -процесс космологического нуклеосинтеза элементов до образования звезд (H, He, Li).

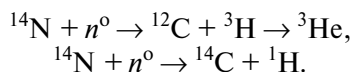
Таким образом, в зарождении химического элемента участвуют от одного до четырех космических процессов.

2.2. ИЗОТОПЫ

Закономерности изменения и распространения изотопов. В геологической науке важное значение имеет восстановление картины прошлой жизни горных пород, их генезиса, условий, в которых они образовались, времени формирования. Для этой цели используются изотопы. Они бывают стабильные (260) и нестабильные (около 1400). По одному изотопу имеет 21 элемент (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi, Th). Относительное содержание количества природных изотопов одного химического элемента выражается в процентах. Например, если содержание изотопа $^{85}_{37}\text{Rb}$ составляет 72,15 %, то из 10 000 атомов рубидия в каком-либо образце на долю этого нуклида приходится 7215 атомов [12].

Все известные изотопы делятся на четыре типа в зависимости от четного или нечетного числа протонов (p) и нейтронов (n) в их составе соответственно: четный-четный, четный-нечетный, нечетный-четный, нечетный-нечетный. Изотопы типа четный-четный наиболее распространены в природе и стабильны. Некоторые из них имеют массовое число, кратное четырем (^{16}O , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{40}Ca , ^{56}Fe), и входят в состав главных химических элементов литосферы.

В изотопном составе элементов отмечены следующие закономерности [13]. У большинства элементов преобладают изотопы с четным атомным номером, и только у семи преимущественно легких элементов (H, Li, B, K, V, La, Ta) – с нечетным. Следующие элементы – Cl, Cu, Ga, Br, Rb, Ag, Sb, Eu, Ta, Re, Ir, Tl – состоят из изотопов только с нечетными атомными номерами. Наиболее богаты изотопами элементы в средней части Периодической системы: Sn (10 изотопов), Xe (9), Te, Cd (по 8), многие тяжелые элементы имеют по 7 изотопов. Под действием космического облучения в атмосфере протекают реакции



Они являются источником ^{14}C , ^3T , ^3He . В течение геологических отрезков времени атомы разрушаются и образуются, превращаются в другие и распадаются.

Все тяжелые изотопы, начиная с $Z > 84$, радиоактивны (нестабильны). Ядра неустойчивых атомов распадаются самопроизвольно, что сопровождается эмиссией частиц (α , β) или излучением энергии (γ). Некоторые атомы распадаются двумя или тремя способами, большинство – одним, что приводит к превращению атома одного элемента в атом другого, чаще стабильного. Массовое число этих изотопов уменьшается на четыре после каждого акта α -распада.

Количество природных изотопов ^{238}U , ^{235}U , ^{40}K , ^{87}Rb на ранних стадиях существования нашей планеты было значительно большим. За геологическое время их атомы распадались, увеличивая количество изотопов свинца с атомными массами 206, 207 и 208, аргона-40, стронция-87 и др. Некоторые атомы — продукт распада трансурановых элементов нептуниевоя ряда. Часть ^{40}Ca образуется вследствие β -распада ^{40}K , часть атомов молибдена является конечным продуктом деления атомов урана. Радиоактивные свойства атомов определяются строением ядер, а не структурой электронных оболочек.

Основной характеристикой радиоактивных изотопов является константа распада — *период полураспада* ($T_{1/2}$). Это время, в течение которого распадается половина атомов любого радиоактивного изотопа. Период полураспада определяется внутренними свойствами радиоактивных изотопов.

Изотопы одного элемента имеют различные энергии химической связи и активности в химических реакциях. Это влияет на скорость химических реакций, в которых участвуют молекулы с разными изотопами, и определяет их подвижность, что является причиной их разделения в процессе миграции. Такое разделение называется *изотопным фракционированием* и несет важную информацию о геохимических процессах.

Правильная интерпретация результатов изотопного фракционирования должна учитывать многофакторность этого процесса. Например, фракционирование может быть результатом испарения, физической абсорбции, растворения, плавления, кристаллизации, различных химических реакций, включая биохимические и катализируемые ферментами. Наибольшее фракционирование присуще легким элементам, так как у них значительна разница между массами изотопов. Например, изотоп водорода протий (^1H) и дейтерий (^2H или D) различаются по массам в два раза или на 100 %, тогда как разница масс изотопов тяжелых химических элементов незначительна. Для урана (238 и 235) она составляет 1,28 %.

Геохимия некоторых изотопов и их использование. Главной задачей изучения геохимии изотопов является установление условий их *фракционирования*, изменения их отношений при различных физико-химических, биохимических и радиохимических процессах в земной коре [8]. Фракционирование и установление отношений стабильных изотопов используется для выявления генезиса, физико-химических условий, а нестабильных (радиоактивных) — для определения возраста отложений, формирования геологической системы.

Отношение стабильных изотопов измеряется по отношению к стандарту и выражается в частях на 1000 (промилле, ‰). Это отношение обозначается величиной δ и для кислорода определяется следующим образом:

$$\delta^{18}\text{O}\text{‰} = \left\{ \left[\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{образец}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{стандарт}}} - 1 \right] \cdot 1000 \right\}.$$

Значение δ , равное +10, означает, что образец обогащен изотопом ^{18}O по отношению к стандарту на 1 %. Аналогично вычисляются отношения изотопов для других элементов.

Физиологические и биохимические процессы в живых организмах способны изменять изотопный состав (отношение) в первую очередь биофильных элементов (H, C, O, S). Он отличается от изотопного состава в битумах, угле, графите, нефти.

Водород имеет три изотопа: ^1H 99,985 %, ^2H (D) 0,015 %, ^3H (T). Трития очень мало. Он образуется в верхних слоях атмосферы при взаимодействии азота с нейтронами космических лучей. Его отношение к водороду (T/H) составляет $1 \cdot 10^{-18}$. При повышении в воде содержания дейтерия реакции в организме замедляются в 13 раз. В природной воде комбинации изотопов водорода могут создавать 18 разновидностей молекул. Однако состав воды представлен преимущественно H_2O^{16} ($1,4 \cdot 10^{18}$ т) и D_2O^{16} ($2 \cdot 10^{14}$ т). На стакан воды приходится лишь несколько тысяч молекул T_2O^{16} . Дейтерием богаты воды гейзеров, фумарол и горячие подземные воды.

Углерод в природе представлен тремя изотопами: ^{12}C 98,90 %, ^{13}C 1,10 %, ^{14}C (следы) — с периодом полураспада 5730 лет. Радионуклид образуется при взаимодействии атмосферного азота с нейтронами, а при реакции β -распада вновь переходит в азот. Изотоп ^{13}C накапливается в карбонатах, а ^{12}C концентрируется в органических соединениях в процессе фотосинтеза. Поэтому отношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ позволяют установить генезис карбонатных пород.

Кислород имеет в природе три стабильных изотопа: ^{16}O 99,76 %, ^{17}O 0,048, ^{18}O 0,20 %. Генетическое значение имеет соотношение $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, колебания для которого составляют до 5 %. В воде больше ^{16}O , в атмосфере ^{18}O . Морские воды более тяжелые по кислороду (^{18}O). Магматические воды содержат меньше ^{18}O , чем осадочные. Зависимость от температуры констант равновесия реакций фракционирования изотопов позволяет считать их основой при установлении палеотемператур древних морей.

Сера представлена в природе следующими стабильными изотопами: ^{32}S 95,02 %, ^{33}S 0,75, ^{34}S 4,21, ^{36}S 0,02 %. Изотопный состав серы позволяет правильно определить генезис природных соединений. За стандарт, относительно которого рассматривается изотопный состав серы, принята сера троилита метеоритов с постоянным отношением $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ 22,22. Изотопы серы заметно разделяются в геохимических и биохимических процессах окисления и восстановления, причем легкий ^{32}S обогащает сульфиды и накапливается в биологических структурах, а ^{34}S — в сульфатах морской воды (гипс). В природной среде соотношения изменяются у $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}$ до 2,5 %, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ до 5 %, $^{32}\text{S}/^{36}\text{S}$ до 10 %.

Изотопная геохимия используется в геологии, геохимии, геологоразведке и позволяет выполнить следующие задачи:

1) выяснить предысторию химического элемента в месторождении, которую не представляется возможным восстановить на основании только геолого-минералогических наблюдений или данных химического анализа;

2) определить «абсолютный» геологический возраст минералов и горных пород с помощью «изотопных» часов — методов изотопной геохронологии, которые базируются на природных радиоактивных преобразованиях и накоплении стабильных радиогенных изотопов в минералах. Они позволяют датировать геологическое событие, имевшее место от сотен или тысяч до миллиардов лет назад с точностью до десятых долей процента;

3) использовать изотопы как естественные «меченые атомы» при исследовании природных процессов. В основе этого лежит геохимическое поведение радиоактивных изотопов. В одних породах они концентрируются, в других — выносятся. Соответственно изменяются концентрации продуктов их распада от радиогенных добавок до химических элементов. Например, породы земной коры, которые обо-

гащены рубидием, в сравнении с глубинными мантийными породами содержат значительно больше радиогенного стронция-87 — продукта распада рубидия. Таким образом, изотопный состав стронция пород указывает на происхождение их первоначального вещества, необходимо только знать, как пользоваться этими обстоятельствами в геологических исследованиях;

4) по изотопному составу объекта исследования, «меченого» стабильными изотопами, судить об источниках вещества, которое принимало участие, например, в процессах рудообразования. Это возможно, так как при условии термодинамического изотопного равновесия стабильные изотопы (например, кислород) распределяются между минеральными фазами определенным образом в зависимости от температуры, окислительно-восстановительных условий, кислотности растворов, их концентрации и т. д.;

5) по изотопному составу химических элементов провести реконструкцию физико-химических параметров геологических процессов, протекавших миллионы лет назад, например установление температуры древних морей и ее колебания на протяжении времен года по изотопам кислорода;

6) выявить механизм химических реакций минералообразования и других природных процессов. Установлено, что гидрат закиси железа окисляется до гидрата окиси не за счет свободного кислорода воздуха, а гидроксидом воды с более легким кислородом;

7) в органической геохимии использовать распределение стабильных изотопов Н, О, С, S в качестве генетических индикаторов;

8) применять изотопный анализ гелия как индикатор мантийного источника газов;

9) в геологоразведочном деле широко использовать радиоактивный каротаж скважин для установления литологического состава пород без подъема керна, а также распределения зон пористых и трещиноватых пород. Введение в скважину радиоактивных изотопов (метод «меченых атомов») позволяет контролировать состояние скважин, наблюдать за циркуляцией вод и т. д.

Измерительная аппаратура в области изотопной геохимии постепенно совершенствуется. Созданы электростатические тандемные ускорители масс-спектрометров, которые позволяют точно измерить распространение космогенных радионуклидов ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{39}Ag . Новые геохронометры, которые основаны на распаде ^{147}Sm до ^{143}Nd , ^{176}Lu до ^{176}Hf , ^{187}Re до ^{187}Os , ^{40}K до ^{40}Ca , дополняют старые методы датирования и позволяют эффективно изучать процессы образования магматических пород и геохимическую дифференциацию Земли.

В настоящее время используются следующие методы установления возраста и процессов: $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, $^{87}\text{Ru}/^{87}\text{Sr}$, $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$, $^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$, $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$, $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ca}$, $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$, ^{14}C .

2.3. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Классификация в любой науке обобщает современные взгляды и отражает уровень развития данного научного направления. Цель классификации объектов — суммирование знаний на определенном этапе развития науки, выявление

взаимосвязей между объектами, отражение эволюции и на основе этого объединение изучаемых объектов по определенным критериям в таксоны (группы).

В основе любой геохимической классификации элементов лежит Периодическая система Д. И. Менделеева. Положение элемента в таблице указывает на его геохимические свойства, т. е. способность мигрировать, рассеиваться или концентрироваться в определенных условиях ландшафта.

В настоящее время в геохимии известны классификации элементов В. М. Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана, В. И. Вернадского, А. Н. Заварицкого, а в геохимии ландшафта – А. И. Перельмана, Е. В. Складорова и др. Классификации А. Е. Ферсмана и А. Н. Заварицкого основаны на поведении элементов в гипогенных условиях (магматических, метаморфических); В. М. Гольдшмидта и В. И. Вернадского – отражают поведение элементов в гипо- и гипергенных условиях.

По А. Н. Заварицкому [14], в Периодической системе выделено 10 блоков, в которые входят близкие в геохимическом отношении химические элементы: благородных газов; горных пород (Na, Mg, Si, Al, Ca, Li, Be, Rb, Sr, Cs, Ba); магматических эманаций (B, F, Cl, S, P, O, C, N); группы железа (Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni); редкие (Nb, Ta, Sc, Y, Mo, Hf, W); радиоактивные; металлических руд (Cu, Zn, Sn, Hg, Ag, Au, Ga, Cd, In, Pb); металлоидные и металлогенные (As, Sb, Bi, Te, Se); групп платины и тяжелых галогенов (Br, J).

По способности создавать определенные химические соединения в природе и концентрироваться в среде В. М. Гольдшмидт (1924) разделил элементы на пять групп: литофилы (оксифилы), халькофилы, сидерофилы, атмофилы, биофилы.

Литофилы образуют кислородные соединения, их ионы имеют 8-электронную оболочку. К ним относятся Si, Fe, Ti, Cl, Br, B, Al, Ca, Mg и др., всего 54 элемента.

Для *халькофилов* характерно взаимодействие с серой и ее аналогами – селеном, теллуром. Внешняя оболочка катионов имеет 18-электронную конфигурацию (Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Co и др.). Природные соединения образуют сульфиды.

Сидерофилы (Ni, Mo, Ni, Co, Os, Pd, Ir, Pt, Au Ta и др.) в расплавах соединяются с железом. Они представлены атомами, которые образуют переходные ионы с внешней оболочкой 9–17-электронной конфигурации.

Атмофилы характерны для атмосферы, их атомы имеют электронную конфигурацию инертных газов (2- и 8-электронную).

Биофилы (C, H, O, N, P, S, Cl, Na, Ca, Mg, Fe и др.) концентрируются в живых организмах с образованием различных соединений. Однако в классификации В. М. Гольдшмидта [15] некоторые элементы сочетают в себе свойства сидерофилов и халькофилов (Co), халькофилов и литофилов (Fe).

В основу геохимической классификации В. И. Вернадский [16] положил историю поведения химического элемента в земной коре. В соответствии с этим все элементы разделены им на шесть групп: 1) благородные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe; 2) благородные металлы: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; 3) циклические элементы: H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg и др. (всего 44); 4) рассеянные: Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, In, I, Cs; 5) сильно радиоактивные: Po, Nt, Ra, Ac, Th, Pa, U; 6) редкие земли: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Классификация химических элементов, составленная А. И. Перельманом [17], соответствует их поведению в условиях зоны гипергенеза. В основу классификации

Таблица 3

Группы воздушных и водных мигрантов

Воздушные мигранты	
Активные (образуют химические соединения): O, H, C, N, I	Пассивные (не образуют химических соединений): Ar, He, Ne, Kr, Rn
Водные мигранты	
Катионогенные	Анионогенные
1. Очень подвижные ($K_x = n(10 - 100)$):	
—	с постоянной валентностью: Cl, Br
—	с переменной валентностью: S
2. Подвижные с постоянной валентностью ($K_x = n(1 - 10)$):	
Ca, Na, Mg, Sr, Ra	F, B
3. Слабоподвижные с постоянной валентностью ($K_x = n(0,1 - 1)$):	
K, Ba, Rb, Li, Be, Cs	Si, P
4. Слабоподвижные с переменной валентностью:	
Tl	Ge, Sn, Sb, As
5. Подвижные и слабоподвижные в окислительной и восстановительной глеевой обстановках ($K_x = n(0,1 - 1)$) и инертные в восстановительной сероводородной обстановке ($K_x < 0, n$); осаждаются на сероводородном барьере:	
хорошо мигрируют в кислых водах окислительной и восстановительной глеевой обстановок и осаждаются на щелочном барьере: Zn, Cu, Ni, Pb, Cd	—
мигрируют в кислых и щелочных водах окислительной обстановки: Hg, Ag	—
6. Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке ($K_x = (n, 0,1 - 1)$), инертные в восстановительной (глеевой и сероводородной) обстановке; осаждаются на сероводородном и глеевом барьерах:	
—	V, Mo, Se, U, Re
7. Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой обстановке ($K_x = (0, n - n)$), инертные в окислительной и восстановительной сероводородной средах. Осаждаются на кислородном и сероводородном барьерах:	
Fe, Mn, Co	—
8. Малоподвижные в большинстве обстановок ($K_x = n(0,1 - 0,01)$ и менее); слабая миграция с органическими комплексами:	
частично мигрируют в сильнокислой среде: Al, Ti, Cr, Ce, Nd, Y, La, Ga, Th, Sc, Sm, Gd, Dy, Tb, Fr, Tm, Ho, Eu, Lu, Yb, In, Bi	частично мигрируют в щелочной среде: Zr, Nb, Ta, W, Hf, Te
9. Не мигрируют или почти не образуют химических соединений; характерно самородное состояние:	
Os, Pd, Ru, Pt, Au, Rh, Ir	

Примечание: выделены элементы, для которых характерна биогенная аккумуляция.

положены интенсивность, контрастность, виды миграции элементов в различных геохимических обстановках, а также их свойства и кларки. Химические элементы разделены на две основные группы по форме миграции: воздушные и водные.

Из активных воздушных мигрантов в основном состоит живое вещество, природные воды. Воздушные мигранты в значительной степени определяют pH и Eh природных вод. Пассивные воздушные мигранты не играют существенной роли в ландшафте. Водные мигранты делятся на анионогенные и катионогенные, поведение которых в ландшафте определяется свойствами самих элементов и геохимическими условиями среды (Eh и pH).

Каждая выделенная группа (воздушные, водные) представляет собой парагенную ассоциацию элементов, осаждающихся на геохимических барьерах. В пределах групп химические элементы расположены по убыванию кларка. При сходных химических свойствах чем выше кларк, тем больше геохимическая роль элемента. Особенности миграции отражены в табл. 3.

Химические элементы с близкими ионными радиусами и зарядами, как правило, одинаково ведут себя при воздействии геохимических процессов. Для практических целей Е. В. Скляровым и др. [18] выделены четыре группы элементов:

1) главные элементы — Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P; летучие компоненты — H_2O , CO_2 , H_2S , SO_2 ;

2) радиогенные изотопы — K-Ar, Ar-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb-Th;

3) стабильные основные изотопы — H, O, C, S — индикаторы процессов;

4) элементы-примеси (содержание меньше 0,1 %):

- крупноионные литофилы, наиболее подвижные в геологических системах (Cs, Rb, K, Ba, Sr);

- транзитные, слабоподвижные элементы (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn);

- благородные металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Cu, Ni);

- высокозарядные и наименее подвижные элементы (Sc, Y, Th, U, Pb, Zr, Hf, Nb, Ta, редкоземельные элементы). Редкоземельные элементы наиболее стабильны с четными номерами, их кларк более высокий. Они делятся на три группы: легкие (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu), промежуточные (Gd, Tb, Dy, Ho), тяжелые (Er, Tm, Yb, Lu).

2.4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОСМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Объекты космохимии представлены звездами (95 % массы вещества Вселенной), газовыми и пылевидными туманностями, межзвездным газом, рассеянной космической пылью, планетами, кометами, метеоритами, нейтронами, протонами, электронами, кварками. Они сгруппированы в галактики, которых насчитываются миллиарды. По форме преобладают спиральные галактики (61 %), реже встречаются линзовидные (22), эллиптические (13), неправильные (4 %). В нашей галактике Млечный Путь насчитывается около 10^{11} звезд.

Химический состав космических объектов отражает сложные пути их эволюции и определяется рядом физических и химических факторов: образовани-

ем и преобразованием атомов во времени; распределением атомов под влиянием космических причин (тяготение, световое давление, электромагнитные поля и др.); физико-химическим перераспределением групп атомов, электронов, молекул. Энергетически более выгодно образование устойчивых ядер с небольшим числом четного количества протонов и нейтронов, поэтому в космосе и на Земле преобладают элементы с небольшими атомными массами.

Солнце представляет собой гелиево-водородный раскаленный шар с плотностью $1,41 \text{ г/см}^3$, который каждую минуту теряет путем излучения 240 млн т массы. Каждый квадратный сантиметр его поверхности излучает 375 859,48 Дж/мин. Продолжительность жизни Солнца около 10^{10} лет. Отличие по химическому составу поверхности и глубинных частей незначительно. Состав Солнца по углероду и инертным газам близок к составу Земли, что указывает на генетическое единство всех тел солнечной системы. Космохимия звезд однообразнее и проще геохимии Земли.

В настоящее время Солнце движется между рукавами (скоплениями звезд) созвездия Стрельца и пройдет это расстояние через 4,6 млрд лет. При вхождении в рукав условия для всего живого на Земле станут губительными из-за вспышки сверхновых звезд и выбросов высокоэнергетических лучей.

Компоненты межзвездной среды представлены газом (атомы, молекулы, атомарные и молекулярные ионы), который перемешан с межзвездной пылью (1 % межзвездной массы), пронизывается магнитными полями, космическими лучами и электромагнитным излучением. Все компоненты межзвездной среды взаимодействуют между собой. Газ частично ионизируется космическими лучами и жестким электромагнитным излучением и поэтому имеет хорошую проводимость. Магнитное поле влияет на движение ионов. Атомы и пылинки, как правило, электрически заряжены (положительно или отрицательно), поэтому воспринимают влияние магнитного поля.

Космические лучи и электромагнитное излучение поглощаются газом и пылью, нагревая и ионизируя их. В свою очередь, межзвездная пыль и газ излучают электромагнитные волны разных диапазонов от длинноволнового до жесткого γ -излучения. Электроны космических лучей в галактических магнитных полях создают фоновое галактическое радиоизлучение, а ядра космических лучей при взаимодействии с межзвездным газом испытывают ядерные превращения, создают γ -излучение межзвездного газа.

Туманности представляют собой плотные участки межзвездной среды. Большинство из них связано со звездами и очагами звездообразования. Туманности делятся на светлые и темные. Светлые классифицируются как отражательные, рассеивающие свет звезд и самосветящиеся. В них присутствуют пыль и газ в различных соотношениях. В темных и отражательных туманностях содержится больше пыли. Межзвездная среда детально анализируется в работе Н. Г. Бочкарева [19].

Газовые туманности состоят из сильно разреженных газов, представляющих собой извержения из звездной материи. Соотношение $\text{H} : \text{He} : \text{O}$ в газовых туманностях $1000 : 10 : 0,01$. В эллиптических галактиках межзвездного газа очень мало (до 0,1 % от массы галактики), в спиральных 1–10 %, в неправильных более 10 %. Межзвездный газ состоит преимущественно из водорода (90 % числа всех атомов, или 70 % массы) и гелия (около 10 % числа атомов, или 28 % массы), лишь 2 %

массы составляют другие элементы. Среди последних наиболее распространены O, C, N, Ne, Mg, Si, S, Fe. Доля тяжелых элементов возрастает от края галактики к центру в несколько раз.

Около половины объема рукавов галактики составляют участки очень разреженного ($0,001-0,01 \text{ см}^{-3}$) горячего ($3 \cdot 10^5-10^6 \text{ K}$) и сильно ионизированного газа. Из-за близости его температуры к температуре солнечной короны газ называют корональным. Он образуется, видимо, при вспышках сверхновых звезд и возникновении звездного ветра.

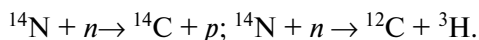
Пыль в межзвездных облаках представляет собой мелкие кристаллические или аморфные образования, состоящие из силикатов, графита, возможно, оксидов металлов, покрытые оболочкой из намерзших газов. Возникают они в медленно истекающих атмосферах звезд — красных гигантов, а также при взрывных процессах на звездах и бурном выбросе газа из ядер галактик. Температура газа падает при продвижении его наружу и, проходя через точку росы, пары тугоплавких соединений конденсируются, образуя ядра пылинок. Газовые потоки и давление излучения выносят пылинки в межзвездную среду, где при трении о газ они тормозятся и даже участвуют в гидродинамических течениях вместе с межзвездным газом. Пыль по массе составляет $0,5-1,0 \%$ от газа в межзвездном пространстве.

Космические частицы, по сравнению с частицами Солнечной системы, беднее H, He, Li, Be, B, но богаче тяжелыми металлами. За сутки на поверхность Земли поступает до 100 т космической пыли, метеоритов.

Космические лучи — это поток заряженных частиц очень высокой энергии в межзвездной среде, состоящих в основном из протонов p (90 %). Многие космические частицы обладают электрическим зарядом, поэтому отклоняются магнитным полем планеты. С ростом магнитной жесткости частицы будут глубже проникать в магнитное поле. Частицы с энергией $10 \text{ ГэВ}-10^{10} \text{ эВ}$ достигают поверхности Земли. В земной атмосфере они образуют вторичное излучение, в котором встречаются все элементарные частицы с высокой проникающей способностью. Поток космических лучей за пределами Земли составляет $10 \text{ частиц/см}^2/\text{мин}$. Космические лучи возникают при активных процессах в атмосферах звезд (энергия до 10^{10} эВ), в магнитосферах быстро вращающихся нейтронных звезд — пульсаров — при энергии до 10^{16} эВ , возможно, при взрывах сверхновых звезд.

В нашей Галактике космические лучи удерживаются межзвездным магнитным полем, на что частицы с энергиями более 10^{18} эВ не способны. В космических лучах сильно повышена концентрация тяжелых элементов, что связано с ускорением тяжелых ядер. Отмечается резкий избыток в них редких элементов (Li, Be, B) в результате ядерных реакций частиц космических лучей с межзвездным газом. Электроны космических лучей в окрестностях Солнца несут всего 1 % их энергии.

Космические нейтроны (n) образуют вторичные радиоактивные изотопы в верхней части атмосферы, преобразуют атомные ядра N:



Таким путем образуются радиоактивные изотопы: ^{10}Be , ^{22}Na , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{39}Ar .

Межзвездные мазеры — источники радиоизлучения в частотах отдельных радиолиний в непрерывном режиме — являются плотными сгустками с concentra-

цией газа $10^7\text{--}10^{11}\text{ см}^{-3}$ и имеют массы $10^{27}\text{--}10^{30}$ г. Они, возможно, подобны протопланетным сгущениям. Наиболее мощные мазерные источники расположены в областях звездообразования. Их часто используют как удобные индикаторы очагов образования звезд.

Горячий разреженный газ с температурой $3 \cdot 10^5\text{--}10^6$ К занимает около половины рукавов Галактики, образуя широкие коридоры, или каверны. Он сильно ионизирован. Этот газ в окрестностях каверн своим жестким ультрафиолетовым и мягким рентгеновским излучением вызывает дополнительный нагрев и ионизацию газа.

Межзвездное *магнитное поле* в галактиках присутствует всюду. В спиральных галактиках оно велико в спиральных, где силовые линии в среднем вытянуты вдоль ветвей спирали. Оно неоднородно и определено в пределах 2–3 мкГс. В плотных межзвездных облаках поле усилено. Магнитное поле заморожено в межзвездный газ. Оно участвует в процессе звездообразования и удерживает в Галактике космические лучи, а также формирует вытянутую форму и волокнистую структуру многих типов туманностей. Энергия магнитного поля пополняется за счет энергии дифференциального вращения галактик.

Электромагнитное излучение присутствует в межзвездной среде с частотами от километрового радиоизлучения до жестких γ -квантов. В инфракрасном диапазоне преобладает излучение пыли. В оптическом и ультрафиолетовом диапазонах в непрерывном излучении преобладает излучение газовых туманностей и рассеяние пылью света звезд. В рентгеновском диапазоне светят наиболее нагретые участки межзвездного газа. В γ -диапазоне излучение межзвездной среды вызывается космическими лучами.

Метеориты — обломки космической материи. Изотопный состав (C, O, Si, Cl, Fe, Ni, Co, K, Cu, Ga, U) такой же, как у этих элементов земного происхождения. Различие в изотопах некоторых редких элементов и инертных газов (He, Ne, Kr, Xe) существует из-за облучения метеоритов космическими лучами.

По составу метеориты бывают металлические (Fe, Ni), силикатные (Si, Al), сульфидные (FeS и др.). Самые распространенные (90 %) — каменные метеориты (аэролиты). Среди каменных преобладают хондриты, для силикатной части которых характерны хондры — шарики диаметром около одного миллиметра из стекла или нераскристаллизованного материала. Хондры не встречаются в земных условиях и могут выполнять роль индикатора при изучении генезиса метеоритов.

Редко встречаются углистые хондриты с вкраплением графита, органического вещества и аминокислот, еще реже — ахондриты без хондр, близкие по составу к земным изверженным породам.

Средний состав хондритов следующий: O (33,24 %), Fe (27,24), Si (17,19), Mg (14,29), S (1,93), Ni (1,64), Ca (1,27), Al (1,22), Na (0,64), Cr (0,29), Mn (0,25), P (0,11), K (0,08 %) (Б. Мейсон, 1971).

Поверхности Земли ежегодно достигают 500 метеоритов размером меньше 10 см в диаметре. На Земле известно 150 кратеров от падения метеоритов: в Северной Америке — 52, Европе — 36, Азии — 20, Австралии — 18, Африке — 16, Южной Америке — 8. Известен кратер от астероида диаметром 1,2 км в штате Аризона (США), образовавшийся 50 тыс. лет назад. Кратеров диаметром более 10 км на-

считывается 60, меньше 10 км — 90. Для глобальной катастрофы достаточно падения метеорита диаметром 1 км с радиусом разрушения 200–300 км. При падении его в океан высокие волны затопят участки суши на низменностях.

Геохимия планет изучена недостаточно. Лишь во второй половине XX в. наблюдения за планетами с Земли дополняются информацией со спутников и межпланетных станций. Рассмотрим особенности химического состава планет, в том числе Земли.

Планеты отличаются по размеру, плотности, массе, расстоянию от Солнца и другим параметрам [20]. Они делятся на две группы: внутренние (Меркурий, Венера, Земля, Марс) и внешние (Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун). Эти группы разделяет кольцо астероидов между Марсом и Юпитером. По мере удаления от Солнца планеты, вплоть до Земли, увеличиваются и становятся более плотными ($3,3\text{--}3,5\text{ г/см}^3$), а внешние планеты уменьшаются, начиная с Юпитера, и становятся менее плотными ($0,71\text{--}2,00\text{ г/см}^3$).

Во внутренних планетах выделяются силикатная и металлическая фазы, последняя выражена у Меркурия (62 %). Чем ближе планета к Солнцу, тем больше она содержит металлического железа. Внешние планеты сложены газовыми компонентами (H, He, CH₄, NH₃ и др.). Планеты имеют по одному и более спутнику, за исключением Меркурия и Венеры.

Меркурий. Ось вращения перпендикулярна плоскости его орбиты, поэтому времена года отсутствуют. Период вращения вокруг оси совпадает с периодом вращения вокруг Солнца, поэтому планета повернута одной стороной к нему. Кора андезитовая, как на Луне, возраст 3,9–4,4 млрд лет. Породы анортозитовые и крип-норитовые, верхняя оболочка силикатная. Ядро массивное металлическое (железное) с радиусом, равным 3/4 радиуса планеты. Атмосфера разреженная и содержит O, Na, He, K. В нее заходят плазма солнечного света и газовые струи от Солнца, состоящие из H и He. Из-за высокой температуры на освещенной стороне горные породы выделяют в атмосферу натрия и калий. Примерно через 200 дней эти элементы покидают атмосферу, но удерживаются на ночной стороне. Исследовал планету американский аппарат «Маринер-10».

Венера очень медленно вращается в сторону, противоположную движению Земли. Сила тяжести почти такая же, как на Земле. Отсутствует смена времен года. Атмосфера состоит из CO₂ (96,5 %), N₂ (3,4 %) вулканического происхождения, около 0,1 % приходится на H₂, O₂, H₂O, CO, COS, SO₂, S₂, H₂S, SF₆, HCl, HF, Ne, Ar, Kr, Xe. Атмосферное давление в 90 раз выше, чем на Земле. Здесь оно превратило бы автомобиль в пластинку.

Предположительно облака состоят из паров и капелек серной кислоты. Процесс образования сернокислого тумана замедлен. За день образуется 25 капель на 1 см³ с диаметром 1,5 мкм. В нижних слоях атмосферы из-за высокой температуры кислота разрушается. Оксид углерода реагирует с серным ангидридом и образует углекислый и сернистый газ. Возле поверхности планеты оксид углерода отнимает у сернистого газа кислород и образует газообразную серу. В наэлектризованной атмосфере зарегистрировано 50 молний в секунду в одном месте, а на всей Земле для сравнения — 100. Дневное освещение аналогично пасмурному дню, но оранжевого цвета.

Поверхностный грунт состоит на 50 % из SiO_2 . В нем отождествлены элементы Al, Mg, Ca, Fe, K, Mn, Ti, S, Cl, U. Рыхлый грунт Венеры содержит 0,3 % калия, $0,6 \cdot 10^{-4}$ урана и $3,6 \cdot 10^{-4}$ тория. Такой состав характерен для базальтоидов. Цвет породы черный и коричневый. Вулканическая активность на Венере продолжается. Сохранились ударные метеоритные кратеры. Горы занимают 8 % всей поверхности, максимальная высота до 11 км (г. Максвелла). Преобладают низменная и волнистая равнины с вулканическими извержениями и множеством кратеров диаметром до 280 км, плоскогорья на высотах примерно 3500 м. Температура раскаленного красноватого грунта превышает 400 °С.

Луна — спутник Земли. На поверхности находится реголит (пыль) мощностью до нескольких метров. Реголит состоит из осколков магматических пород, шлакообразных частиц и застывших капель расплавленной магмы, спекшихся друг с другом и образовавших губчатую массу. «Материки» занимают 85 %, «моря» (пониженные места) 15 % и представлены базальтовой породой. Химический состав отражает высокотемпературные условия ее образования. Исследованные породы — изверженные, они кристаллизовались при температуре 1210–1060 °С из силикатного расплава, обогащенного железом. Ведущие минералы: пироксен, плагиоклаз, ильменит, оливин. Малоизвестные для земных условий минералы: пироксенманганит (обогащен Mn), феррасевдобрукит (Fe, Mo, Ti), транквилитит (TiZrO_4) и др. В породах среди O, Si, Ca, Mg, Al, Ti повышено количество Fe, Ti, Zr и редких земель. Выделяются элементы группы железа (V, Cr, Mn, Co, Ni), молибдена (Y, Zr, Nb, Ta).

Марс обращается вокруг Солнца против хода часовой стрелки и каждые 780 дней находится на минимальном расстоянии от Земли (противостояние с Землей) — 55 млн км, максимальное — 102 млн км. Атмосфера разреженная, давление в 160 раз меньше, чем на поверхности Земли. У полюсов облака голубые и состоят из CO_2 , небо тускло-розового цвета. Атмосфера представляет собой CO_2 на 95 % (по другим источникам — 75 и 50 %), N_2 (2,5 %), Ar (1,6), O_2 (0,1–0,4), CO (0,06), H_2O (0,03 %), очень мало Ne, Kr, Xe. Имеются пары воды, аэрозоли образуются за счет пылевых бурь. Скорость ветра около 100 м/с. Лед состоит из CO_2 и частично H_2O . Ядро малое (5–9 % массы планеты), литосфера мощная.

Выделяют древнюю кратерированную кору и базальтовые «моря» в депрессиях. Грунт сыпучий. Преобладает мелкий красный силикатный песок с содержанием железа до 10 %. В грунте Марса содержится Fe — 12–14 %, Si — до 20, Ca — 4, Al — 2–4, Mg — 5, S — 3 %, а также другие элементы. Породы андезитовые. Высокое содержание железа в грунте свидетельствует о слабо выраженной и затянувшейся гравитационной дифференциации химических элементов, поэтому ядро малое и по массе составляет 5–9 %.

Юпитер — самая большая планета Солнечной системы, близка по размерам и массе к небольшой звезде (диаметр в 10 раз меньше диаметра Солнца). Масса Юпитера в 70 раз меньше того минимума, который необходим для протекания водородно-гелиевой реакции термоядерного синтеза. Имеет 16 спутников. В атмосфере возникают неподвижные вихревые образования, молнии и оглушительные раскаты грома. Облака Юпитера содержат H, C, N, O, S, P, NH_3 , CH_4 .

Атмосфера на 90 % состоит из H_2 и на 10 % из He с незначительной примесью метана, аммиака, воды. Ее протяженность 1–6 тыс. км. Магнитное поле в 50 раз

сильнее земного, поэтому вокруг планеты имеются мощные пояса заряженных частиц. Характерны полярные сияния и мощные радиоизлучения в виде шумов. Поверхность представлена металлическим водородом (80 %) в твердой фазе и гелием (20 %). На глубине 0,02 радиуса планеты находится жидкий слой молекулярного водорода. Ядро Юпитера железосиликатное.

Сатурн уступает Юпитеру по массе и размерам, имеет самую низкую плотность ($0,71 \text{ г/см}^3$) среди планет, 17 спутников. Толщина всех колец вокруг планеты 2 км. Это камни, покрытые льдом, в поперечнике до 10 м, ширина всех колец 400 тыс. км. Атмосфера состоит из водорода (94–97 %) и гелия (3–6 %), аммиака, метана, этана и ацетилена. Скорость ветра достигает 1800 км/ч, что в 20 раз больше штормового ветра на Земле. Мощность газовой атмосферы 1000 км. Поверхность представлена океаном из H_2 и He. Ядро расплавленное силикатно-металлическое.

Уран и *Нептун* по химическому составу сходны с Юпитером и Сатурном. Атмосферы планет состоят из водорода (80–83 %), гелия (15–18 %), метана (3 %), аммиака, этана, ацетилена, воды. Отмечены перистые облака из метана, которые придают голубой цвет планетам. Недра этих планет на 20 % состоят из He и H_2 , на 80 % из железо-силикатного состава.

Земля. Среди элементов в составе Земли кислород занимает первое место. В наружной части Земли выделяют оболочки, которые различаются по химическому составу (табл. 4).

Таблица 4

Кларки основных химических элементов в геосферах Земли, вес. %

Атмосфера*		Земная кора**		Гидросфера**		Живые организмы**	
элемент	кларк	элемент	кларк	элемент	кларк	элемент	кларк
N_2	75,31	O	47,00	O	85,77	O	70,00
O_2	23,01	Si	29,50	H	10,73	C	18,00
Ar	1,28	Al	8,05	Cl	1,93	H	10,50
CO_2	0,04	Fe	4,65	Na	1,03	Ca	0,50
Σ	99,64	Σ	89,20	Σ	99,46	Σ	99,00

* по Б. А. Миртову;

** по А. П. Виноградову.

В оболочках ведущими являются три-четыре химических элемента, сумма которых составляет около 90–99 %. На другие элементы приходится в целом от 0,36 % в атмосфере до 10,8 % в земной коре. Землю составляют следующие ведущие элементы: O, N, Si, C, H, Al, Fe, Cl, Na, Ca, Mg, K, S, P. Эти элементы называют основными или структурными, так как они участвуют в построении минералов и – некоторые из них – живой клетки. Другие химические элементы рассеяны и встречаются в незначительном количестве. Часть из них выполняет физиологическую функцию (Mn, I, Cu, Zn, Co, B, Mo, Se, V, F, Br), роль других не установлена. Некоторые элементы могут образовывать концентрации (месторождения) (Cu, Zn, Co, Mn и др.).

Распространение основных элементов в оболочках Земли неодинаково. Водород встречается в атмосфере как примесь, однако в массе гидросферы составляет более 10 %. Азот относится к ведущему элементу атмосферы, но в земной коре рассеян (менее 0,002 %). Рассеянное состояние химического элемента не означает его незначительного содержания. В воде только Тихого океана масса золота превосходит запасы всех золоторудных месторождений мира. В годовом приросте растений рассеянный цинк в два раза превышает его мировую ежегодную промышленную добычу. Важный элемент в электронике германий концентрируется в ископаемых углях.

Известна совместная концентрация циркония и гафния, молибдена и рения. Уран путем распада создает радий, радон, свинец, гелий. В наше время уран, являясь главным энергетическим элементом, рассеян в природе. В 1 т горных пород содержится около 3 г урана, ориентировочное количество урана в земной коре — около 60 трлн т, в водах океана — около 5 млрд т. Ежегодно с речными водами в океан попадает 2,5 тыс. т урана, с дождями возвращается на сушу около 20 т. Подобные ситуации характерны для многих рассеянных элементов.

Для облегчения сравнительного анализа содержания химических элементов и перехода в другие единицы измерения приводим соотношение между весовыми, процентными и безразмерными единицами:

$$1 \text{ часть/млн} = 1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг/кг} = 1 \text{ мг/л (дм}^3\text{)} = 1 \text{ г/т} = 1 \text{ мкг/г} = \\ = 10^{-4} \% = 0,0001 \%;$$

$$1 \text{ часть/млрд} = 1 \text{ ppb} = 1 \text{ мкг/кг} = 1 \text{ мг/т} = 1 \text{ мкг/л (дм}^3\text{)} = 10^{-7} \% = 0,000 \text{ } 000 \text{ } 1 \%;$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}; 1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж};$$

$$1 \text{ Гр (грей)} = 1 \text{ Зв (зиверт)} = 100 \text{ рад} = 100 \text{ бэр} = 1 \text{ Дж / кг} = 10 \text{ } 000 \text{ эрг/г.}$$

2.5. КОСМИЧЕСКАЯ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

Данные по химическому составу космических объектов позволяют сделать некоторые выводы о космохимии. Они получены в результате исследования Солнца и звезд, метеоритов, планет солнечной системы и Земли.

В 1929 г. впервые на основании спектрального анализа был определен состав солнечной атмосферы. Кларки солнечной атмосферы рассчитывают на 10^6 атомов Si или H. По ним судят также о космической распространенности элементов. Для первых 13 элементов Л. Аллером и Дж. Россом в 1976 г. получены следующие величины (приводится по: [6]):

H — 10^6 (около 70 % массы),	N — 78,	Fe — 32,
He — $6,3 \cdot 10^4$ (28 % массы),	Si — 45,	S — 16,
O — $6,9 \cdot 10^2$,	Mg — 40,	Ca — 2,2,
C — $4,2 \cdot 10^2$,	Ne — 37,	Ni — 1,9,
		Ag — 1,0.

Таким образом, доступная для изучения часть Вселенной имеет гелиево-водородный состав, характерный для звезд, формирующих около 95 % массы Вселенной.

Первая полная таблица космической распространенности элементов и изотопов была составлена В. М. Гольдшмидтом в 1937 г. Впоследствии она уточнялась другими исследователями. Химические элементы в космосе распределяются неравномерно, так как некоторые кометы, метеориты, планеты имеют несколько иные кларки химических элементов.

Общие закономерности космической распространенности химических элементов сводятся к следующему:

1. В космосе легкие и четные ядра элементов более распространены и устойчивы, а тяжелые ядра, переполненные протонами и нейтронами, неустойчивы и менее распространены.

2. Среди легких элементов Li, Be, B имеют низкий кларк, так как их ядра служат ядерным горючим и уничтожаются в ходе ядерных реакций.

Минимальное космическое распространение имеют также легкие элементы F, Se, Ga, Ge, Ti.

3. Наиболее распространенные элементы космоса А. Е. Ферсман назвал космогенами: H, He, O, C, N, Na, Mg, Si, S, Fe, Ni. Они имеют атомные номера меньше 29.

4. В целом наиболее распространенные в космосе ядра имеют заполненные ядерные оболочки.

5. Среди четных изобар преобладает компонент с повышенным содержанием нейтронов (или меньшим Z), что указывает на важную роль нейтронов в процессе образования элементов.

6. Распространение ядер в интервале Z от 84 до 92 и $A > 209$ определяется законом радиоактивного распада. Промежуточные изотопы радиоактивных рядов находятся в равновесии с материнскими элементами U и Th, которые имеют повышенное распространение среди тяжелых ядер.

Отмеченные выше закономерности не исчерпывают всех особенностей распространения элементов в зависимости от их свойств (четность, наличие заполненных ядерных оболочек).

Связь кларка с геохимическим поведением и миграцией химических элементов

Среднее содержание химического элемента в земной коре по предложению А. Е. Ферсмана названо *кларком* в честь американского геохимика Ф. У. Кларка, который впервые рассчитал средние величины основных элементов для пород земной коры. Позже усилиями геохимиков были рассчитаны кларки химических элементов в водах земного шара и растительности. Если рассчитывается средняя величина содержания химического элемента для какого-либо региона (Беларуси, Сибири, Средней Азии и т. д.), то такие средние называют *региональным кларком*. Среднее содержание элементов в более мелких объектах, например в торфяных почвах, растениях или воде озер, называют *фоновым* содержанием.

Среднее содержание химических элементов в земной коре рассчитывали Ф. У. Кларк и Дж. Вашингтон (1934), В. Наддаки (1934), В. М. Гольдшмидт (1938),

А. Е. Ферсман (1934–1939), А. П. Виноградов (1962), С. Тэйлор (1964), Е. В. Скляров и др. (2001).

Первые обобщения химического состава земной коры показали, что соотношения между химическими элементами неслучайны. Существует тенденция к уменьшению содержания элементов при увеличении их порядкового номера в Периодической системе, т. е. с повышением массы атома. Четные элементы имеют более высокие кларки, чем нечетные, так как их ядра более устойчивы. В природе энергетически более выгодно образование элементов, которые находятся в середине Периодической системы.

По А. А. Кисту (1963) [21], в Периодической системе Д. И. Менделеева элементы нечетных групп (I, III, V, VII) синергичны, четных групп (II, IV, VI) — антагонистичны. В синергичные группы входят элементы с нечетным числом неспаренных электронов, а в антагонистичные — с четным. Возможно, элементы с нечетным порядковым номером способны образовывать прочные соединения между собой.

Величина кларка определяет геохимию элемента в земной коре по закону Гольдшмидта и связана с его химическими свойствами. Например, элементы с одинаковыми кларками ведут себя по-разному (Ga, Ni, Co, Sn, U), а с разными — имеют сходство (S и Se, Cu и Sr). *В природе химические элементы вступают во взаимодействие не пропорционально их массам, а в соответствии с количеством их атомов.* Поэтому различают массовые и атомные кларки (табл. 5).

Таблица 5

Атомные и массовые кларки элементов

Легкие элементы			Тяжелые элементы		
элемент	массовый кларк	атомный кларк	элемент	массовый кларк	атомный кларк
O	47	58	U	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	Au	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Be	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Ra	$2 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-12}$

У легких элементов количество атомов большее при малой массе, у тяжелых массы бóльшие при малом количестве атомов. Близкие по химическим свойствам элементы резко различаются по кларкам: Na — 2,50 %; Rb — $1,5 \cdot 10^{-2}$; Li — $3,2 \cdot 10^{-3}$; Cs — $3,7 \cdot 10^{-4}$ %. Разные по свойствам химические элементы имеют близкие кларки: Mn — 0,1 и P — 0,093; Rb — $1,5 \cdot 10^{-2}$ и Cl — $1,7 \cdot 10^{-2}$. В земной коре преобладают легкие элементы до железа включительно. Доминируют элементы с четными номерами по атомной массе (86,43 %), как наиболее устойчивые, и мало элементов с нечетными номерами (13,53 %). Особенно большие кларки имеют те элементы, атомная масса которых делится на четыре, например O, Mg, S, Ca и т. д.

Среди атомов одного и того же элемента преобладают изотопы с массовым числом, кратным четырем, например: ^{16}O — 99,76 %; ^{17}O — 0,04; ^{18}O — 0,2; ^{32}S — 95,01; ^{33}S — 0,75; ^{34}S — 4,22; ^{36}S — 0,02 %. Элементы с четными порядковыми номерами имеют большее число изотопов, чем с нечетными: № 50 — Sn — 10 изотопов; № 9 — F — 1 изотоп. В зависимости от генезиса элемента соотношение между

изотопами в природе будет разным, а атомная масса отличаться, выступая как индикатор происхождения пород. Это используется в геологии, например: атомная масса Pb — 207,21, в урановых рудах — 206,1, в ториевых — 207,97. При этом химические свойства всех видов свинца одинаковы. Химический элемент устанавливается не по массе изотопа, а по совокупности атомов с одинаковым положительным зарядом ядра. Среди четных элементов, начиная с № 2 — He, наибольшим кларком обладает каждый шестой: № 8 — O; № 14 — Si; № 20 — Ca; № 26 — Fe; № 32 — Ge; № 38 — Sr и т. д. Аналогичное правило существует и для нечетных элементов, начиная с № 1 — H: № 7 — N; № 13 — Al; № 19 — K; № 25 — Mg; № 31 — Ga и т. д.

В современных научных исследованиях кларк используется для классификации химических элементов и оценки их концентрации или рассеяния (экологический аспект).

В геологических науках по величине кларка химические элементы делят на *основные, редкие и рассеянные*. К основным элементам относят те из них, кларк которых выше 0,01 % (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, H, C, Cl, S, P), к редким — с кларком 0,01–0,00001 % (B, Mn, Cu, Co, Zn, Ni, Zr), к рассеянными — с кларком менее 0,00001 % (Ga, Ge, As, Sc, Br, Rb и др.). Многие основные, редкие и некоторые рассеянные элементы могут образовывать промышленные концентрации (месторождения), другие элементы встречаются как примеси.

Редкие элементы мигрируют интенсивнее, чем близкие им по химическим свойствам более распространенные. Поэтому редкие анионы (CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-}) соединяются с распространенными катионами (Ca, Mg, Fe) и наоборот. «Химическое» поведение элемента отличается от «геохимического». Например, S и Se сходны по химическим свойствам, а в геохимии различаются: S — ведущий элемент многих процессов, образует руды, сульфиды, другие минеральные формы, для Se это нехарактерно.

Ведущие элементы определяют геохимические особенности системы и выступают в роли *типоморфных элементов* или *геохимических диктаторов*. Примером может служить водород. При высоком его содержании в растворе среда имеет кислую реакцию, которая разрушает минеральные соединения и переводит их в миграционную форму. Кларк влияет на способность элементов образовывать минералы. *Число минеральных видов элемента уменьшается с уменьшением его кларка*. Например, при величине кларка 1–10 % элемент может образовывать до 239 соединений, при кларке 10^{-5} – 10^{-6} % — всего до 23 минеральных видов. С уменьшением кларков ухудшаются условия для концентрации элементов, труднее достигается произведение растворимости и выпадение самостоятельной фазы из расплава.

На образование минералов влияет изоморфизм (смесимость). Ионные радиусы Na и Cu почти одинаковы, но у них большое различие по величине ЭО: Na^+ ($r_0 = 95$ пм, ЭО = 0,9), Cu^+ ($r_0 = 96$ пм, ЭО = 1,9), т. е. разница между элементами по ЭО составляет 1,0. Однако пределы смесимости резко возрастают, если повышается температура и давление, что соответствует гипогенным условиям.

Почти 1/3 всех стабильных элементов либо не образуют собственных минералов, либо образуют очень редкие минералы в специфических условиях (высокое давление, температура и др.): Ge, Ga, Sc, Ta, Nb, Cd, In, Tl, Y, платиноиды, редкие земли, т. е. чем тяжелее элемент, тем меньше существует его минеральных видов.

Таким образом, в земной коре преобладают ядра с небольшим и четным числом протонов и нейтронов. Содержание элементов в земной коре колеблется от $n \cdot 10$ до $n \cdot 10^{-16} \%$. Почти половина твердой земной коры состоит из одного химического элемента — кислорода. Второе место по величине кларка занимает кремний, третье — алюминий. В сумме они составляют 84,55 вес. % земной коры. Если к ним прибавить кларк железа, кальция, калия, магния и титана, то на долю восьми химических элементов приходится 99,48 вес. %. Остальные 80 элементов занимают 0,52 вес. % земной коры. Кларки большинства из них не превышают 0,01–0,0001 %. Если они не концентрируются в земной коре, их называют редкими рассеянными (индий, гафний, рений и др.). В геохимии также используется термин «микроэлементы» (при содержании их в земной коре менее 0,01 вес. %).

В разных системах один и тот же химический элемент может быть макро- и микроэлементом: макроэлемент алюминий земной коры является микроэлементом в живых организмах. Все элементы встречаются во всех системах. Лишь недостаточная чувствительность и точность определения не позволяют с уверенностью говорить о наличии весьма редких химических элементов.

В биологических и сельскохозяйственных науках химические элементы по величине кларка делятся на макро-, микро- и ультрамикроэлементы. Градация деления их на группы в основном совпадает с критериями деления в геологических науках, но назначение иное. Макроэлементы (основные элементы) используются живыми организмами в качестве строительного материала, микроэлементы (редкие) выполняют физиологическую функцию, а роль ультрамикроэлементов пока не совсем ясна, хотя некоторые из них могут ускорять или замедлять определенные физиологические процессы в организме, заменять микроэлементы.

Для оценки содержания химического элемента в почвах, водах или растениях его содержание делят на кларк элемента в этих компонентах. Если полученный коэффициент больше единицы, то делают вывод о *концентрации* элемента в этом компоненте ландшафта. При величине коэффициента элемента меньше единицы делают вывод о *выносе* его из ландшафта. Избыточная концентрация элемента, равно как и его недостаток, могут быть причиной заболеваний растений, животных или человека под воздействием геохимического фактора (фтороз или флюороз эмали зубов при избытке или недостатке фтора). На Земле известны заболевания, вызванные недостатком иода, меди, цинка, марганца, бора и т. д.

2.6. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ И ЕЕ ОБОЛОЧЕК

Земля делится на несколько оболочек (слоев), имеющих близкие особенности условий существования химических элементов и характерных геохимических процессов: ядро (твердое и жидкое), мантия (нижняя и верхняя), астеносфера, поверхность Мохоровичича (промежуточный слой), литосфера (нижняя — базальтовый слой, граница Конрада, средняя — гранитный, гранитоиды, верхняя — метаморфическая зона и кора выветривания) (рис. 2).

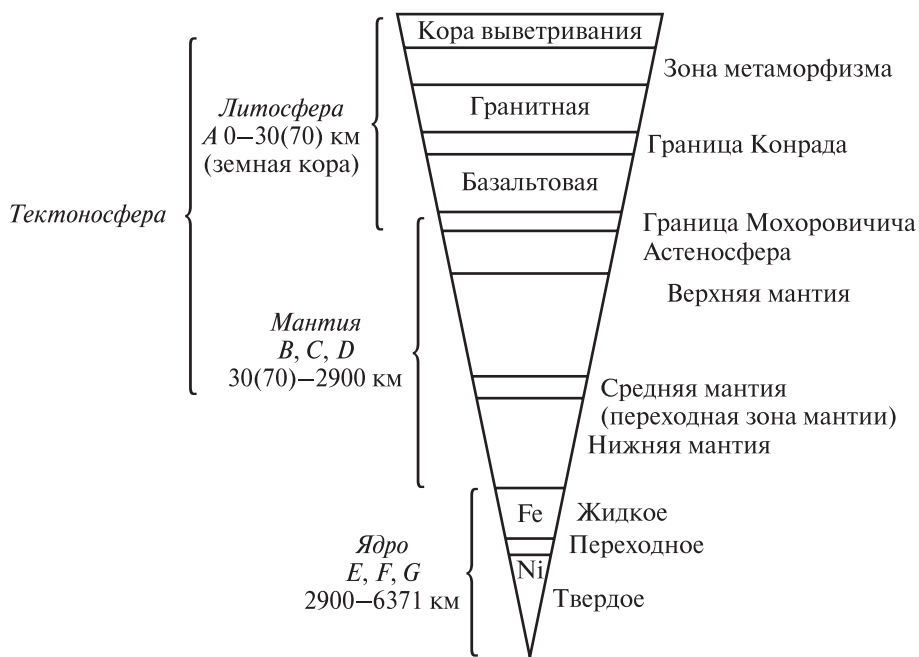


Рис. 2. Строение Земли

Геохимия сфер Земли, термодинамика, геохимия ядра и мантии представлены в работах Н. П. Семененко (1987) [22], О. Л. Кускова, Н. И. Хитарова (1982) [23].

Ядро (внутреннее) предположительно твердое (G 5100–6371 км) с плотностью 12–13 г/см³, верхняя (E 2900–5000 км) часть его – жидкая. Переходное ядро F находится на глубине 5000–5100 км. Считается, что состав ядра соответствует железным метеоритам (Fe 80,78 %, Ni 8,59 %, Co 0,63 %).

Согласно В. А. Руднику, Э. В. Соболевичу [приводится по: 22], в ядре содержание железа около 90,2 %, никеля – 9,04 %. Возможно, в железо-никелевом ядре имеется примесь легких элементов (H, C, Si, S, Al, O). Существует также мнение о гидридном (соединение элементов с водородом) и карбидном (металлы, неметаллы, C, SiC, Fe₃C, WC, TiC, CaC₂) ядре Земли.

В книге Н. П. Семененко [22] приведена гипотеза А. Ф. Капустинского о том, что в ядре Земли вещество состоит из ядер атомов в электронной плазме, поэтому его называют зоной «нулевого химизма», «центросферой». По экспериментальным данным О. Л. Кускова, Н. И. Хитарова (1982) [23], внешнее ядро может быть железо-никелевым, внутреннее – состоять из чистого железа. Кремний является одним из наиболее приемлемых элементов-примесей во внешнем ядре. В нем могут быть C, S, возможно, O.

Нижняя мантия (слой D 1000–2900 км) считается силикатно-сульфидной. Ее химический состав соответствует каменным метеоритам: O – 35 %, Fe – 25, Si – 18, Mg – 14, S – 2, Ca – 1,4, Al – 1,3, Ni – 1,35, Na – 0,7, Cr – 0,25, Mn – 0,20 %. А. П. Виноградов подвергает сомнению существование сульфидной оболочки, исходя из изотопного состава свинца, подтверждающего разновозрастность рудных

образований. В мантии, по О. Л. Кускову и Н. И. Хитарову (1982), согласно одной гипотезе процессы восстановления невозможны, а по другой — происходит восстановление силикатов до железосиликатного состава, формирующего впоследствии внешнее ядро Земли.

Средняя мантия (переходная зона мантии) (слой *C* 400—1000 км) имеет, возможно, силикатно-магнезиальный состав. Ее большую плотность объясняют формированием минералов с более плотной упаковкой (стишовит, шпинель, периклаз и др.). Допускается, что основными компонентами являются оливин Mg_2SiO_4 , элементы Si, Mg, O, Fe, Ca, Al.

Верхняя мантия (слой *B* от 30 до 400 км) считается неоднородной по элементарному и изотопному составу. Ряд авторов приравнивают ее состав к хондритам. На глубине до 200 км расположен мягкий пластичный слой с пониженной скоростью распространения сейсмических волн, получивший название *астеносфера*. Она выражена в складчатых областях (осадочные отложения) и практически отсутствует на платформах. Считается, что перемещение вещества в астеносфере — причина вулканизма и тектонических подвижек.

В мантии вещество близко к металлическому состоянию. Породы верхней мантии соответствуют ультрабазитам, имеют разный состав и при выходе на поверхность близки к пиролиту (пироксено-оливиновая порода). При плавке пиролит образует базальтовую магму и остаточный перидотит. Ведущие элементы — Si, O, Mg, Fe, Ca, Al.

Граница Мохоровичича по одной гипотезе разделяет химически разные слои, по другой — это поверхность фазового перехода, но она не исключает наличия химической границы.

Литосфера (слой *A* от 0 до 30—70 км) залегает выше астеносферы, верхний разрушаемый слой называют *корой выветривания*. По изменению скорости сейсмических волн в литосфере выделяют верхнюю (гранитную) и нижнюю, более тяжелую базальтовую часть. Их разделяет *граница Конрада*. Ведущие элементы — Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K.

Земная кора (литосфера) отделяется от подстилающей ее верхней мантии границей Мохоровичича, на которой скорости распространения сейсмических волн скачком возрастают до 8,0—8,2 км/с. Земная кора представляет собой важнейшую арену, где протекают основные процессы формирования провинций полезных ископаемых. Выделяют два ее типа: континентальную и океаническую.

Континентальная кора условно разделяется на три слоя: осадочный, гранитно-метаморфический и гранулитно-базальтовый. Мощность осадочного слоя 0—15 км (в среднем 2,5 км). Его состав преимущественно глинисто-карбонатный. Гранитно-метаморфический слой включает гранитно-гнейсовые комплексы с небольшим количеством частично преобразованных зеленокаменных пород. На глубине 15—20 км этот слой на границе Конрада (где резко на 0,5 км/с возрастает скорость сейсмических волн) сменяется гранулитно-базальтовым слоем, состоящим из пород среднего и основного состава, метаморфизированных до гранулитовой и амфиболитовой фаций. Глубже залегает мантия с ультраосновными породами.

Океаническая кора состоит из трех слоев: верхний осадочный (в среднем 0,5 км); второй базальтовый (1,5—2,0 км) с лавами толеитовых базальтов; нижний

габбро-серпентинитовый (4,5–5,0 км). Общая мощность океанической коры составляет 6,5–7,0 км, средняя плотность – 2,9 г/см³.

В основании осадочного слоя иногда залегают металлоносные железистые осадки. Нижняя часть осадочного слоя обычно сложена карбонатными осадками на глубине менее 4,0–4,5 км. На больших глубинах отлагаются красные глины и кремнистые илы.

Тектоносфера объединяет литосферу, астеносферу и верхнюю мантию, с которой связаны тектонические и магматические процессы. Некоторые исследователи распространяют понятие тектоносферы на всю мантию или включают в него область Земли, занимаемую плитами мощностью 400–700 км.

Считается, что часть мантии, сформировавшейся в результате низкотемпературной аккреции космической пыли, претерпела вторичное расплавление под воздействием тепла, генерируемого радиоактивными элементами. В результате этого вещество с малым удельным весом постепенно переместилось к внешней поверхности Земли. Эти породы имеют менее плотную упаковку и обогащены U, Th и ⁴⁰K.

По геотермическим исследованиям В. А. Магницкого, наиболее вероятны следующие температуры глубин Земли:

100 км – 1100–1300 °С,

400 км – 1400–1700 °С,

2900 км – 2200–4700 °С.

Мантия и ядро примерно одинаковы по мощности (~ 3000 км). Плотность пород увеличивается от поверхности к ядру (табл. 6).

Таблица 6

Основные свойства оболочек Земли
(Г. В. Войткевич, В. В. Закруткин, 1976) [1]

Оболочка	Индекс слоя	Интервал глубины, км	Интервал плотности, г/см ³	Доля объема Земли, %	Масса, ×10 ²⁵ , г	Масса, %
Литосфера (земная кора)	<i>A</i>	0–30 (70)	2,7–3,0	1,55	5	0,8
Верхняя мантия	<i>B</i>	30 (70)–400	3,32–3,65	16,67	62	10,4
Переходная зона мантии	<i>C</i>	400–1000	3,65–4,68	21,31	98	16,4
Нижняя мантия	<i>D</i>	1000–2900	4,68–5,69	14,28	245	41,0
Верхнее жидкое ядро	<i>E</i>	2900–5000	9,40–11,50	15,16	—	—
Переходное ядро	<i>F</i>	5000–5100	11,5–12,0	0,18	—	—
Центральное твердое ядро	<i>G</i>	5100–6371	12,0–12,5	0,76	188*	31,5*

* Всего ядра.

По объему пород мантия лидирует, занимая половину объема Земли, а по массе (67,8 %) еще больше превосходит ядро и литосферу. По химическому составу мантия близка к литосфере. Содержание O, Si, Mn, P у них примерно одинаково. По сравнению с мантией литосфера обеднена Mg, Cr, а концентрация Fe лишь незначительно ниже.

Общий химический состав Земли (табл. 7) – кремниевое-кислородно-железистый, литосферы – алюминиево-кремниевое-кислородный, метеоритов (табл. 8) – кремниевое-железисто-кислородный, что подтверждает общность их природы с Землей.

Таблица 7

Общий химический состав Земли, мас. %

Элемент	По Г. Вашинг- тону	По А. Ферсману	Элемент	По Г. Вашинг- тону	По А. Ферсману
Fe	39,76	39,90	Na	0,39	0,52
O	27,71	28,55	Cr	0,20	0,26
Si	14,53	14,47	Co	0,23	0,06
Mg	8,69	11,03	P	0,11	0,12
Ni	3,16	2,96	K	0,14	0,15
S	0,64	1,44	Ti	0,02	—
Ca	2,52	1,38	Mn	0,07	0,18
Al	1,79	1,22	—	—	—

Таблица 8

**Относительная последовательность понижения
распространенности элементов, вес. % (Б. Мейсон) [2]**

Солнце	Метеориты	Земля в целом	Литосфера
H	O	Fe	O
He	Fe	O	Si
O	Si	Si	Al
C	Mg	Mg	Fe
N	S	Ni	Ca
Si	Ni	S	Na
Mg	Ca	Ca	K
S	Al	Al	Mg
Fe	Na	Na	Ti
Ca	Cr	Cr	H
Ni	Mn	Mn	P
Na	P	Co	Mn
Al	Co	P	F
Cu	K	K	Ba

Сравнение содержания химических элементов по данным Г. Вашингтона и А. Е. Ферсмана (см. табл. 7) показывает их количественное сходство. Существенное различие получено для серы, кобальта, марганца. Это можно объяснить разным объемом выборок элементов и точностью анализов.

По последовательности преобладающих химических элементов Земля в целом и метеориты практически дублируют друг друга. Выделим распределение элементов на Солнце и в литосфере.

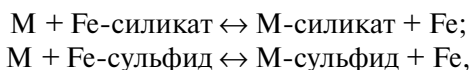
В табл. 8 приведено последовательное убывание 14 элементов, из которых практически полностью построена Земля, доля иных составляет лишь 0,1 % от массы планеты. В других объектах Вселенной эти же элементы также ведущие, за исключением H и He на Солнце, хотя последовательность их по содержанию другая. Обычно Fe, Si, Mg являются лидерами, за ними следуют Ni, Na, Ca, Al. Ни один элемент с номером более 30 не появляется в объектах, за исключением Ba в литосфере.

Основные различия валового химического состава Земли и литосферы в том, что Fe и Mg в литосфере менее распространены, нет среди ведущих элементов Ni и S, но увеличена доля Al, Ca, Na. Это позволяет предположить, что дифференциация вещества Земли привела к концентрации относительно легких и легкоплавких алюмосиликатов щелочных металлов на поверхности.

Первичная дифференциация элементов Земли представляется следующим образом. Если хондриты рассматривать как планетезимали (твердые тела во Вселенной), сохранившиеся со времен допланетной стадии существования Солнечной системы, то Земля образовалась в результате их постепенного слипания, что подтверждается табл. 8 по сходству и расположению в них ведущих элементов. Хондритовые метеориты состоят из трех групп твердой фазы: металла в виде никелистого железа, что соответствует ядру Земли, сульфидов с преобладанием железа (состав нижней мантии) и силикатов в виде оливина и пироксена (преобладают в литосфере).

Другие элементы распределяются между этими группами в соответствии с их относительным сродством к металлу, сульфиду или силикату. Состав этих групп в метеоритах по существу определяется равновесием в системе Fe–Mg–Si–O–S, в которой кислорода больше, чем серы, но их вместе недостаточно, чтобы связать катионы элементов. Поскольку Fe имеет большую распространенность, чем Mg и Si, легче восстанавливается до металла и обладает большим сродством к сере, то система сводится к равновесию несмешивающихся фаз — железо-магниевого силиката, сульфида железа и свободного железа, а количество связанного Fe зависит от количества O и S. Из силикатной фазы железо вытесняется более электроположительными элементами.

Распределение остальных электроположительных элементов контролируется реакциями типа



т. е. соотношениями свободных энергий соответствующих силикатов и сульфидов со свободной энергией сульфида и силиката железа.

Таким образом, распределение элементов в гравитационном поле Земли контролируется их сродством к трем основным твердым фазам (железо, сульфиды, силикаты). Это сродство, в свою очередь, контролируется строением электронных оболочек атомов. Например, уран и торий концентрируются в форме оксидов и силикатов. Золото и платина легко образуют сплавы с железом, медью. Поэтому они чаще встречаются в более глубоких сферах Земли.

2.7. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАГМЫ, ИЗВЕРЖЕННЫХ, МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

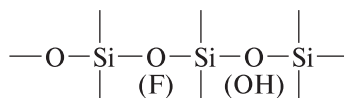
Состав магмы. Магма представляет собой гетерогенный силикатный расплав. Содержит около 5 % воды, которая в неизменных магматических породах редко превышает 1 %. При высоком давлении летучие компоненты находятся в подвижном состоянии. Как многокомпонентная система магма хорошо растворяет породообразующие оксиды редких элементов (Li_2O , Rb_2O , BeO , ZrO_2 , Ga_2O_3 , Nb_2O_5 и др.).

Чем больше компонентов в силикатном расплаве, тем ниже температура его остывания и меньше вязкость, что ведет к повышению реакционной способности силикатного расплава и скорости диффузии компонентов реакции. Например, гранитный расплав застывает при температуре 1100–900 °С, однако при высоком давлении паров воды может находиться в жидком состоянии при температуре 700 °С.

Исследование электропроводности силикатных расплавов показало, что она имеет ионную природу. Примером может служить распределение серы между металлом и шлаком в металлургической плавке. Усилению электролитической диссоциации силикатов содействует высокая диэлектрическая постоянная расплавленной кремниевой кислоты. Среди элементов магмы встречается ионная и ковалентная связь, образуются комплексные ионы типа AlSiO_4^{1-} , $\text{AlSi}_3\text{O}_8^{1-}$. В расплавах присутствует O^{2-} , и его концентрацией пользуются как индикатором щелочности расплава.

Магма характеризуется кислыми или основными свойствами. По убыванию основности (щелочности) катионы образуют ряд $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$. По В. В. Щербине (1980), анионы изополикремниевых кислот образуют ряд с повышающейся кислотностью: $\text{SiO}_4^{4-} < \text{Si}_2\text{O}_6^{4-} < \text{Si}_3\text{O}_8^{4-} < \text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$. Чем крупнее анион при одном и том же заряде, тем легче он отрывается от катиона, тем сильнее у него кислотные свойства. Дальнейшее возрастание кислотных свойств происходит при переходе от силикатов к алюмосиликатам (AlSiO_4^- , $\text{AlSi}_6\text{O}_6^-$, $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$): $\text{Si} > \text{B} > \text{P} > \text{Al}$. Снижение основности оксидов повышает кислотность и подвижность силикатного расплава и приводит к расслоению его на две несмешивающиеся жидкости. Летучие компоненты повышают кислотность и подвижность силикатного расплава. В процессе дифференциации происходит отжим жидкой фазы от породы, а при кристаллизации в расплаве увеличивается количество SiO_2 , летучих соединений и воды, уменьшается содержание оснований. *На ранних стадиях выкристаллизовываются темноцветные минералы (пироксен, амфибол, биотит), позже — светлые полевые шпаты, кварц.*

В кислом расплаве окислительно-восстановительный потенциал выше, чем в щелочном. Поэтому в кислой среде элементы стремятся восстановиться, а в щелочной — окислиться. Вязкость магмы вызывается следующими геохимическими особенностями. Ультраосновные и основные магмы менее вязкие, так как оксиды образуют форму, близкую к шарообразной. Кислые магмы вязкие, так как кремниевая кислота может быть представлена в них в виде тетраэдра (Si_2O_7), замкнутых колец (Si_3O_9 , Si_6O_{18}), цепи (SiO_3), ленты (Si_4O_{11}), т. е. длинных, с трудом поворачивающихся для полимеризации в расплаве молекул. Если на место атома кислорода становятся F, Cl, OH, то цепь укорачивается и легче идет образование кристаллической решетки:



Вязкость повышается в расплавах, обогащенных Al_2O_3 , частично Na_2O , и понижается с увеличением содержания FeO , MnO , MgO , особенно летучих соединений (H_2O , CO_2 , HF , HCl , H_2S , B_2O_3 , WO_3). Подвижность ионов зависит от их положения в структуре силикатного расплава. Подвижны ионы с «дальней структурой» и меньшей энергией связи, поэтому щелочные металлы более подвижны. Освобожденные ионы щелочных металлов образуют свободные структурные группы $\text{R}-\text{OH}$, не связанные с основной структурой расплава. Для магмы характерны два типа массопереноса: *диффузия* и *конвекция*. Важное значение в массопереносе имеют газовые растворы — флюиды. Согласно Ф. А. Летникову (1985), основой всех эндогенных флюидных систем служат углерод и водород. В связи с этим он различает С-структуры и Н-структуры.

Углеродные структуры встречаются в глубинных разломах и зонах с углеродной спецификацией флюидов. Вследствие эволюции этих систем образуются карбонатиты, кимберлиты, щелочные породы с высоким содержанием карбонатов, углеводородов и графита. С ними связаны месторождения алмазов, Ta, Nb, Zr, Tr.

Для *водородных структур* характерна H_2O во флюидах и меньшая глубина залегания магм. Образуются породы кислого и основного состава, рудные месторождения. В чистом виде такие структуры не существуют. Для летучих компонентов основных магм характерен CO_2 , для кислых — H_2O .

Магматические минералы при кристаллизации удерживают изоморфно много примесей, поэтому их формулы сложные. Здесь изоморфны многие ионы, что невозможно было бы в гипергенных условиях. На примере магматических минералов установлены главные закономерности изоморфизма.

А. Е. Ферсманом для магматических и гидротермальных условий была выполнена геохимическая классификация элементов по их участию в процессах:

1) элементы кислых магм и пневматолитов — Si, Al, H, He, Li, K, Rb, Cs, Be, Ra, B, Ac, Hf, Th, Bi, Ta, Po, O, Mo, W, U, F, Ru, частично Ge, Sn, Pb, P, Zr, Nb;

2) сульфидных месторождений — Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, As, Sb, S, Se, Te, частично Au, Ge, Sn, Pb, Re;

3) средних магм: Na, Ca, Sr, Ba, C, Mn, Al, Si, P;

4) основных и ультраосновных магм: Mg, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Os, In, Pt.

Состав изверженных пород. А. И. Перельман (1989) [6] приводит среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород по А. П. Виноградову (1962) и А. А. Беусу (1975): ультраосновные (дуниты и др.), основные (базальты и др.), средние (диориты и андезиты), кислые (граниты, гранодиориты и др.). Для Ru, Rh, Os, Ra, Ac, Po кларки неизвестны.

Ультраосновные породы, или гипербазиты (ультрамафиты, ультрабазиты). Генезис пород связан с верхней мантией. Содержат углеводородные флюиды, обнаружены H_2 , недоокисленные формы Ti^{3+} , Cr^{2+} , C, что указывает на восстановительные условия. Магма и минералы из нее недонасыщены H_2O (оливин, пироксен), резко повышено содержание Mg – 25 %, Cr – 0,2, Ni – 0,2, понижено Si – 19, низкое – Al – 0,45, Na – 0,57, K – 0,03, Ti – 0,03 %. В ультрабазитах преобладают Mg и Fe, в пикритах, кимберлитах и пироксенитах – Mg, Fe, Ca, повышено содержание щелочных металлов и других элементов (Na, K, Li, B, C, Rb, Sr, P, Ti, Zr, Nb, Cs, Ba, Ta, Pb, U, Th). С ультраосновными породами связаны месторождения хромита, платины, титаномагнетита, алмаза (в кимберлитовых трубках взрыва).

Основные породы, или базиты (мафиты – базальты, габбро и др.). Происхождение основной магмы связывают с выплавлением ее из мантии и концентрацией Ni, Cr, Co, Mg, Mn, что близко по содержанию к ультраосновной магме. Специфичны Sc, Ca, V, Cu, Ti, Sb, F, P, Zn, Cd, редко встречаются Be, Ta, U, Tl, Th, Cs, Cl, Rb, K, B.

Условия формирования толетитовых базальтов различны. Наиболее восстановленные породы предположительно связаны с верхней мантией и наличием двухвалентного железа. Менее восстановленные базальты содержат фаялит и магнетит. Для более окисленных пород характерен магнетит. Среди основных пород преобладают вулканиты. Среди их plutонических аналогов известны анортозиты.

С дифференциацией основной магмы связано образование медно-никелевых, титано-магнетитовых и других месторождений. Кристаллизацию ультраосновных и основных пород А. Е. Ферсман [10] назвал *протокристаллизацией*.

Средние породы, или мезиты, содержат 53–64 % SiO_2 . Представлены ассоциацией роговой обманки (частично биотита), средних плагиоклазов, образующих диориты и сочетания роговой обманки, пироксена, калиевого полевого шпата в составе сиенита. Они занимают небольшой объем от общего объема магмы.

Содержание Al_2O_3 в диоритах 16–17 %, $FeO + Fe_2O_3$ – 9–10, Mg – 4,5–6,0, CaO – 8–8,5, $K_2O + Na_2O$ до 5 %.

Химический состав сиенитов следующий: SiO_2 – 52–65 %, Al_2O_3 – 12–18 %, содержание щелочей повышенное: $Na_2O + K_2O$ – 10–15 %, $FeO + Fe_2O_3$ – 4–5, CaO – 2–4, MgO – 1–2 %.

Кислые породы, или ацидиты (граниты, гранитоиды и др.), с содержанием SiO_2 более 64 %. Гранитоиды относятся к полигенетическим породам. Однако как бы ни образовались кислые породы, к какому бы геохимическому типу ни относились, они имеют ряд общих геохимических черт. В отличие от пород протокристаллизации в кислых породах накапливаются нечетные элементы, ионы с валентностью I и III (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , F^- , Al^{3+} и др.). Характерны большие радиусы ионов, низкие энергии решеток минералов. Минералы гранитоидов имеют низкую изоморфную емкость, содержат меньше примесей, чем минералы основных пород. Во многих гранитоидах повышено содержание рудных элементов, они получили

название редкометалльных, оловоносных, вольфрамоносных и т. д. Граниты местами обогащаются Pb, Ni, Co, V, Zn, F, Se, Cr, Ti, Zr, Y, Yb, Sn, Mo, Ga, Li, Rb, Cs.

Щелочные породы имеют высокое содержание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, а по содержанию SiO_2 могут быть от кислых до ультраосновных (с преобладанием SiO_2 – 53–64 %).

Породы агпаитового ряда образуются, если $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ больше или равно Al_2O_3 , если меньше Al_2O_3 – миаскитового ряда с невысоким содержанием химических элементов. С появлением щелочного магматизма на границе архея – протерозоя связывают резкую смену геодинамического режима Земли. Происходит субдукция (поддви́г) окисленной океанической коры, содержащей повышенные концентрации летучих компонентов. Появление окисленной флюидной фазы способствует началу крупномасштабных метасоматических процессов и генезису щелочных магм, обогащенных литофильными элементами.

Все вулcano-магматические образования Беларуси позднего девона принадлежат к щелочному ряду. Преобладающими являются породы калиевой серии. Геохимические особенности этих образований позволяют их идентифицировать как континентальную рифтогенную вулcano-магматическую формацию [5].

Крупнейший в мире щелочной массив находится в Хибинах. Меньшие площади встречаются на Урале, в Восточной Сибири, Гренландии, Южной и Восточной Африке, других регионах.

По содержанию SiO_2 одни щелочные породы относятся к ультраосновным, другие – к основным и средним. В них могут концентрироваться Li, Rb, Cs, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, U, Ga, Tl, P, F, Cl. Щелочные породы относятся к полигенетическим. С щелочными породами генетически связаны карбонатиты – карбонатные породы, состоящие из кальцита, доломита и анкерита. Иногда они занимают жерла древних вулканов. Такой расплав формируется при насыщении его CO_2 и щелочами [6].

Карбонатиты характерны для зон глубинных разломов платформ и щитов, рифтовых зон Восточной Африки. Полагают, что химические элементы в щелочных растворах мигрировали из мантии с глубины 100–150 км. В этих условиях возникали ионные комплексы Nb, Ta, Zr, U, Ce, Ti. В карбонатитах и их производных установлено свыше 70 минералов. Генезис карбонатитовой магмы дискусионен: восстановительные флюиды из верхней мантии окислялись на небольших глубинах ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$; $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) (Ф. А. Летников); это продукт дифференциации кимберлитовой магмы (С. М. Кравченко, И. Т. Расс); существуют также гидротермальные карбонатиты [6].

Состав метаморфических пород. В зону метаморфизма попадают изверженные и осадочные породы, поэтому метаморфические породы колеблются по химическому составу.

Генетически метаморфические породы подразделяются на две большие группы. К первой группе относятся контактово-метаморфические образования, возникающие в результате изменения различных толщ под влиянием интрузивных или иных изверженных пород. Вторая группа пород (кристаллические сланцы и гнейсы) образуется в результате реакций, протекающих в условиях значительных температур и давлений. Основными разновидностями метаморфических пород являются гнейсы, слюдяные сланцы, хлоритовые сланцы, тальковые сланцы, филлиты, эклогиты, серпентиниты, кварциты.

Природу первичной породы, оказавшейся в зоне метаморфизма, можно определить по химическому составу. Состав осадочных пород колеблется в значительно больших пределах, чем изверженных. Эта особенность помогает выявлять метаморфизированные эквиваленты осадочных пород, которые удерживают много Al, Si, причем K больше, чем Na, а Mg больше, чем Ca.

Метаморфизм может приводить к сглаживанию различий в химическом составе пород. Примером служат монотонные докембрийские гнейсы. Перекристаллизация может привести к выделению линз — прослоек со специфическим минеральным и химическим составом, что определяется как метаморфическая дифференциация вещества. При изохимическом метаморфизме валовой химический состав горных пород остается практически постоянным.

Активизация аллохимического метаморфизма приводит к изменению первоначального химического состава породы, что связано с привносом или выносом элементов в газовой или жидкой фазе. Диффузия вещества в твердом теле определяется кинетической энергией ионов и наличием дефектов в кристалле. Она протекает при повышении температуры, увеличивает кинетическую энергию иона и степень беспорядка. Это происходит при средне- и высокотемпературном метаморфизме (420–720 °C).

Глауконитовый сланец и хлоритоидный филлит отличает повышенное содержание водорода. Для кварцита характерно минимальное содержание Na, Ti, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg и Al; высоко содержание Al и Fe³⁺ в хлоритоидном филлите. Очень мало калия содержит зеленый сланец. Диабаз выделяется высоким содержанием марганца, а эклогит — Mg и Ca (табл. 9).

Таблица 9

Состав метаморфических пород, ат. %

Компоненты	Диабаз	Эссексит-роговик	Амфиболит	Эпидиотовый амфиболит	Зеленый сланец	Норит-гранулит	Эклогит	Глаукофановый сланец	Кремнистый сланец	Кварцит	Биотитовый гнейс	Хлоритоидный филлит
H	1,34	1,31	2,54	1,67	7,04	0,87	2,54	12,42	3,96	1,39	3,75	11,43
O	60,16	60,29	59,52	59,96	57,62	60,71	58,86	55,68	62,38	65,23	61,13	56,47
Na	1,91	2,45	2,06	3,34	3,00	1,49	1,69	2,19	1,37	0,04	2,79	1,33
Mg	2,99	3,09	4,41	3,49	4,02	3,76	6,35	2,47	0,73	0,08	0,62	0,55
Al	5,04	6,16	6,70	7,10	7,26	6,93	6,05	7,01	4,15	0,63	6,50	12,35
Si	18,32	17,95	17,63	18,34	16,35	18,67	16,43	14,72	24,62	30,80	22,50	11,32
P	0,10	—	0,03	—	—	0,02	—	0,01	—	—	—	0,06
K	0,65	0,37	0,28	0,17	0,04	0,55	0,68	0,75	0,46	0,83	0,99	0,77
Ca	3,45	3,35	3,89	3,19	2,54	3,37	4,44	2,62	0,20	—	0,67	0,13
Ti	0,68	0,82	0,15	0,10	0,05	0,61	0,07	0,29	0,04	0,03	—	0,82
Mn	0,14	0,03	0,06	0,02	0,03	0,05	—	0,02	—	—	—	—
Fe ²⁺	44,12	2,52	2,36	1,45	1,49	2,75	1,72	0,77	0,24	0,06	0,54	2,29
Fe ³⁺	1,11	1,65	0,65	1,15	0,55	0,22	1,17	1,07	1,86	0,90	0,51	2,49

Химический состав осадочных пород. Его изменения более существенно, чем состава изверженных пород. Это связано с разносторонней переработкой любых пород в зоне гипергенеза (поверхностной зоне): выветривание, гидролиз, выщелачивание, вынос глинистых минералов, формирование аллювия в различных условиях. Предполагается, что средний состав осадочных пород должен соответствовать составу изверженных пород, так как первые образовались в результате выветривания последних. Изменения касаются уменьшения натрия при гидролизе пород, увеличения углекислого газа и воды. Общие особенности состава осадочных пород следующие: преобладание калия над натрием, высокое содержание кремнезема в силикатных породах и кальция с магнием в карбонатных породах, присутствие железа в основном в окисленной форме, повышенное содержание органического вещества.

В настоящее время отсутствуют достоверные сведения о среднем химическом составе осадочных пород. При изучении подвижных форм металлов в почве или породе рекомендуется ограничиваться ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8. Общее содержание органического вещества рассчитывают через органический углерод ($C_{орг.}$). Для этого содержание $C_{орг.}$ умножают на переходный коэффициент 1,82.

Общее количество образованного и отложенного на поверхности Земли осадочного материала за 3–4 млрд лет составляет слой мощностью около 1000 м. Примерно 20 м этого слоя (2 %) — органическое вещество, из которого около 5 см составляет слой угля и чуть больше 1 мм — нефть, остаток находится в рассеянном состоянии.

В заключение приводим обобщенную таблицу состава пород (табл. 10).

Таблица 10

Минеральный и химический состав горных пород

Группы пород	Виды пород	Породообразующие и акцессорные тяжелые минералы	Типоморфные химические элементы
Кислые ($SiO_2 > 65 \%$)	Граниты, липариты, гранодиориты, дациты и др.	Апатит, биотит, монацит, турмалин, касситерит, топаз, флюорит, циркон	Li, Tl, Be, Ba, Pb, Y
Средние ($SiO_2 \sim 60 \%$)	Диориты, андезиты	Ильменит, циркон	Pb, Zr
Основные ($SiO_2 \sim 50-55 \%$)	Базальты, габбро	Основные плагиоклазы, пироксены, сфен, апатит, титатомagnetит	Al, Ca, Sr, Fe, Mg, Co, Mn, Cu, Zn, Sc, Ti, V
Ультраосновные (SiO_2 до 45 %)	Перидотиты, пироксениты, оливиниты, дуниты	Хромит, платина, титаномagnetит, оливин, пироп, шпинель	Ni, Cr, Mg, Co, Fe, Mn, Pt
Щелочные	Нефелиновый сиенит	Щелочные пироксены, амфиболы и полевые шпаты, апатит, сфен	Li, Rb, Cs, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, Th, Ga
Метаморфические	Кристаллические сланцы, гнейсы, амфиболиты, кварциты	Ставролит, кианит, рутил, андалузит, группа эпидота, силлиманит, дистен, сфен	Pb, Zn и др., как у пород, из которых они образовались

В природе первичная ассоциативность минералов и химических элементов, которая может сохраняться на всех этапах эволюции, определяется кислотностью горных пород.

Глава 3

ФАКТОРЫ И УСЛОВИЯ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева является графическим выражением периодического закона. Периоды в системе последовательно отражают ряды химических элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов ядер их атомов на единицу. Номер периода показывает *число энергетических уровней (электронных слоев)*, на которых находятся электроны в атомах данного элемента. Понятия «энергетический уровень» и «электронный слой» считают синонимами. Однако это не совсем оправданно. Электронный слой – это энергетический уровень, содержащий электроны, но не всякий энергетический уровень содержит электроны.

По вертикали (в столбцах таблицы) выделяются группы элементов, указывающие (как правило) максимальное *число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей*. Электроны, задействованные в образовании химических связей, называются *валентными*. Таким образом, в вертикальном ряду элементов (группе) все элементы содержат одинаковое число валентных электронов: в первой группе – по одному, во второй – по два, в третьей – по три и т. д. *В вертикальных группах химические элементы имеют сходные свойства*.

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре семейства элементов:

- *s*-элементы IA и IIA групп (включая гелий) – последним заполняется *s*-подуровень внешнего электронного слоя;
- *p*-элементы IIIA–VIIIA групп – последним заполняется *p*-подуровень внешнего электронного слоя;
- *d*-элементы B-групп (кроме лантаноидов и актиноидов) – последним заполняется *d*-подуровень предпоследнего электронного слоя;
- *f*-элементы, к которым относятся лантаноиды (4 *f*-элементы) и актиноиды (5 *f*-элементы), – происходит заполнение *f*-подуровня третьего снаружи электронного слоя; все лантаноиды находятся в 6-м периоде и группе IIIB, все актиноиды – в 7-м периоде группы IIIB.

Периодичность изменения свойств атомов и их соединений объясняется периодической повторяемостью строения энергетических уровней и подуровней, содержащих валентные электроны.

Периодическая зависимость свойств атомов и их соединений зависит от заряда ядра. Периодически от заряда ядра изменяются следующие свойства свободных или химически связанных атомов: радиус атома или иона, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, металлические и неметаллические свойства, электроотрицательность, высшая валентность и высшая степень окисления. Эти свойства влияют на миграцию химических элементов, усиливая или ослабляя их. Рассмотрим эти зависимости на конкретных примерах, памятуя при этом, что для электронейтрального атома справедливо равенство

$$\begin{aligned} \text{порядковый номер элемента} &= \text{заряд ядра атома } (Z) = \\ &= \text{число протонов } P \text{ в ядре} = \text{число электронов в электронейтральном атоме.} \end{aligned}$$

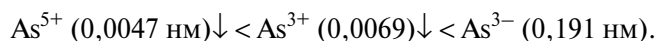
Радиус атома зависит от числа электронных слоев в нем и заряда ядра. Оба фактора действуют в противоположном направлении: рост Z способствует более сильному притяжению электронов к ядру и уменьшает атомный радиус (r_a); увеличение числа электронных слоев приводит к резкому увеличению r_a . По этой причине в периодах с ростом Z радиус атома уменьшается, а в группах сверху вниз с увеличением Z и в связи с добавлением электронных слоев радиус атома увеличивается.

Атом электронейтрален. Получив или отдав один или несколько электронов, он превращается в ион. В ионном состоянии атомы обладают активной способностью вступать в химическую связь с другими ионами. Если атомный вес элемента увеличивается, то химическая активность его уменьшается. Более тяжелые атомы с той же валентностью (Si) ведут себя при высоких температурах почти так же, как и легкие атомы (их аналоги — C) при низких температурах. Специалисты считают, что кремниевая жизнь возможна и на других планетах, но при высоких давлениях и температуре выше 1000 °C.

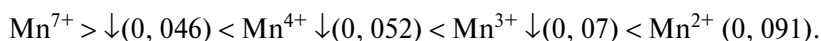
С увеличением порядкового номера (заряда Z) происходит немонотонное уменьшение радиуса атомов по периоду благодаря возрастанию притяжения электронов к ядру. Энергетическое различие по периоду увеличивается. Увеличение числа внешних p -электронов приводит к увеличению межэлектронного отталкивания. Энергия между уровнями уменьшается при переходе от низшего уровня к высшему.

Величины атомных и ионных радиусов определяют миграционные способности элементов. Атомы и ионы слишком больших (Cl, Cs — $r > 0,16$ нм) или слишком малых (B, N, C, Be, Se — $r < 0,04$ нм) радиусов обладают повышенной способностью к миграции. Понятие «ионный радиус» основано на предположении, что размеры ионов не зависят от состава молекул.

С отрицательным зарядом величина ионного радиуса одного и того же элемента возрастает, с положительным зарядом — уменьшается, как у мышьяка, поэтому мышьяк в роли аниона кислотного остатка образует растворимые соединения, а мышьяк в роли катиона с положительным зарядом в соединениях осаждается:



С увеличением положительного заряда величина ионного радиуса уменьшается, сила притяжения электронов к ядру увеличивается, миграция элемента ослабевает или прекращается, как у марганца (нм):



Таким образом, миграционная способность элементов, меняющих знак или величину заряда, растет с увеличением ионного радиуса. Она выше у мышьяка с ионным радиусом 0,191 нм и у марганца с ионным радиусом 0,091 нм.

С увеличением порядкового номера ионный радиус, как правило, возрастает: ${}^3\text{Li}$ (0,068 нм) < ${}^{19}\text{K}$ (0,133 нм). Радиусы ионов редкоземельных элементов, наоборот, уменьшаются от ${}^{57}\text{La}$ (0,104 нм) до ${}^{71}\text{Lu}$ (0,08 нм). Это явление называется «лантаноидным сжатием» и объясняется строением атомов тяжелых элементов. У таких элементов наблюдается эффект «актиноидного сжатия» (начиная с актиния).

Зависимость между величиной положительного заряда ядра атома Z и ионным радиусом r Дж. Картледж (1928) назвал *ионным потенциалом* (ρ): $\rho = Z/r$.

Эта величина используется для характеристики свойств и растворимости оксидов и гидроксидов. Исходя из величины ионного потенциала, отражающего их миграционную способность, В. М. Гольдшмидт (1933) [15] все химические элементы разделил на три группы (рис. 3).

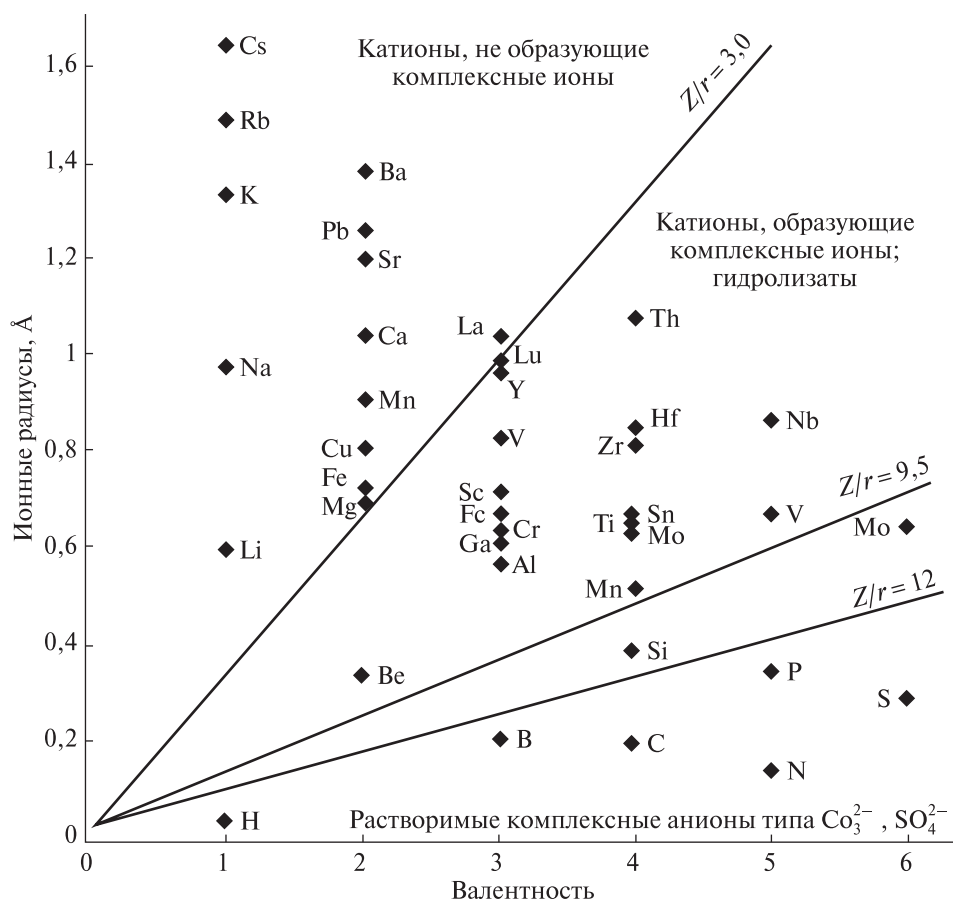


Рис. 3. Величины ионных потенциалов и связанные с ними свойства ионов (по В. М. Гольдшмидту с дополнениями В. В. Щербины)

Первую группу образуют щелочные, щелочноземельные элементы и лантан с величиной ионного потенциала от 0 до 3 (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ca, Ba, Zn, Sr, Mn^{2+} , Fe^{2+} , La). Их оксиды и гидроксиды хорошо мигрируют в воде в гумидном климате и выпадают в осадок в аридном.

Вторую группу образуют элементы с ионным потенциалом от 3 до 10 с металлическими свойствами (Al, Ti, Be, Zr, Cs, V, Nb, Th, Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr, Ga, Sc, Hf, Mo). Оксиды и гидроксиды этих элементов осаждаются в воде.

Третью группу составляют оксиды и гидроксиды элементов неметаллов (анионы кислот), имеющие ионный потенциал от 10 до 50 (C, P, N, B, S, As, Se, Te). Они активно мигрируют в воде, а свободный ион водорода этих кислот повышает кислотность воды и растворимость ею других минеральных соединений.

Валентность. Окружающие нас в природе тела состоят из молекул — наименьших частиц вещества, которые складываются из двух и более атомов и определяют химические свойства вещества. Теорию химического строения органического вещества создал А. М. Бутлеров (1861). С этого времени в химию постепенно вошли понятия валентность и химическая связь.

Валентность обозначают черточками (H—), (O=) или римскими цифрами H(I), O(II). Число валентных черточек определяет число химических связей данного атома с другими атомами:

вода H—O—H, углекислый газ O=C=O.

Однако классическая теория валентности носит эмпирический характер. Почему валентность кислорода равна двум, а водорода — единице? Почему не образуются молекулы гелия? Почему валентность атомов может быть переменной? До настоящего времени авторы используют разные подходы к определению численного значения валентности.

Свое физическое обоснование понятие «валентность» получило с появлением электронной теории химической связи. С тех пор валентность начали определять по числу неспаренных электронов («спиновая» валентность) в основном или возбужденном состоянии атома. Например, литий одновалентен, кислород двухвалентен, так как их атомы в основном состоянии на внешнем электронном слое содержат один или два неспаренных электрона соответственно. В структурных (графических) формулах численное значение валентности равно общему числу валентных черточек, отходящих от символа элемента. Понятие валентности применимо только для соединений с ковалентными связями. Приводимые римские цифры в скобках после элемента — это не валентность, а степень окисления соответствующего атома. Например, в названии оксида азота валентность означает степень окисления атома азота, равную +5.

Степень окисления. В связи с ограниченными возможностями использования понятия «валентность» для неорганических соединений предлагается применять понятие «степень окисления», которое обозначает условный заряд (положительный, отрицательный или нулевой) атома в химическом соединении, рассчитанный в предположении, что все образованные атомом связи (кроме ковалентных неполярных) являются ионными. Степень окисления указывается справа сверху над символом элемента арабской цифрой, перед которой ставится знак «+» или «—» (O^{-2}). Степень окисления может быть равна нулю, целому или дробному чис-

лу. Данное понятие применимо к соединениям с любым типом химической связи. Количественно степень окисления равна числу валентных электронов, отданных или принятых атомом. Каждый отданный атомом электрон приводит к появлению на атоме единичного положительного заряда, а каждый принятый электрон — к появлению единичного отрицательного заряда.

Приведем примеры валентности и степени окисления некоторых элементов (табл. 11).

Таблица 11

Валентность и степень окисления атомов некоторых элементов

Соединение (ион)	Валентность	Степень окисления
H_2O_2	O = II	O = -1
NH_4^+	N = IV	N = -3
CO	O и C = III	C = +2, O = -2
BF	B и F = III	B = +1, F = -1
$\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$	N и B = IV	N = -3, B = +3
HNO_3	N = IV	N = +5

Максимальное значение степеней окисления атомных частиц равно номерам групп, за исключением O, F, Cu, Ag, Au, Co, Ni, He, Ar, Kr, некоторых лантаноидов и актиноидов. Минимальные значения степеней окисления атомных частиц металлов всегда равны нулю, а неметаллов, кроме водорода, — разности «номер группы минус 8».

Для элементов с *переменной валентностью* (Fe, Mn и др.) характерна зависимость интенсивности растворения данного соединения от валентности элемента в соединении. Например, соединения Fe^{2+} (II) хорошо растворимы, а Fe^{+3} (III) — практически нерастворимы. Соединения ванадиевой кислоты, наоборот, хорошо растворимы, если ванадий пятивалентный, и практически нерастворимы в соединениях, где ванадий двухвалентный. Однако это характерно только для ванадия и хрома.

Увеличение ионного радиуса ($> 0,16$ нм) уменьшает силу связи между атомами, поэтому такие соединения легко растворимы и активно мигрируют (рис. 4). Аналогично ведут себя элементы с очень малыми радиусами ($< 0,04$ нм) — B, N, C, Be, Se, лантаноиды и актиноиды.

Металлические и неметаллические свойства. Под металлическими свойствами атомов элементов понимают их способность отдавать электрон. Чем легче атом отдает электрон, тем сильнее выражены у него металлические свойства элемента. С ростом Z металлические свойства атомов элементов убывают, а в группах возрастают.

Атомы с неметаллическими свойствами способны присоединять электроны. Критерием неметаллических свойств элементов и атомов может быть сродство к электрону. Чем оно больше, тем сильнее выражены неметаллические свойства. Критерием металличности или неметалличности элемента может служить электроотрицательность. Например, у элемента фтора самая высокая электроотрицательность, поэтому он типичный неметалл. Пример увеличения электроот-

ПОДГРУППЫ																	
Период	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	
1															H 1* 0,085 1* 0,106	He 0 0,122	
2	Li 1* 0,068	Be 2* 0,034													O 2* 0,136 5* 0,015 4* (0,015)	F 1* 0,133 0 0,160	Ne 0 0,160
3	Na 1* 0,098	Mg 2* 0,074													S 2* 0,182 5* 0,035 4* (0,023)	Cl 1* 0,181 7* (0,026)	Ar 0 0,192
4	K 1* 0,133	Ca 2* 0,104	Sc 3* 0,083	Ti 2* 0,078 3* 0,063 4* 0,064	V 2* 0,072 3* 0,057 4* 0,061 5* 0,040	Cr 2* 0,083 3* 0,070 4* 0,065 5* 0,040	Mn 2* 0,078 3* 0,070 4* 0,065 5* 0,040	Fe 2* 0,080 3* 0,067 4* 0,064	Co 2* 0,074 3* 0,064	Ni 2* 0,074 3* 0,064	Cu 1* 0,098 2* 0,080	Zn 2* 0,083	Ge 2* 0,085 3* 0,044	As 3* 0,069 4* 0,063 5* 0,044	Se 2* 0,183 4* 0,063 6* 0,035	Br 1* 0,186 7* 0,059	Kr 0 0,196
5	Rb 1* 0,149	Sr 2* 0,120	Y 3* 0,097	Zr 4* 0,082	Nb 4* 0,067 5* 0,065	Mo 4* 0,083 5* 0,065	Tc 4* 0,082	Ru 4* 0,075 5* 0,065	Rh 4* 0,075	Pd 4* 0,064	Ag 1* 0,113	Cd 2* 0,099	Sn 2* 0,102 3* 0,087	Sb 3* 0,090 5* 0,036	Te 2* 0,211 6* (0,056)	I 1* 0,220 7* (0,050)	Xe 0 0,216
6	Cs 1* 0,165	Ba 2* 0,138	La 3* 0,104 4* 0,090	Hf 4* 0,082	Ta 5* (0,052)	W 4* 0,068 5* 0,065	Re 6* 0,052	Os 4* 0,065 5* 0,065	Ir 4* 0,065	Pt 4* 0,064	Au 1* 0,137	Hg 2* 0,112	Pb 2* 0,126 4* 0,076	Bi 3* 0,120 5* (0,074) 3* 0,213	Po 6* (0,056)	At 7* (0,050)	Rn 0 0,216
7	Fr	Ra	Ac	Ku													
Лантаноиды																	
Актиноиды																	

Рис. 4. Ионные радиусы, нм (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию, 1957) [6].
Для благородных газов даны значения атомных радиусов

рицательности в ряду: $H < C < S < Cl < N < O < F$. Активнее мигрируют элементы с низкой электроотрицательностью.

Электроотрицательность (ЭО) элемента — способность атома приобретать электроны — определяется взаимодействием двух факторов: готовности принять электрон (E_c) и трудности, с которой он теряет электрон (E_p). Электроотрицательность понижается сверху вниз в Периодической системе, а в периоде возрастает слева направо. Наибольшая ЭО у элементов F, O, N.

Изменение свойств химических элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева по периодам и группам приведено в табл. 12.

Таблица 12

**Изменение свойств химических элементов по периодам и группам
в Периодической системе Д. И. Менделеева**

Свойства элементов	По периодам слева направо →	По группам сверху вниз ↓
Заряд ядра	Увеличивается	Увеличивается
Число электронных слоев	Не изменяется	Увеличивается
Радиус атома	Уменьшается	Увеличивается
Энергия ионизации	Увеличивается	Уменьшается
Сродство к электрону	Увеличивается	Уменьшается
Электроотрицательность	Увеличивается	Уменьшается
Металличность элемента	Ослабевает	Усиливается
Неметалличность элемента	Усиливается	Ослабевает
Окислительная способность	Усиливается	Ослабевает
Восстановительная способность	Ослабевает	Усиливается

Энергия сродства атомов к электрону (электронное сродство) — это минимальная энергия, которая выделяется или затрачивается при присоединении электрона к нейтральному атому Э^0 с превращением его в отрицательный ион: $\text{Э}^0 + e \rightarrow \text{Э}^- \pm E$.

Энергия сродства к электрону будет положительной, если она выделяется, и отрицательной, если затрачивается и используется в реакции. Наибольшим сродством к электрону обладают галогены, т. е. при присоединении к атомам галогенов электрона выделяется больше всего энергии, они активно мигрируют.

И наоборот, сродство к электрону большинства металлов отрицательно, т. е. энергия затрачивается, поэтому присоединение электрона к атомам в большинстве случаев энергетически невыгодно. Эта энергия важна для понимания природы химической связи и процессов образования отрицательных ионов, она выражается в электрон-вольтах (эВ). Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присоединяет электрон. Сродство атомов металлов к электрону для ряда элементов равно нулю. У атомов неметаллов сродство к электрону тем больше, чем бли-

же неметалл находится в Периодической системе к инертному газу, значит, активнее миграция его атомов.

Энергия ионизации, или *потенциал ионизации* атома (j), — это количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва электрона от атома и превращения атома (Θ^0) в положительный ион (Θ^+):



Чем легче атом отдает электрон, тем меньше энергия ионизации, сильнее выражены его восстановительные (металлические) свойства и ниже миграционная способность. В периодах Периодической системы слева направо значение энергии ионизации увеличивается (слабеют восстановительные свойства), так как положительный заряд ядра увеличивается, а радиус атома уменьшается, поэтому электрон все труднее оторвать от атома. Например, натрий будет иметь минимальную энергию ионизации из всех элементов третьего периода, поэтому он самый сильный восстановитель, самый активный металл и мигрант.

В главных подгруппах сверху вниз ($\text{N} \rightarrow \text{Bi}$) значение энергии ионизации уменьшается, поскольку сильно увеличивается радиус атома. Поэтому восстановительные свойства атомов сверху вниз увеличиваются. Потенциал ионизации — величина, обратная химической активности элемента, и поэтому она наибольшая у инертных газов. Чем больший по счету отрывается от атома электрон, тем он будет иметь соответственно выше потенциал ионизации. Например, для отрыва первого электрона от атома гелия необходимо затратить 24,58 эВ энергии, для отрыва второго электрона — 54,403 эВ.

При растворении некоторых соединений в раствор переходят иногда не отдельные ионы (Cl^- , Na^+), а их соединения — простые (NH_4^+ , PO_4^{3-}) и сложные ($\text{K}_2^+[\text{BeF}_4]^{2-}$). В зависимости от знака заряда различают комплексы: анионные — $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$, катионные — $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, смешанные — $\text{K}^+[\text{BF}_4]^{2-}$, аквакомплексные — $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и нейтральные — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. К комплексным соединениям относится большинство минералов, для которых наиболее характерны анионные комплексы, — это все силикаты, бораты, фосфаты, сульфаты, некоторые галогениды (авогадрит $\text{K}[\text{BF}_4]$), сложные оксиды и др. В структурах минералов известны катионные комплексы, лигандами в которых выступают анионы O^{2-} , гидроксил-ионы, молекулы воды. Комплексная форма активна в миграции, сами соединения многообразны и их число значительно больше других неорганических веществ. Неионная форма миграции преобладает в органических соединениях (фульвокислоты с катионами металлов).

Таким образом, в комплексных соединениях в узлах кристаллов находятся сложные частицы, способные к самостоятельному существованию в кристалле и растворах.

В структуре комплексного соединения различают: центральную частицу, или *комплексобразователь* (ион или нейтральный атом); *лиганды* — атомы, молекулы или ионы, связанные с комплексобразователем. Чем больше заряд комплексобразователя, ионный или атомный радиус, тем больше его координационная емкость, для характеристики которой служит координационное число — число лиганд, связанных с центральной частицей.

Состояние атомов и ионов в минералах может характеризоваться современными методами спектроскопии твердого тела: масс-бауэровской, рентгеновской, рентген-электронной спектроскопией, электронным парамагнитным резонансом (ЭПР), ядерным магнитным резонансом (ЯМР).

Координационное число. Для характеристики связей в комплексных соединениях используется понятие «координационное число» (к. ч.) — это число ближайших к данному атому (иону) соседних атомов (ионов) в атомном, молекулярном, металлическом или ионном соединении, кристалле. Особенно высоки координационные числа в металлических и ионных кристаллах, так как металлическая и ионная связи ненасыщенны.

3.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Типы химической связи. Характеристики структур минералов являются функцией взаимодействия между атомами, т. е. функцией химической связи между ними. *Химическая связь* — это взаимодействие атомов химических элементов, при котором происходит перестройка электронных оболочек связывающихся атомов с одновременным образованием единого электронного облака и понижением энергии системы. В качестве единицы измерения прочности химической связи E_c используют кДж/моль. Химическая связь имеет ориентацию α_c — угол между направлением связей данного атома с соседними атомами молекулы. Этот угол называют валентным, единица измерения — градус. Угол может меняться в пределах $80\text{--}180^\circ$, для воды $\alpha_c = 104^\circ$.

Полярность химической связи (μ_c) измеряется электрическим моментом данной связи. Химическая связь поляризуется, когда связываются два атома с разной электроотрицательностью. На атоме с большей электроотрицательностью возникает отрицательный заряд, а с наименьшей — избыточный положительный заряд. Полярность химической связи измеряется внесистемной единицей *Дебай* ($1 D = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл · м). Полярность О—Н-связи в молекуле воды $\mu (H_2O) = 1,5 D$.

Независимо от агрегатного состояния вещества химическая связь электростатическая и может быть описана с помощью представлений о валентных электронах связанных атомов. По природе она всегда одна и та же, а выделение типов подчеркивает лишь ее разновидности по величине энергии взаимодействия атомов. В минералах принято выделять следующие типы химической связи между атомами: металлическая, ионная, ковалентная, водородная, ван-дер-ваальсова.

Металлическая связь характерна для химических элементов первых групп Периодической системы и интерметаллов. Ее можно представить как решетку из положительно заряженных ядер с плотной упаковкой, «погруженных» в отрицательно заряженный «газ», состоящий из свободных электронов. Они легко перемещаются внутри минерала, не нарушая типа связи. Такие структуры имеют высокую электропроводность и теплопроводность, например медь. Энергия притяжения обусловлена перекрыванием валентных орбиталей отдельных атомов и составляет десятки килокалорий на моль.

В химических соединениях связь между элементами бывает слабой (ван-дер-ваальсова, ионная, водородная) и сильной (ковалентная). Элементы со слабой связью диссоциируют и мигрируют ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$). Сильная связь тормозит растворение соединений, и они мигрируют в виде простых или сложных комплексов (SO_4^{2-}). Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрытие электронных облаков.

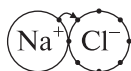
В газах, жидкостях молекулы взаимосвязаны благодаря *ван-дер-ваальсовым силам* (4,18–20,9 кДж/моль). Молекулы взаимодействуют между собой как слабозаряженные диполи с разным зарядом на противоположных концах. Ориентировка соседних диполей все время изменяется. Однако диполи притягиваются, так как на ближних участках всегда будет избыток отрицательного заряда с одной стороны и недостаток с другой. В результате диполь-дипольных взаимодействий возникают такие слабые связи, когда для молекул характерна летучесть, отсутствие электро- и теплопроводности.

Более сильная *водородная связь* (16,7–33,4 кДж/моль) характерна для воды и органических соединений. С химической точки зрения она близка к ионной связи, но является направленной, т. е. сохраняет черты ковалентной связи. Атомы водорода одной молекулы взаимодействуют с атомами кислорода соседних молекул воды благодаря *полярной природе* H_2O . Полярность связей делает воду активным растворителем соединений. Химическая связь определяется преимущественно силами электрического кулоновского притяжения. Водородная связь придает воде относительную вязкость, позволяет ей существовать в широком диапазоне температур. Схема водородной связи следующая: $\text{A}^- - \text{H}^+ \cdots \text{B}^-$. Атом водорода ковалентно связан с атомом элемента А, обладающим высокой электроотрицательностью.

Вторую связь он образует с отрицательно заряженным атомом другой молекулы В, которая обладает неподеленной электронной парой. В структурных формулах водородная связь обозначается пунктиром. В роли элементов А и В выступают атомы F, O, N, реже — Cl, S. Водородная связь в 2 раза длиннее ковалентной и во столько же раз короче ван-дер-ваальсовой, а по энергии занимает промежуточное положение.

В биологических системах слабые силы взаимодействия играют существенную роль, так как многие звенья метаболических процессов могут реализоваться лишь при условии, что разрываемые связи не обладают высокой энергией, и потому водородная связь может обуславливать развитие процесса перестройки структуры, ведущей к существенным изменениям генетической информации, заключенной в молекуле. В белках водородная связь «сшивает» цепные молекулы и образует полимеры. Наличием водородной связи определяются структура и свойства многих неорганических соединений — воды, кристаллогидратов, аммиакатов и др.

Ионная связь (20–30 кДж/моль) характерна для соединений щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) с галогенами (F, Cl, Br, I), которые имеют высокую электроотрицательность и большой ионный радиус. В ионной связи происходит переход электронов с наружных орбиталей металла на орбитали неметалла:

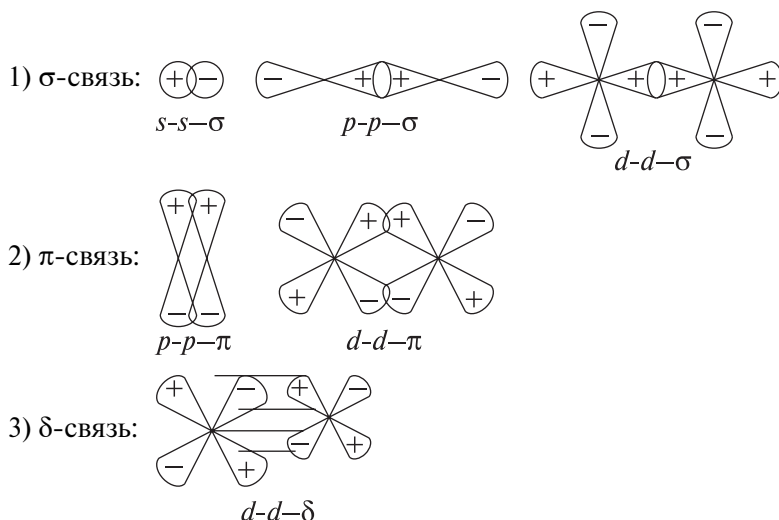


Молекулы с ионной связью образуют непрочную кристаллическую решетку минералов. Связь осуществляется силами электростатического взаимодействия (притяжения) между положительными и отрицательными ионами и равномерно распределяется в пространстве кристалла. Электрический заряд, образующий ионную связь, размещен по всей поверхности иона.

Ковалентная связь весьма прочная (209,0–250,8 кДж/моль). Этот вид связи устанавливается, когда внешние электронные орбитали атомов взаимно перекрываются и образуют общие молекулярные орбитали:

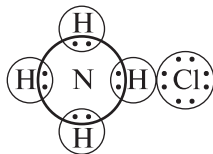


В этом случае электроотрицательность атомов, вступающих в реакцию, примерно одинакова. Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков. Ковалентная связь возникает между одинаковыми (O_2) или близкими по свойствам атомами. Каждый из атомов приобретает стабильную конфигурацию, как у благородных газов. Между взаимодействующими атомами на 15–20 % увеличивается электронная плотность, что приводит к уменьшению энергии структуры и ее стабилизации. Различают три вида ковалентных связей: σ -, δ -, π -связи. Их образование связано со строением электронных орбиталей. Для элементов с s -орбиталями характерна только σ -связь, для p -орбиталей — σ - и π -связи, для d -орбиталей — σ -, δ - и π -связи, для f -орбиталей — δ -связи со сложными пространственными конфигурациями. Приводим модели ковалентных связей в зависимости от строения орбиталей:



В роли комплексообразователя может выступать любой элемент системы, но обычно это элементы p -, d - и f -орбиталей. Для них возможна ковалентная и донорно-акцепторная связь с лигандами, роль которых обычно выполняют анионы p -элементов с высокой электроотрицательностью: O^{2-} , F^- , Cl^- , OH^- , NO_2^- , SO_4^{2-} и молекулы H_2O , H_3N , CO .

Донорно-акцепторная связь. Между ионной и ковалентной связью нет резкой границы, поэтому больше всего природных минеральных соединений с промежуточной, переходной (донорно-акцепторной или координационной) связью. В зависимости от расположения переходных электронов связь может приближаться к ионной или ковалентной, что отражается на растворимости и миграции элементов. Например, в соединении NH_4Cl водород, отдав свой электрон атому хлора, вступает в связь с атомом азота, который передает в общее пользование электронную пару. Азот выступает как донор, водород – как акцептор:



Донорно-акцепторная связь особенно характерна для комплексных соединений и по своей природе тождественна ковалентной связи, отличаясь лишь способом образования. В таких соединениях может проявляться одновременно несколько типов химической связи. Например, в координационном соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ между комплексным катионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и ионом сульфата SO_4^{2-} осуществляется ионная связь. Между ионом меди Cu^{2+} и четырьмя молекулами аммиака NH_3 проявляется донорно-акцепторная связь. Наконец, между атомами азота и водорода в аммиаке NH_3 , а также между атомами серы и кислорода в SO_4 проявляется полярная ковалентная связь.

Кристаллические решетки. Твердые минералы имеют определенную пространственную кристаллическую решетку, которая может быть различной степени прочности к воздействию растворов и воды. В зависимости от характера ионов, находящихся в узлах пространственной решетки, различают *молекулярные, атомные, ионные и металлические решетки*. На рис. 5 схематически представлены основные типы кристаллических решеток.

В узлах молекулярной решетки находятся полярные или неполярные молекулы, связанные между собой слабыми силами притяжения. Молекулярную решетку имеет большинство органических веществ, ряд неорганических соединений, например таких минералов, как вода, аммиак.

В узлах атомной решетки размещены атомы, связанные между собой общими электронными парами. Они очень тверды и имеют высокую температуру плавления, например алмаз.

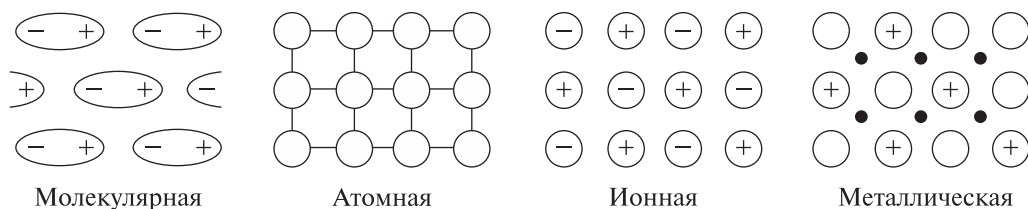


Рис. 5. Основные типы кристаллических решеток

В узлах ионной решетки расположены положительные и отрицательные ионы, чередующиеся между собой. Ионные кристаллические решетки характерны для большинства солей, оксидов и оснований.

В узлах металлической решетки с нейтральными атомами размещаются положительные ионы данного металла. Между ними свободно перемещаются электроны (так называемый «электронный газ»). Такое строение металлов обуславливает их общие свойства: металлический блеск, электро- и теплопроводность, ковкость и т. д.

Прочность связи между атомами или ионами, из которых построен кристалл, характеризуется *энергией кристаллической решетки*, под которой понимают работу, необходимую для ее разрушения. Кристаллическая решетка разрушается при плавлении, испарении (сублимации) или растворении вещества. При прочих равных условиях растворимость минералов тем больше, чем меньше энергия их кристаллической решетки. Растворимость и связанная с ней миграция атомов, ионов зависит также от силы взаимодействия частиц кристаллической решетки с молекулами растворителя.

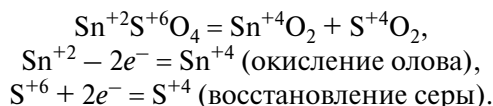
Типы химических реакций. Природные системы стремятся к равновесию, при котором отсутствуют потоки вещества и энергии. Однако это равновесие нарушается, так как условия существования систем динамичны. Например, в ночное время температура понижается, в дневное — повышается. Соответственно изменяется атмосферное давление, частота и количество выпадающих осадков, концентрация водных растворов.

Все это приводит к разнообразным химическим реакциям, которые сопровождаются выделением или поглощением энергии. Реакции разрывают одни химические связи и создают новые соединения. Многие реакции протекают мгновенно, что особенно характерно для живых организмов, другие протекают в течение минут, часов и даже многих тысяч лет. Очень медленно протекают реакции в горных породах — «вода камень *точит*». В ходе реакций происходит синтез новых веществ. Гранит превращается в осадочную песчаную породу, которая при гидролизе трансформируется в глинистые минералы, оксиды и гидроксиды. Последние, попадая в метаморфические условия с высоким давлением и температурами, синтезируются в сланцы. Так происходит вечный круговорот химических элементов во вселенских системах с различным химическим составом.

В химии в основе классификации химических реакций чаще всего лежит изменение числа исходных и образующихся после реакции веществ. Различают реакции разложения, соединения (синтеза), замещения, полиморфного превращения, окислительно-восстановительные. Примеры реакций:

- разложения: $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}_2] = \text{SnO}_2 + 2\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- соединения оливина с анортитом с образованием магнезиального граната: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Mg}_2\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$;
- замещения: $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$;
- полиморфного превращения, когда вещество переходит из одной кристаллической формы в другую при нагревании и охлаждении: HgI_2 (красный при охлаждении) $\rightleftharpoons$ HgI_2 (желтый при нагревании);

- окислительно-восстановительные:



В земной коре минералы образуются преимущественно в результате химических реакций и реже — вследствие кристаллизационных процессов. Агрегатное состояние реагирующих веществ химических реакций в земной коре может быть разным, реакции могут проходить между твердыми телами, твердыми и жидкими телами, твердыми и газообразными, жидкими телами, между жидкими телами и газом, между газообразными соединениями. Такие реакции могут протекать на поверхности, на больших глубинах при высоком давлении, в вулканических извержениях. Скорость химических реакций зависит от контрастности температуры, давления и концентрации раствора.

3.3. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Окислительно-восстановительные процессы протекают с участием электрической энергии. В электрохимии используют проводники первого рода — металлы, которые обладают электронной проводимостью, и проводники второго рода — электролиты, обладающие ионной проводимостью.

Равновесный электродный потенциал металлов. Все металлы имеют металлическую структуру и металлическую связь. В узлах кристаллической решетки металла находятся ионы, между которыми движутся электроны. Они являются общими для всех ионов, организуя в кристалле подвижное равновесие. Если пластинку металла погрузить в раствор, то часть ионов металла на поверхности пластинки под действием полярных молекул воды перейдет в воду. Переход ионов металла в воду сопровождается отдачей электронов, т. е. окислением металла.

Возможен и обратный процесс — присоединение электронов гидратированными ионами металла и восстановление металла на поверхности пластинки. Процесс перехода ионов металла в раствор и из раствора на металл происходит до установления динамического равновесия. Электроны, которые остаются на поверхности металла, придают пластинке металла отрицательный заряд. Отрицательно заряженная пластинка притягивает из раствора положительно заряженные ионы металла, не давая им отойти от поверхности металлической пластинки. В результате этого на границе металла и раствора образуется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала. Возникший скачок потенциала при установлении равновесия между электродом (пластинкой) и раствором называют *равновесным электродным потенциалом металла*. Сами процессы перехода ионов металла в раствор или из раствора на пластинку называют процессами окисления или восстановления, а потенциал — электродным или окислительно-восстановительным (E). Величина и знак равновесного электродного потенциала зависят от природы металла, концентрации (активности) его ионов и температуры.

Различают также *стандартный электродный потенциал металла*, который возникает на границе между металлом и раствором его соли с концентрацией (актив-

ностью) ионов металла, равной 1 г-ион/л, измеренный при стандартных условиях: температура 25 °С и давление 1 атм. Потенциал водородного электрода принят равным нулю. Потенциалы металлов, более активных по сравнению с водородом, берутся со знаком минус, а менее активных — со знаком плюс. Процесс окисления металла идет тем легче, чем меньше энергия ионизации металла и чем больше энергия гидратации ионов металла. Металлы, отдавая электроны, окисляются. Следовательно, электродные, или *окислительно-восстановительные, потенциалы* металлов характеризуют не только восстановительные свойства металлов, но и окислительные свойства их ионов. Чем меньше величина стандартного электродного потенциала металла, тем активнее металл, тем сильнее его восстановительные свойства и тем более слабыми окислительными свойствами обладает его ион.

Окислительно-восстановительные потенциалы щелочных (Li, Na, K и др.) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов имеют наименьшие значения, поэтому они являются наиболее сильными восстановителями, а их ионы не проявляют окислительных свойств в растворах.

Если металл имеет несколько степеней окисления, то окислительно-восстановительный потенциал металла относят к определенному окисленному состоянию его иона. Например, для Fe^{3+} величина E равна минус 0,44 В, а для Fe^{2+} — 0,04 В. При уменьшении концентрации ионов металла в растворе потенциал металла уменьшается, становится более электроотрицательным.

Ряд напряжений металлов. Если металлы расположить в ряд в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, то получим электрохимический ряд напряжений металлов:

Li, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H_2 , Bi, Cu, Hg, Ag, Au.

Из электрохимического ряда следует:

- чем левее в ряду напряжений стоит металл, тем он активнее, тем легче отдает электроны — окисляется, тем труднее его ионы принимают электроны — восстанавливаются;

- каждый металл вытесняет все последующие металлы из растворов их солей. Это справедливо для металлов, расположенных в ряду напряжения после магния, так как активные металлы взаимодействуют в первую очередь с водой с вытеснением водорода;

- металлы, которые расположены в ряду напряжений до H_2 , вытесняют H_2 из кислот неокислителей (HCl, разбавленной H_2SO_4 , CH_3COOH и др.).

- металлы, которые стоят в ряду напряжений после водорода, не растворяются в кислотах-неокислителях, так как не могут вытеснить водород.

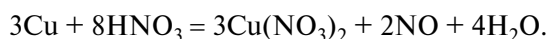
Из воды вытесняют водород только очень активные металлы (щелочные и щелочноземельные), которые имеют значительно больший электроотрицательный потенциал, чем водород в нейтральной среде. Магний вытесняет водород только из горячей воды. Приведенный ряд напряжений справедлив исключительно для водных растворов.

Реакции окисления-восстановления. Реакции (процессы) окисления-восстановления постоянно протекают в живой и неживой природе. Горение (окисление), гниение и тление (восстановление), дыхание и обмен веществ (окисление-восстановление), другие геохимические и биологические процессы представляют

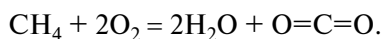
собой реакции окисления-восстановления. Они лежат в основе многих технологических процессов: получения металлов и неметаллов из их соединений, производства строительных материалов, медикаментов, продуктов питания и т. д. Процессы окисления и восстановления происходят одновременно. Если одно вещество окисляется, то другое восстанавливается. Эта неразрывная связь определяет название реакций окисления-восстановления. В этих реакциях могут образовываться соединения с любым типом химической связи.

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления атомных частиц, входящих в состав реагирующих веществ.

Реакции окисления-восстановления с участием *неорганических* веществ в большинстве случаев сопровождаются изменением валентного состояния элементов:



Реакции окисления-восстановления с участием *органических* веществ происходят без изменения валентности углерода:



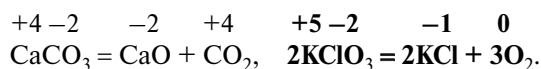
В процессе каждой химической реакции возникают новые химические связи, поэтому понятие «валентность элемента» можно определить как способность его атомов к образованию химических связей. Валентность элемента в соединении будет определяться числом общих электронных пар, которые образовались при спаривании электронов, принадлежащих разным атомам. Если общую пару электронов обозначить черточкой, то графические формулы HCl и H_2S будут представлены следующим образом: $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{S}-\text{H}$.

Для характеристики реакций окисления-восстановления используют условное понятие «степень окисления», учитывающее перераспределение электронной плотности. Степень окисления элементов в простых веществах равна нулю (H_2 , N_2 , Cl_2). В них общие пары электронов, образовавшиеся между атомами одного и того же элемента, находятся на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов.

В сложном ионе алгебраическая сумма степеней окисления всех элементов (с учетом числа их атомов) равняется заряду иона. Определим степень окисления хрома в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Известно, что степень окисления кислорода равна -2 . Суммарная степень окисления семи атомов кислорода равна $-2 \cdot 7 = -14$. Чтобы дихромат-ион имел заряд 2^- , суммарная степень окисления двух атомов хрома должна быть равна $+12$ ($+12 - 14 = -2$). Тогда степень окисления хрома равна $+12/2 = +6$.

Используя понятие «степень окисления», можно найти среди химических процессов реакции окисления-восстановления.

Пример. Определить, какая из приведенных реакций разложения относится к реакциям окисления-восстановления:

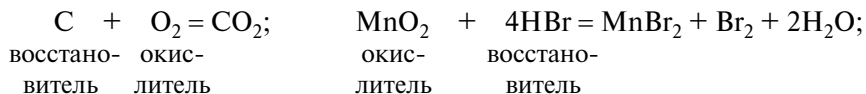


Вторая реакция относится к окислительно-восстановительной, так как сопровождается изменением степени окисления хлора и кислорода. Соединение KClO_3 содержит элементы, способные отдавать электроны, окисляться и принимать электро-

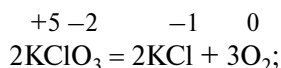
ны, иными словами, восстанавливаться. Кислород отдает электроны и повышает свою степень окисления от -2 до 0 (окисляется). Хлор принимает электроны и понижает свою степень окисления от $+5$ до -1 .

Все окислительно-восстановительные реакции делят на три группы:

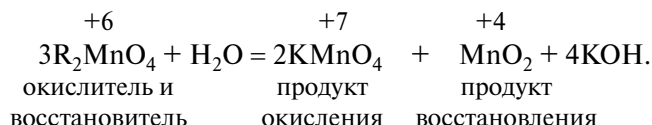
- реакции межатомного и межмолекулярного окисления:



- реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Обмен электронами между окислителем (Cl) и восстановителем (O) происходит внутри молекулы (KClO_3):

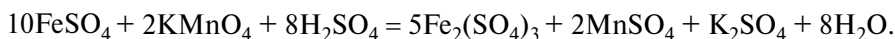


- реакции самоокисления и самовосстановления. В реакции окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, которые находятся в одинаковой промежуточной степени окисления. В образующихся новых соединениях атомы этого элемента обладают различной степенью окисления:



Эквивалент вещества в реакциях окисления-восстановления. Эквивалент вещества в реакциях окисления-восстановления равен молекулярной массе вещества, соответствующей одному электрону, принимающему участие в реакции. Чтобы найти эквивалент вещества в этих реакциях, необходимо молекулярную массу разделить на число отданных или присоединенных электронов.

Пример нахождения эквивалентов перманганата калия в реакции:



В данной реакции марганец присоединяет 5 электронов, следовательно,

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} / 5 = 158,0 / 5 = 31,6 \text{ г (г-экв)}.$$

Вывод. При приготовлении 1 л однонормального раствора перманганата калия для проведения этой реакции необходимо взвесить 31,6 г (грамм-эквивалент) перманганата калия, растворить его в воде и довести объем раствора до 1 л (дм^3).

3.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Образование или разрушение минерала и органического соединения, растворение веществ и выпадение их в осадок, образование твердых, жидких и газовых фаз подчиняются термодинамическим законам. В ходе химических превращений

происходит поглощение (эндотермические реакции) или выделение (экзотермические реакции) энергии, связанное с термодинамическими свойствами различных соединений и термодинамическими условиями среды. Термодинамические условия среды определяются температурой (T), давлением (P) и концентрацией вещества (C), т. е. внешними факторами миграции.

Многие химические реакции на Земле имеют определенную направленность, так как любая природная система стремится перейти в состояние максимальной устойчивости с минимальным запасом свободной энергии. Лишь фотосинтез зеленых растений протекает с накоплением свободной энергии, что определяет высокий химический потенциал свободной энергии биосферы, который расходуется на гипергенные геохимические процессы.

Термодинамика изучает закономерности обмена энергией между системной и внешней средами, самопроизвольного протекания химических процессов. Термодинамическая система — тело и группа взаимодействующих тел, мысленно выделяемых в пространстве. Система отделена от окружающей среды реальной или воображаемой линией. Гомогенная система состоит из одной фазы, гетерогенная — из двух и более фаз. Фаза — часть системы, однородная во всех точках по химическому составу и свойствам, отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Состояние системы характеризуется всей совокупностью ее физических и химических свойств.

Независимые переменные, определяющие макросостояние системы, называются термодинамическими переменными или параметрами состояния: температура T , давление P , объем V , концентрация раствора C .

Физическая величина, значение которой зависит только от параметров состояния и не зависит от пути перехода к данному состоянию, называется функцией состояния (U — внутренняя энергия, H — энтальпия, S — энтропия, G — энергия Гиббса (свободная энергия, или изобарно-изотермический потенциал)). Система может обмениваться энергией (теплотой Q) с окружающей средой и совершать работу A , или, наоборот, над системой может быть совершена работа.

Согласно первому закону термодинамики, являющемуся следствием закона сохранения энергии, теплота, полученная системой, может быть использована только на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы:

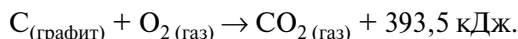
$$Q = \Delta U + A.$$

Функция состояния системы $U + PV$ называется *энтальпией* (H , тепловой эффект) и имеет размерность энергии (Дж). *Энтальпия определяет меру энергии, накапливаемую веществом при его образовании.* Тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре равен изменению энтальпии системы в ходе реакции:

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Энтальпией реакции называют изменение энтальпии системы, в которой реагенты взаимодействуют в количествах, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Стандартная энтальпия образования простого веще-

ства, находящегося в наиболее устойчивом агрегатном состоянии при постоянных P и T , принимается равной нулю. Химические реакции, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются термохимическими уравнениями:



Если система выделяет теплоту, то энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$).

Измерением теплового эффекта химических реакций и установлением его зависимости от различных физико-химических параметров занимается наука термохимия. Основной закон термохимии — закон Гесса: *тепловой эффект реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.*

Энтропия (S) является функцией состояния системы, отражающей меру ее неупорядоченности. Это величина, пропорциональная натуральному логарифму термодинамической вероятности (W) данной системы, через которую может быть реализовано данное микросостояние: $S = k \cdot \ln W$, где k — константа Больцмана (определяет связь между температурой и энергией и равна $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К). Единица измерения энтропии — Дж/моль · град. Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое, из жидкого в газообразное, при растворении кристалла, расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, особенно в газообразном состоянии. При возрастании упорядоченности системы (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц) энтропия уменьшается.

Функцией состояния протекания химических процессов служит энергия Гиббса (G), которая определяется как разность между энтальпией и произведением энтропии на абсолютную температуру: $G = H - TS$, где T — абсолютная температура. Размерность энергии Гиббса — Дж или кДж/моль. Самопроизвольные химические реакции идут в направлении уменьшения энергии Гиббса: $\Delta G < 0$.

Для *изобарно-изотермических процессов*, протекающих при постоянной температуре и давлении, изменение энергии Гиббса равно $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Энергию Гиббса образования вещества относят к 1 моль этого вещества и обычно выражают в кДж/моль.

При постоянной температуре и давлении химические реакции протекают самопроизвольно только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). Это есть условие принципиальной возможности осуществления данного процесса. По знаку (+ или —) ΔG можно судить о возможности или невозможности самопроизвольного протекания отдельно взятого процесса.

П р и м е р. При $+\Delta H$ и $-\Delta S$, $+\Delta G$ протекание реакции невозможно,
 $-\Delta H$ и $+\Delta S$, $-\Delta G$ реакция возможна при любой T ,
 $-\Delta H$ и $-\Delta S$, $\pm \Delta G$ реакция возможна при низкой T ,
 $+\Delta H$ и $+\Delta S$, $\pm \Delta G$ реакция возможна при высокой T .

Если требуется осуществить реакции, для которых $\Delta G > 0$, то на систему необходимо оказать определенное воздействие. Например, в клетках живых организ-

мов протекают реакции образования сложных органических соединений, несмотря на то что они сопровождаются увеличением энергии Гиббса. Движущей силой таких процессов является излучение Солнца и энергетические эффекты реакций окисления в клетке.

На скорость химических реакций влияют природа реагирующих веществ, молярные концентрации растворов, давление при участии в реакции газов, температура, наличие катализатора. Скорость гомогенной реакции — это величина, численно равная изменению молярной концентрации любого участника реакции в единицу времени. Скорость гетерогенной реакции — величина, численно равная изменению химического количества любого участника реакции в единицу времени на единицу площади поверхности раздела фаз.

Законы термодинамики. Выход природной системы из состояния относительного равновесия диктуется законами термодинамики. *Первый закон* термодинамики является частным случаем общего закона сохранения энергии в данной системе. *Второй закон* термодинамики имеет большое значение для понимания химических процессов в земной коре. Он гласит: в изолированных системах могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс самопроизвольно может идти только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением. Это значит, что коэффициент полезного действия (k) тепловой системы (при переходе от более теплой части к более холодной) всегда меньше единицы и может быть выражен следующей моделью:

$$k = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где Q_1 — теплота теплоотдатчика; Q_2 — теплота теплоприемника; $T_1 - T_2$ — разность их температур.

Стремление к равновесию в данной системе выражается термодинамическим изобарно-изотермическим потенциалом:

$$Z = U - TS - PV,$$

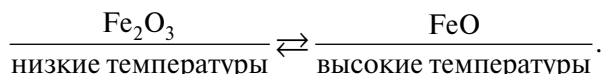
где U — внутренняя энергия; T — абсолютная температура; S — энтропия; P — давление; V — объем.

В обратимых изотермических процессах (реакциях) изменение энтропии (ΔS) равно тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру.

Принцип Ле-Шателье. Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется смещением химического равновесия. Направление смещения химического равновесия в результате изменения внешних условий (P , T , C) нарушает равновесие и приводит к новым превращениям в системе. Эти превращения совершаются согласно принципу Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать какое-либо воздействие, то оно вызовет процесс, который будет стремиться ослабить это воздействие.*

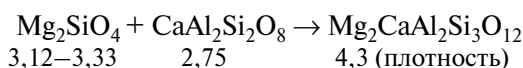
Рассмотрим действие этого принципа на конкретных примерах.

Повышение температуры приводит к снижению теплового эффекта экзотермических реакций. Согласно правилу Вант-Гоффа, при возрастании температуры равновесие смещается в сторону процесса, идущего с поглощением тепла, а при понижении температуры — в обратную сторону. В условиях поверхности Земли окисление железа сопровождается выделением тепла, а при повышении температуры в ее недрах эта реакция идет с поглощением тепла и процесс направлен в сторону восстановления железа:

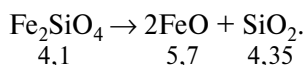
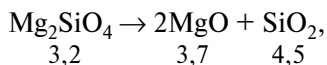


С повышением температуры возрастает растворимость солей, которая обычно сопровождается поглощением тепла. Согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на каждые 10 °С скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза.

Возрастание давления приводит к реакциям уменьшения объема и повышения плотности вещества и наоборот. Например, при повышении давления оливин и анортит превращаются в более плотный гранат:



При дальнейшем повышении давления оливины и пироксены разлагаются на оксиды плотных модификаций: периклаз MgO (3,67–3,90 г/см³), вюстит FeO (5,7 г/см³) и стишовит SiO₂ (4,35 г/см³):



Химическое равновесие — это состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Химическое равновесие носит динамический (подвижный) характер. При наступлении равновесия химическая реакция не прекращается, концентрации компонентов реакции остаются неизменными. При постоянной температуре и давлении равновесие обратимой реакции может сохраняться неопределенно долгое время. Состояние равновесия обратимого процесса характеризуется *константой равновесия*. Изменение равновесия системы при повышении концентрации происходит *по закону действующих масс*: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ. Если вещества участвуют в обменных реакциях типа $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$, то значение константы равновесия K можно представить отношением

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}.$$

Зная концентрацию исходных веществ и значение константы равновесия, можно вычислить равновесные концентрации — концентрации всех реагирующих веществ при химическом равновесии. По равновесным концентрациям вычисляются константа равновесия и исходные концентрации взятых для реакции веществ.

3.5. ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Природная система открыта для активного проявления внешних факторов миграции, среди которых определяющими являются природные условия (степень увлажнения и температура), давление, концентрация раствора.

Под влиянием солнечной радиации (температурного режима) прямо или косвенно протекают все гипергенные процессы, приводящие в движение атомы. Она является главным источником энергии. При повышении температуры воды на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость реакции возрастает в 2–3 раза (правило Вант-Гоффа). Это объясняется увеличением числа столкновений частиц реагирующих веществ, а значит, сказывается на величине константы скорости реакции (K).

Потребление энергии и ее расход на миграцию элементов изменяются в зависимости от ландшафтной зоны. На ежегодную продукцию растительной массы затраты энергии колеблются от $2,5\text{ кал/см}^2$ в год в тундре до 2000 кал/см^2 в год во влажных тропических лесах, для лесов умеренных широт этот показатель составляет $100\text{--}400\text{ кал/см}^2$ в год. На разрушение минералов и освобождение элементов (минеральное преобразование) затрачивается $0,2\text{--}0,5\text{ кал/см}^2$ в год в тундре и пустыне и $10\text{--}15\text{ кал/см}^2$ в год — во влажных тропиках (В. Р. Волобуев, 1963).

Скорость геохимических процессов определяется динамикой температуры. Для ландшафтных зон контрасты температур от зимы к лету колеблются обычно от $5\text{--}6\text{ }^{\circ}\text{C}$ во влажных тропических лесах до $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в лесной и тундровой зонах умеренного пояса. Повышение температуры при достаточном увлажнении ускоряет растворение минералов и активизирует миграцию элементов.

В тундровых ландшафтах низкие температуры при достаточном увлажнении замедляют геохимические процессы, связанные с гидролизом (реакция между водой и породой) и освобождением химических элементов. Подвижных форм химических элементов в почвах недостаточно, и, соответственно, корневая система растений усваивает малое количество питательных веществ.

Во влажных тропических и экваториальных лесах, наоборот, высокие температуры и обилие влаги способствуют активизации разложения (гидролиза) минеральных и отпавших органических соединений. Освободившиеся химические элементы выносятся ежедневными осадками за пределы почвы, и растения так же, как и в тундре, испытывают недостаток элементов питания. Данное положение подтверждается «фактором выветривания» (скоростью геохимических процессов) (табл. 13) и затратами энергии на почвообразование.

Е. Раманн определил фактор выветривания, учитывая степень диссоциации воды при разной температуре и длительность периода геохимических процессов в течение года. Принимались близкие условия увлажнения для зональных ландшафтов в пределах поясов.

Таблица 13

Факторы выветривания и определяющие его условия (Е. Раманн, 1911) (приводится по: [4])

Пояс	Средняя температура почвы, °С	Относительная диссоциация воды *	Длительность выветривания, дни	Фактор выветривания	
				абсолютный	относительный
Арктический	10	1,7	100	170	1,0
Умеренный	18	2,4	200	480	2,8
Тропический	34	4,6	360	1620	9,5

* Диссоциация воды при 0 °С принята за единицу.

Данные показывают, что скорость геохимических процессов в 9,5 раза выше в тропическом поясе по сравнению с арктическим при различии средней температуры между поясами в 3,4 раза. По В. Р. Волобуеву, использование энергии на почвообразование во влажных тропических лесах в 30–35 раз (60–70 ккал/см² в год) выше по сравнению с тундрой (2 ккал/см² в год).

Давление как фактор миграции химических элементов в ландшафтных условиях имеет меньшее значение, чем температура. В пределах вертикального профиля ландшафта давление составляет 1 атм. и изменяется не более чем на $\pm 3\%$, что несущественно по сравнению с колебаниями температуры. Повышение давления активизирует лишь растворение газов в воде и косвенно влияет на растворение минералов.

Минерализация воды в ландшафтах определяется природными условиями. В гумидном климате поверхностные воды слабо минерализованы (тундра, экваториальные и тропические леса) или средне минерализованы (тайга, степи), поэтому растворимость в них минералов и их миграция повышены. Аридный климат формирует засоленные поверхностные воды, что приводит к осаждению даже легкорастворимых минералов на дне водоемов или в почвах и грунтах: хлоридов, сульфатов, карбонатов с распространенными щелочными и щелочноземельными металлами.

Температура и давление являются важнейшими параметрами термодинамики. В ландшафтах формируется термодинамический геохимический барьер, задерживающий миграцию химических элементов. Термодинамика вносит большой вклад в изучение физико-химической миграции элементов. Однако большинство реакций в ландшафтных условиях необратимы, и для них нельзя рассчитать константы равновесия и другие функции термодинамики. Здесь может прийти на помощь химическая кинетика, изучающая динамику физико-химической миграции, механизмы процессов, скорость реакций, которые реализуются путем исследования диффузии и конвекции.

Глава 4

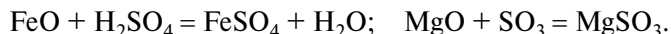
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Вселенная и Земля состоят преимущественно из неорганических соединений в трех фазах: твердой, жидкой и газообразной. Неорганические соединения — это классы оксидов, оснований, кислот и солей. Они представляют собой простые

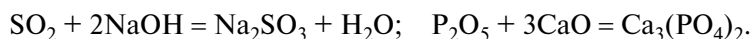
или сложные молекулы и в геолого-географических науках называются минералами. Сочетания минералов образуют горные породы — высшую иерархию в геологическом царстве.

Оксиды. Наиболее распространены в природе оксиды, так как основу Земли составляет кислород — распространенный и сильный окислитель (второй после фтора). Почти все элементы образуют соединения с кислородом. Многие оксиды способны присоединять к себе воду, образуя основания или кислоты. Все оксиды подразделяются на солеобразующие и немногочисленные несолеобразующие (N_2O , NO , CO и некоторые другие). Солеобразующие (минералообразующие) оксиды бывают основные, кислотные и амфотерные.

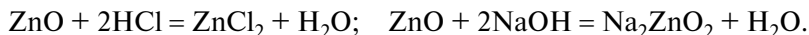
Основные оксиды образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами и представлены металлами, за исключением амфотерных или кислотных оксидов:



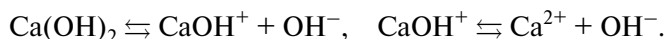
Кислотные оксиды образуют соли при взаимодействии с основаниями или основными оксидами. Их называют также ангидридами. Многие из них, соединяясь с водой, образуют кислоты:



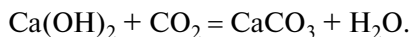
Амфотерным оксидам присущи свойства как основных, так и кислотных оксидов. Это оксиды металлов, образующие соли при взаимодействии как с кислотами (кислотными оксидами), так и с основаниями (основными оксидами). Вот некоторые из них: ZnO , SnO , PbO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 . Примеры реакций:



Основания (гидроксиды). Основаниями называются гидраты основных оксидов. Общая формула — $M(OH)_n$. Кислотность основания определяется количеством гидроксильных групп в молекуле. Например, $NaOH$ — однокислотное основание, $Ca(OH)_2$ — двухкислотное основание. Большинство оснований нерастворимы в воде, за исключением гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов и гидроксида аммония. Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



Основания, растворимые в воде и хорошо диссоциированные, называются щелочами. Это основания щелочных и щелочноземельных металлов. При взаимодействии оснований с кислотами или кислотными оксидами образуются соли:

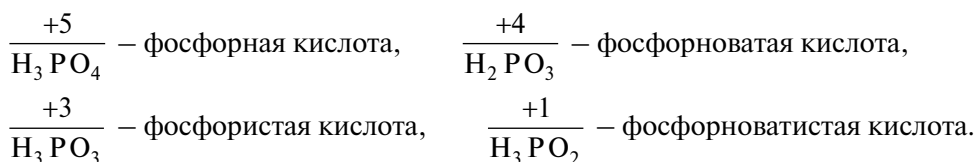


Кислоты. Кислотами называются соединения, которые при электролитической диссоциации образуют катионы только водорода. В водных растворах они диссоциируют на ионы водорода и кислотный остаток. Количество атомов водорода, способных замещаться металлами с образованием солей, определяет основность кислоты. Различают кислоты одноосновные (HNO_3 , HCl), двухосновные (H_2SO_4 , H_2S), трехосновные (H_3PO_4), четырехосновные ($H_4P_2O_7$). В некоторых кислотах

не все атомы водорода способны замещаться металлами. Например, в молекуле уксусной кислоты, содержащей четыре атома водорода (CH_3COOH), водород карбоксильной группы COOH замещается металлами, поэтому уксусная кислота является одноосновной.

По химическому составу различают кислоты безкислородные (HCl) и кислородсодержащие (H_3PO_4). Кислоты различаются по количеству воды: мало (метакислоты), много (ортокислоты). Если элемент с переменной валентностью образует несколько кислот, то для их различия в названии кислот с более низкой валентностью используют суффикс *-ист* (сернистая кислота H_2SO_3).

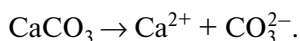
Когда элемент образует более двух кислородсодержащих кислот, для их названий употребляют суффиксы *-оват*, *-ист*, *-оватист*:



Многоосновные кислоты в растворах диссоциируют ступенчато:



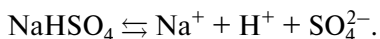
Соли — продукт замещения атомов водорода в кислоте на металл: CaCO_3 . Растворимые в воде соли диссоциируют на катион металла и анион — кислотный остаток:



Средние соли — продукт полного замещения атомов водорода в кислоте на металл: Na_3PO_4 . Если атомы водорода многоосновной кислоты замещены двумя различными металлами, то такую соль называют двойной: NaKCO_3 . Название средних кислот происходит от названий кислот и металлов, образовавших их:

NaCl — хлорид натрия, NaClO — гипохлорит натрия, NaClO_2 — хлорит натрия, NaClO_3 — хлорат натрия, NaClO_4 — перхлорат натрия.

Кислые соли — продукты неполного замещения атомов водорода в многоосновной кислоте на металл: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. В водных растворах кислые соли диссоциируют на метал, водород и кислотный остаток:

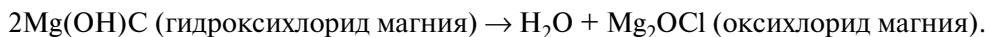


Названия кислых солей дают, как и названия средних, с добавлением слова «гидро-»: NaHSO_4 — гидросульфат натрия (наличие H).

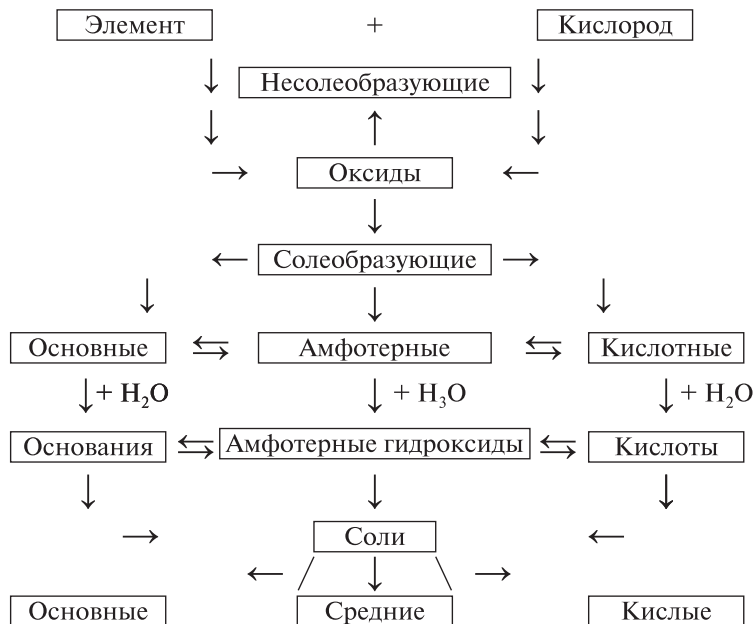
Основные соли в своем составе содержат металл, кислотный остаток и гидроксильную группу OH . Если число гидроксильных групп больше единицы, то их количество указывают приставками *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д.:

$\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_3$ — гидроксихлорид алюминия,
 $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — дигидроксинитрат хрома,
 $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl}$ — тригидроксихлорид титана.

Все основные соли трудно растворимы в воде. Основные соли при нагревании могут терять воду, их называют оксосолями:



Приведем взаимосвязь и результаты неорганических соединений схемой:



Технологические процессы и лабораторная база позволяют сегодня создавать многочисленные неорганические соединения, свойственные и не свойственные природе. Их можно разделить на нейтральные (ювелирные металлы и изделия из них), полезные (металлы, сплавы и изделия из них) и токсичные (ртуть и ее соединения, радиоактивные элементы). Они проходят цикл техногенного кругооборота и используются как металлолом для производства новых соединений. Захоронению подлежат отходы токсичных соединений. Отходы горнодобывающей промышленности складывают. Коэффициент использования их пока ничтожен, чаще для строительных целей. По массе в природе ведущими являются неорганические соединения. Взаимодействие неорганических соединений между собой создает разнообразные минеральные виды и горные породы.

Способы нейтрализации токсических неорганических соединений разнообразны. Это окисление и биохимическое разрушение естественным путем, необменная сорбция коллоидными частицами, направленная нейтрализация с учетом свойств элементов, их антогонизма или синергизма. Например, при повышенном содержании стронция в почвах для снижения его поступления в пищевую цепь вносят более высокие дозы кальция в форме извести. В данном случае используется сходство химических свойств стронция и кальция и их взаимозаменяемость, конкурентность в почвенных условиях и строении живых организмов. Таким способом можно нейтрализовать цезий калием, литий

натрием и т. д. Взаимозаменяемость химических элементов возможна не только в пределах групп, но и в диагональном соседстве в Периодической системе Д. И. Менделеева. На этом основаны геохимические способы нейтрализации токсических элементов и некоторых соединений.

Глава 5

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Природа органических соединений. К органическим веществам принадлежат соединения углерода с другими элементами — это углеводороды и их производные. Изучением строения и свойств углеводов занимается органическая химия. Русский химик А. М. Бутлеров разработал теорию строения органических соединений, которую можно сравнить по значению с Периодической системой элементов Д. И. Менделеева для неорганической химии.

Свои взгляды на теорию строения органических веществ А. М. Бутлеров изложил в статье «О химическом строении веществ» (1861) и учебнике «Введение к полному изучению органической химии» (1864–1866 гг.). Важными для развития органической химии были труды А. Купера, Ф. Кекуле. Дальнейший этап развития органической химии связан с работами Л. Полинга, К. Ингольда, которые создали современную теорию химического строения органических соединений [24].

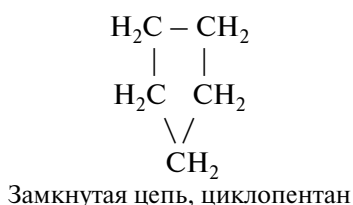
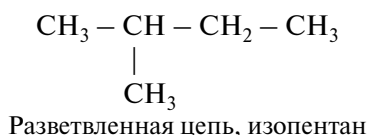
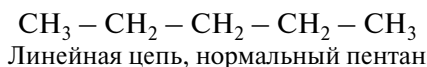
В природе представлены органические соединения растительного и животного происхождения. В настоящее время синтезировано множество искусственных органических соединений, которые аналогичны природным, но не свойственны природе. Если природные органические соединения утилизируются с участием биохимических процессов, т. е. деятельности микроорганизмов, которые приспособлены для переработки природных соединений, то искусственные органические соединения, не свойственные природе (пластмассы и др.), сохраняются долгое время и накапливаются в окружающей среде. Их необходимо утилизировать технологическим путем, созданным человеком.

Основные положения теории Бутлерова:

- атомы элементов в молекулах соединяются в определенном порядке согласно валентности, все валентности должны быть целиком затрачены на соединение друг с другом;
- свойства органического вещества зависят не только от его элементарного состава, но и от строения его молекулы, т. е. от порядка соединения атомов в молекуле и от характера связей между атомами;
- атомы, связанные в одну молекулу, влияют друг на друга, особенно соединенные непосредственно друг с другом.

Теория строения позволяет сделать ряд выводов относительно углерода в связи с его положением в Периодической системе: углерод является четырехвалентным;

обладает индифферентным характером и способен соединяться как с металлами, так и с неметаллами; все валентности в этом элементе равнозначны и размещены симметрично; атомы углерода могут образовывать между собой цепи — линейные, разветвленные или замкнутые. Покажем это на примере пентана:



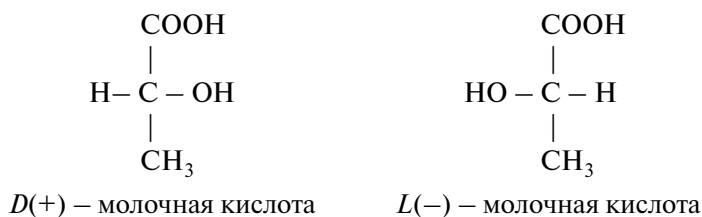
В органической химии применяют *эмпирические, структурные и электронные* формулы. Эмпирические формулы отражают качественный состав молекулы и количество атомов в ней (метан CH_4). Структурные и электронные формулы отражают порядок соединения атомов в молекуле. Каждая черточка означает общую пару электронов, связывающую атомы между собой:



Способность атомов углерода соединяться между собой и с другими элементами в различном порядке называют *изомерией*. Органические соединения, которые имеют одинаковый качественный и количественный состав, молекулярную массу, но различное строение и свойства, называют *изомерами*. Возможны два рода изомерии: *структурная* и *стереоизомерия*. В структурной изомерии различают изомерию цепи, положения и таутомерию. Изомерия цепи обусловлена различным строением цепей или колец. Изомерия положения зависит от места замещающего атома или группы атомов в углеродной цепи. Таутомерия (динамическая изомерия) — это явление самопроизвольного взаимного перехода одного изомера в другой.

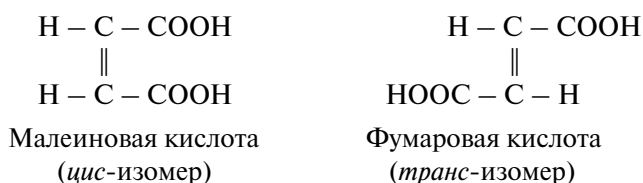
Стереоизомерия включает *оптическую* и *геометрическую* изомерию. Оптическая изомерия обусловлена асимметрией веществ, наличием в органической молекуле асимметричного атома углерода, т. е. такого, который связан с четырьмя различными атомами или группами атомов. Проявляется оптическая активность в способности органических веществ с асимметричными атомами углерода отклонять плоскость колебаний поляризованного света, который получается при прохождении через линзу Николя. Оптическую активность исследуют с помощью поляриметра с двумя линзами Николя: одна служит поляризатором, вторая — анализатором. При наличии одного асимметричного углеродного атома могут существовать два изомера: правый (*D*-изомер — при повороте анализатора по часовой стрелке) и левый (*L*-изомер — при повороте анализатора против часовой стрелки).

Такие два изомера являются антиподами и отличаются друг от друга как предмет от своего зеркального отражения:

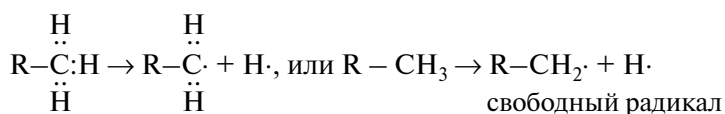


Оптическая активность распространена среди органических соединений. Многие белки, углеводы, алкалоиды являются оптически активными веществами, т. е. правыми или левыми изомерами. Синтез дает равную смесь обоих изомеров, называемую *рецемической*.

Геометрическая, или *цис-транс*-изомерия (*син-анти*), обусловлена наличием в органической молекуле двойной связи между углеродными атомами, которая исключает возможность свободного вращения атома углерода. Заместители атомов водорода по отношению к двойной связи могут располагаться по одну сторону (*цис*-изомеры) и по разные стороны (*транс*-изомеры):



Основными типами химической связи между атомами в органических соединениях являются ковалентная, водородная ионная и координационная. В случае разрыва связи, когда один электрон остается у углерода, а другой у водорода, образуются два остатка, содержащих по неспаренному электрону. Такие остатки называют свободными радикалами (обозначены рядом стоящей точкой):



Время существования радикала незначительно (10^{-3} с), он обычно нейтрализуется другими органическими соединениями, которые отдают ему недостающий электрон, но радикалы разрушают органические соединения.

Классификация органических соединений. Классификацию органических соединений проводят по разным признакам: величине молекулярной массы — низкомолекулярные и высокомолекулярные ($M > 10\,000$); в зависимости от строения углеродной цепи — ациклические (алифатические) и циклические; по характеру связи между атомами углерода — насыщенные (предельные) и ненасыщенные (непредельные); по наличию или отсутствию функциональных групп.

Органические соединения по строению делят на две группы: *ациклические* и *циклические* (карбоциклические и гетероциклические).

Первая группа — *ациклические углеводороды*. Имеют открытую цепь углеродных атомов, которая может быть прямой или разветвленной. Их называют также *алифатическими* соединениями или соединениями *жирного ряда*.

Ациклические углеводороды подразделяются на *предельные* (насыщенные) и *непредельные* (ненасыщенные) соединения.

Предельные углеводороды (алканы, парафины) содержат только простые углерод-углеродные связи, все остальные валентности атомов углерода в молекуле израсходованы на атомы водорода. Родоначальник ряда — метан CH_4 . Общая формула — $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Далее следуют этан, пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан.

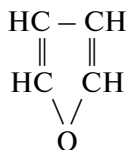
Непредельные углеводороды имеют кратные (двойные, тройные) углерод-углеродные связи. Их образуют *алкены* (олефины, этиленовые углеводороды), *алкины* (ацетиленовые углеводороды), *алкадиены* (диолефины, диеновые углеводороды), *алкенины*, *полиены*.

Вторая группа — *циклические соединения* — представлена двумя подгруппами.

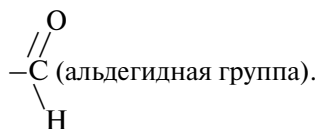
Подгруппа карбоциклических, или изоциклических, соединений подразделяется на *алициклические* и *ароматические*. Их молекулы состоят из замкнутых в кольца углеродных цепей. Сюда входят бензол и его производные, которые называются ароматическими соединениями. Алициклические углеводороды представлены циклоалканами (циклопарафины, полиметилены, цикланы), циклоалкенами (циклоолефины, циклены), циклоалкадиенами.

Ароматические соединения (арены) представлены группой карбоциклов, характеризующейся наличием ароматической системы с бензольным ядром или лишенной шестичленных ароматических колец и отвечающей требованиям ароматичности. Ароматизация — образование ароматических углеводородов из соединений других классов. Наиболее важные ароматические углеводороды: бензол (C_6H_6) и его гомологи (толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, ксилол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, нафталин C_{10}H_8 , антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ и их производные).

В подгруппу гетероциклических соединений кольчатых молекул входят вместе с атомами углерода атомы других элементов (O, S, N и др.), как у фурана:



Каждая из перечисленных групп органических соединений делится на классы. Каждый класс характеризуется определенной группой атомов, называемых *функциональной группой*, — это атом или группа атомов, определяющих характерные химические свойства вещества и принадлежность к определенному классу органических соединений. Наиболее характерные функциональные группы: —OH (гидроксильная, или оксигруппа), —COOH (карбоксильная), —SO₃H (сульфогруппа), —NO₂ (нитрогруппа), —NH₂ (аминогруппа), —NO (нитрозогруппа), —SH (меркаптогруппа), —N=N— (азогруппа), >CO (карбонильная группа),



Распространенные классы органических веществ: углеводороды (насыщенные и ненасыщенные), галогенопроизводные углеводородов, спирты, содержащие гидроксильную группу, альдегиды с альдегидной группой, кетоны с карбонильной группой $\text{C}=\text{O}$, карбоновые кислоты с одной или несколькими карбоксильными группами, простые эфиры ($\text{R}'-\text{O}-\text{R}''$), сложные эфиры. Буква R означает органические радикалы.

Органические вещества могут содержать несколько одинаковых или различных функциональных групп. Например, аминокислоты – составная часть белков – содержат карбоксильные и аминогруппы.

Рассмотрим классификацию органических соединений, которая ближе к природным соединениям. Все органические соединения делятся на три группы: *углеводороды, кислородсодержащие и азотсодержащие*.

Номенклатура органических соединений. Для наименования органических соединений может быть использована одна из перечисленных номенклатур: историческая, рациональная, женеvская, льежская, номенклатура ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии; англ. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC). Каждая из них имеет свои достоинства и недостатки. В настоящее время используется номенклатура ИЮПАК, которая устраняет множественность в названиях одних и тех же органических соединений.

5.1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Среди простейших органических соединений широко распространены в природе *углеводороды*, которые состоят из углерода и водорода, например метан (CH_4 – метан, C_2H_6 – этан и другие предельные углеводороды). Углеводороды делят на предельные (насыщенные, или алканы, или парафины), непредельные (ненасыщенные), алициклические и ароматические.

Все предельные углеводороды образуют одинарные связи $\text{C}-\text{C}$ (*алканы*), химически инертны, так как все валентности в их молекулах насыщены. Горение их протекает при высоких температурах. С помощью крекинга высшие углеводороды могут быть превращены в низшие углеводороды. Допускается свободное вращение атомных групп вокруг π -связи с изменением своей формы. Это явление называется конформацией. Общая формула углеводородов – $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

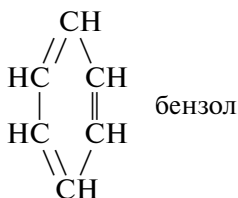
Наиболее распространен в природе простейший предельный углеводород метан. Известны также этан, пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), пентан (C_5H_{12}), гексан (C_6H_{14}) и т. д. Многие органические соединения под влиянием тепла и света могут распадаться на свободные радикалы, которые при реагировании с молекулами ненасыщенных соединений образуют новые радикалы. Эта способность свободных радикалов в технологических условиях (крекинг нефтепродуктов, взрывы, окисление органических соединений и др.) используется для инициирования процессов полимеризации непредельных углеводородов.

Непредельные углеводороды между атомами углерода содержат кратные двойные и тройные связи. Наиболее важными из них являются *алкены*, содержащие одну двойную связь $C=C$, *диены* (*алкадиены*), или ацетилены, — с двумя двойными связями $C=C=C$, *алкины* — с одной тройной связью $C\equiv C$. Двойные связи состоят из σ - и π -связей, тройные — из одной σ - и двух π -связей. Общая формула алкенов — C_nH_{2n} , диенов и алкинов — C_nH_{2n-2} . Непредельные углеводороды могут присоединять различные вещества, особенно галогены, кислоты, из-за их частичной поляризации. Они также легко окисляются при низких температурах, способны к реакциям полимеризации (взаимное соединение молекул непредельных углеводородов за счет кратных связей). Полимеризация ускоряется при повышении температуры и давления, при освещении и наличии катализаторов (инициаторов).

Различают два механизма поляризации: радикальный и ионный. В первом случае мономеры превращаются в свободные радикалы, к которым последовательно присоединяются молекулы мономера. В случае ионного механизма полимеризации под влиянием инициаторов мономеры превращаются в ионы. Реакция полимеризации используется при получении пластмасс.

Существует большая группа углеводородов, в которых молекулы состоят из цепей углеродных атомов, замкнутых в кольца, или циклы. Такие углеводороды называются полиметиленовыми или циклопарафинами (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и др.). Общая их формула — C_nH_{2n} . В природе циклопарафины встречаются в некоторых сортах нефти. Бакинская нефть почти полностью состоит из циклических углеводородов. Такие углеводороды называют нафтенами.

Ароматическими или *аренами* называются углеводороды, в молекулах которых содержатся ядра бензола. Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол. Бензольные ядра могут быть конденсированы или соединены между собой простой связью. Простейшими представителями их являются бензол, нафталин, антрацен, толуол, ксилол и др.



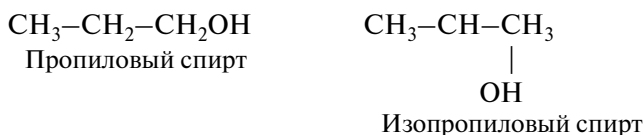
Бензол и ряд его гомологов получают из каменноугольной смолы при коксовании угля. Из отдельных фракций каменноугольной смолы выделяют чистые вещества: бензол, толуол, ксилол, фенол, нафталин, антрацен и др. В настоящее время ароматические углеводороды получают также из нефти.

5.2. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

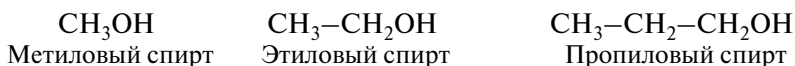
К группе кислородсодержащих органических соединений относятся спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые (органические) кислоты. Они широко распространены в природе в растительном царстве.

Спирты. Спиртами называют производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на функциональную гидроксильную или оксигруппу —ОН. Гидроксильная группа обуславливает химические свойства спиртов. В зависимости от количества гидроксильных групп в молекуле спирты делят на одноатомные с одной гидроксильной группой, двухатомные — с двумя, трехатомные — с тремя гидроксильными группами и т. д. Спирты образуют гомологический ряд, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на гомологическую разность $=\text{CH}_2$.

В гомологическом ряду спиртов имеют место два вида изомерии: изомерия цепи и изомерия положения. Начиная с пропилового спирта, появляются изомеры, которые отличаются положением гидроксильной группы:



Углеродные атомы делятся на первичные, вторичные, третичные и четвертичные. Первичным называется углеродный атом, который связан с другим углеродным атомом одной валентностью, вторичный углеродный атом связан с двумя другими углеродными атомами двумя валентностями, третичный — с тремя валентностями, а четвертичный — с четырьмя. В зависимости от того, при каком углеродном атоме стоит гидроксильная группа, различают первичные, вторичные и третичные спирты. Простейшим спиртом является метиловый спирт, называемый карбинолом. В соответствии с рациональной номенклатурой названия более сложных веществ рассматриваются как производные первого члена гомологического ряда или производятся от названия радикалов:



В международной номенклатуре к названию спиртов прибавляется окончание *-ол*: метанол, этанол, пропанол. В живых организмах спирты образуются в незначительных количествах биохимическим путем при брожении сахаристых веществ в присутствии микроорганизмов.

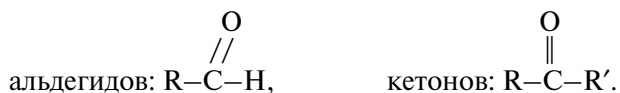
Фенолы. Весьма распространенные в растительном мире соединения. Они производные ароматических углеводородов, в молекулах которых имеются гидроксильные группы, связанные с ароматическим кольцом. Под влиянием ароматического ядра гидроксильная группа приобретает кислые свойства (карболовая кислота). В зависимости от числа гидроксильных групп и взаимного расположения свойства фенольных соединений могут сильно изменяться. Фенолы образуют феноляты при действии щелочных металлов и их гидроксидов. Простейшим представителем фенолов с одной гидроксильной группой (одноатомных) является фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). К двухатомным фенолам относится пирокатехин, резорцин, гидрохинон, к трехатомным — пирогаллол, оксигидрохинон, флороглюцин.

Многоатомные фенолы называются полифенолами. Соединения $\text{C}_6-\text{C}_3-\text{C}_6$ -ряда — флавоноидами и делятся на подгруппы катехинов, лейкоантоцианов, флаво-

нов, флавонолов (желтые красящие вещества цветков), антоцианов (синие, красные и фиолетовые пигменты), сложных полифенолов.

Полимерные фенольные соединения делятся на подгруппы дубильных веществ, лигнина, меланинов и гуминовых кислот. Фенольные соединения участвуют в процессах дыхания как переносчики кислорода, обладают сильным действием на ростовые процессы и фитонцидными свойствами, обеспечивая иммунитет растений к грибковым и бактериальным заболеваниям. Фенольные соединения участвуют в заживлении механических повреждений растений и регенерации, а также в защите клеток от действия проникающей радиации, свободных радикалов, мутагенов, окислителей. Антоцианы и флавонолы регулируют распределение поглощаемой листом световой энергии.

Альдегиды и кетоны. К альдегидам и кетонам принадлежат соединения, которые содержат карбонильную группу $>C=O$. В альдегидах карбонильная группа связана с одним атомом водорода и одним углеводородным радикалом. В кетонах атом углерода карбонильной группы связан с двумя углеводородными радикалами. Общая формула:



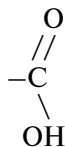
Названия альдегидов происходят от названий предельных кислот, в которые они превращаются при окислении: муравьиный альдегид (формальдегид), уксусный альдегид (ацетальдегид), валериановый альдегид.

Названия кетонов образуют, прибавляя к названиям радикалов, соединений с карбонильной группой, окончание *-кетон*: диметилкетон, метилэтилкетон.

По международной номенклатуре альдегиды получают функциональное окончание *-аль* (этаналь, пропаналь), а кетоны — окончание *-он* (пропанон, бутанон).

Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены наличием в их молекуле карбонильной группы. Альдегиды и кетоны присоединяют многие вещества: синильную кислоту, гидросульфит натрия и др. Альдегиды легко окисляются, и получаются карбоновые кислоты. Они способны полимеризоваться и принимать участие в реакциях поликонденсации, например при получении термореактивных фенольно-альдегидных смол. Нагреваясь, они утрачивают пластичность и становятся нерастворимыми. Термопластичные смолы, наоборот, при охлаждении возвращаются в первоначальное состояние (полиэтилен, полипропилен, полистирол, каучук и др.). Из этих смол получают пластмассы.

Органические (карбоновые) кислоты. Органические кислоты содержат карбоксильную группу, или карбоксил $COOH$:



Кислоты бывают предельные и непредельные, а в зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле — одно-, двух- и трехосновные. Названия карбо-

новых кислот связаны с названием природного источника, из которого впервые была выделена кислота: муравьиная, или метановая; уксусная, или этановая; валериановая, или пентановая. Кислоты взаимодействуют с металлами и основаниями, образуя соли.

Высшие жирные кислоты — твердые вещества, нерастворимые в воде. В растениях распространены палмитиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ и стеариновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ кислоты. Они вместе с непредельной олеиновой кислотой входят в состав жиров и образуются при их гидролизе. Соли высших жирных кислот называют мылами. В состав мыла могут входить катионы различных металлов. К растворимым мылам относятся соли только щелочных металлов (натрия и калия).

Ароматические кислоты — производные ароматических углеводородов — известны как бензойная, фталевая.

Среди непредельных ненасыщенных кислот широко используется акриловая, винилуксусная, метакриловая, кротоновая, олеиновая кислоты. Олеиновая кислота входит в состав подсолнечного, оливкового, льняного и других растительных масел.

Сложные эфиры карбоновых кислот получают при взаимодействии их со спиртами. Эта реакция обратима и равновесна. Сложные эфиры применяют в качестве растворителей и промежуточных продуктов при синтезе различных органических соединений.

Жиры. Это сложные эфиры высших кислот и глицерина. Жиры растворяются в эфире и бензине. Жидкие жиры превращают в твердые путем гидрогенизации и используют при приготовлении маргарина и мыла.

Углеводы. Как многочисленные кислородсодержащие соединения растительного и животного происхождения делят на три группы:

- моносахариды, или монозы (глюкоза, фруктоза);
- дисахариды, или диозы (сахароза, или тростниковый сахар), — при гидролизе образуют глюкозу и фруктозу;
- полисахариды, или полиозы, — высокомолекулярные соединения (крахмал и клетчатка), растворимые в воде, при полном гидролизе распадаются на моносахариды.

Моносахариды принадлежат к альдегидо- и кетонспиртам. Общая формула углеводов — $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, т. е. в них углерод связан с водой, о чем говорит название. В зависимости от числа кислородных атомов в молекуле различают биозы, триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы и т. д. Углеводы в большом количестве содержатся в растительных и животных организмах. В природе преобладают пентозы и гексозы. Глюкоза и фруктоза принадлежат к гексозам: глюкоза — это альдегидоспирт, фруктоза — кетонспирт.

Молекулы крахмала состоят из остатков глюкозы, соединенных между собой в длинную цепь. Молекулярная масса крахмала достигает 100 000. Крахмал — основной углевод в пище человека (хлеб, картофель, крупа). Образуется в зеленых листьях под воздействием фотосинтеза.

Клетчатка (целлюлоза) является составной частью стенок растительных клеток. В состав древесины входит 50–70 % целлюлозы, в состав хлопка — до 90 %. Целлюлоза представляет собой очень длинные цепи остатков глюкозы, не растворяется в воде и в органических растворителях.

Производными углеводов являются гликозиды — эфирные соединения. В гликозид могут входить различные соединения: ароматические циклы (салицин, фраксин, эскулин, арбутин, амигдалин), полифенолы или пигменты. Гликозиды в растениях являются резервными веществами, продуктами обезвреживания ядовитых метаболитов, поддерживают иммунитет растений. Очень токсичны цианогенные гликозиды, образующие при гидролизе синильную кислоту.

В группу гликозидов входят сапонины представителей семейства гвоздичных и арониевых. Они поверхностно-активны, образуют пену, сильно влияют на проницаемость клеток, растворяют красные кровяные тельца.

Среди углеводов распространено явление оптической изомерии. Все углеводы являются оптически активными. Каждый изомер имеет свой антипод.

Изомерия, при которой происходит обратимое самопроизвольное взаимопревращение изомеров, называется таутомерией.

5.3. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Производные углеводородов, у которых водородный атом замещен на нитрогруппу, образуют группу азотсодержащих органических соединений — нитросоединений. В них углерод непосредственно связан с азотом. Общая формула нитросоединений: $R-NO_2$. Азот в нитрогруппе четырехвалентный, одна связь является электровалентной. Сочетание электровалентной связи с ковалентной называют семиполярной связью. В соединении может быть несколько нитрогрупп. Названия нитросоединений производятся от названий исходных углеводородов с добавлением приставки *нитро-* (одна нитрогруппа), *динитро-* (две нитрогруппы) и т. д. Нитросоединения получают при взаимодействии азотной кислоты с углеводородами. Нитросоединения служат для получения первичных аминов и других органических соединений.

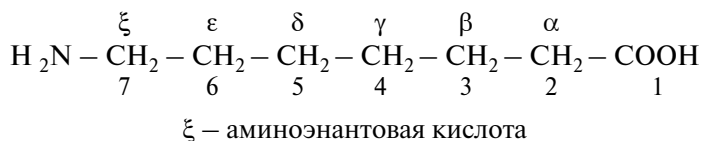
Амины можно рассматривать как производные аммиака, в которых один или несколько водородных атомов замещены углеводородными радикалами. Различают амины первичные (замещен один водородный атом), вторичные (замещены два водородных атома), третичные (замещены все водородные атомы). Первичный амин имеет вид $R-NH_2$.

Названия аминов даются с учетом названия радикалов с прибавлением окончания *-амин*: CH_3NH_2 (метиламин). Амины обладают основными свойствами, с кислотами образуют соли, проявляют очень слабые кислотные свойства и могут образовывать соли со щелочными металлами. Простейшие алифатические амины хорошо растворяются в воде, а ароматические амины — плохо. Представителем аминов является анилин — основное сырье анилиноокрасочной промышленности.

Амиды кислот получают действием аммиака или аминов на хлорангидриды кислот или сложные эфиры. Амид муравьиной кислоты представляет собой жидкость, остальные амиды — твердые вещества. Полный амид угольной кислоты называется *карбамидом* или *мочевинной*. Карбамид используется как концентрирован-

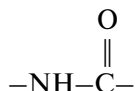
ное азотное удобрение (46 % азота), а также для получения мочевиноальдегидных смол, из которых делают пластмассы, пористые материалы, клей.

Аминокислоты — соединения, содержащие одновременно аминогруппу (NH_2) и карбоксильную (COOH) группу, их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, в углеводородном радикале которых имеется аминогруппа. Атомы углерода в цепи нумеруются арабскими цифрами, начиная с атома углерода карбоксильной группы, или обозначаются буквами греческого алфавита. В этом случае буква α — это атом углерода, ближайший к карбоксильной группе:



Являются амфотерными соединениями и способны образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями. Их можно рассматривать как биполярные ионы: $\text{H}_2\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$.

Аминокислоты образуют сложные эфиры, хлорангидриды и другие соединения; способны реагировать друг с другом. Полученные соединения называются **полипептидами**, для них характерна *пептидная связь*:



Полипептиды играют важную роль в построении молекул *белков*. При гидролизе белков получают смеси α -аминокислот, из которых выделено более 20 различных аминокислот. Некоторые из аминокислот используются для получения синтетических волокон (капрона, энанта).

Большинство полипептидов являются биологически активными веществами: окситоцин — гормон радости, глутамион — проводит детоксикацию чужеродных соединений в организме человека, вазопрессин — гормон, регулирующий кровяное давление, соматостатин — гормон, подавляющий гормон роста.

В природе встречается около 150 аминокислот. Некоторые из них найдены только в одном отдельном организме. Аминокислоты делят на заменимые и незаменимые. Заменимые аминокислоты могут синтезироваться в организме человека из других близких по строению аминокислот. Незаменимые аминокислоты организм человека получает с пищей. К ним относятся *фенилаланин, треонин, лизин, валин, метионин, лейцин, изолейцин, триптофан, гистидин, аргинин*. Наибольшее биологическое значение имеют α -аминокислоты, остатки которых входят в состав белков.

Белки — это природные полимерные соединения сложного строения, представляют собой важнейшую часть животных и растительных организмов, состоят из остатков α -аминокислот, соединенных пептидными связями. Вместе с жирами и углеводами составляют основу пищи. С белками связаны все жизненные процессы. В организме человека содержится до ста тысяч различных видов белков.

Белки делят на две группы: простые белки, или протеины, и сложные белки, или протеиды. Протеины состоят только из аминокислот. В протеидах дополнительно встречаются фосфорные кислоты, углеводы, гетероциклические соединения. Представителем протеинов является белок куриного яйца, а протеидов — белок молока казеин. Многие белки нерастворимы, но при нагревании денатурируются (свертываются).

Каждый белок характеризуется строго определенной последовательностью аминокислот и определенной пространственной структурой. В процессе пищеварения белки под действием *ферментов* расщепляются на аминокислоты, из которых под влиянием *нуклеиновых кислот* синтезируются новые белки. При полном разрушении белков образуются промежуточные продукты распада — аминокислоты, которые распадаются до оксида углерода, аммиака, мочевины и воды.

В живых организмах белки выполняют важнейшие функции:

- строительную (структурную): из фибриллярных белков строятся мышечные, опорные и покровные ткани;
- транспортную: путем переноса белковыми молекулами других молекул или ионов;
- ферментативную, так как многие ферменты имеют белковую природу как катализаторы реакций, увеличивая их скорость в миллиарды раз; каждый фермент катализирует одну реакцию или один тип превращений; в организме человека известно более 2000 ферментов;
- защитную в иммунной системе организма: специальные белки-антитела способны различать и уничтожать чужеродные объекты (вирусы, бактерии, клетки);
- сигнальную: белки-рецепторы воспринимают и передают сигналы, поступившие от соседних клеток или окружающей среды.

Из комплекса белков с нуклеиновыми кислотами — *нуклеопротеидов* — состоят *хромосомы* (носители информации о наследственности организма) и *рибосомы* (обеспечивают синтез белковых молекул). На долю белков приходится ~ 50 % сухой массы животной клетки.

Ферменты, или энзимы (лат. *fermentum* — закваска), — биологические катализаторы белковой природы. Первые сведения о них были получены при изучении процессов брожения. Это возбудители жизни. В биообъектах обнаружено несколько тысяч индивидуальных ферментов. Живая клетка может содержать до 1000 различных ферментов, каждый из них ускоряет ту или иную реакцию или группу реакций одного типа. Ферменты не расходуются в ходе реакций и не участвуют в образовании продуктов реакции. Это одна из причин, по которой ферменты организма человека из умеренного и холодного пояса не воспринимают новые органические соединения плодов тропических стран и не трансформируют их. Организм реагирует на это аллергической реакцией.

Биологически активные соединения — важная составная часть растений. Их называют также вторичными метаболитами (фенолы, гликозиды, алкалоиды и др.). Для их образования в растениях существуют специальные ответвления биохимических путей, которые определяют специфику обмена веществ. Они используются для защиты растений: нейтрализуют вирусы, микроорганизмы, паразитов, вырабатывая иммунитет растений против различных заболеваний, активизируют ро-

стовые процессы, влияют на качество продукции. Растения создавали их в ходе эволюции. Животные, а также человек используют эти дары природы для защиты от всевозможных вирусов, микроорганизмов, простейших, грибов, токсических и ядовитых соединений, для активизации жизненных процессов. Каждый растительный организм даже на уровне вида выработал целый арсенал биологически активных веществ, часто с одинаковым спектром действия, но различающихся по химическому составу. Химическая природа их различна, и нередко одно и то же соединение числится в разных группах биологически активных веществ. Классификация таких веществ строится на основе их биологического действия и важности для растительного или животного организма.

Рассмотрим эти положения на примере птичьего горца (спорыша) — растения с мелкими продолговатыми листочками вдоль стебля, которое, как и подорожник, растет вдоль тропинок и дорог. Его поедают птицы и другие животные, использует для чая человек, так как спорыш богат биологически активными соединениями. Вот перечень обнаруженных в нем соединений: *авикулярин* (один из флавоноидов) — оказывает фунгицидное лечебное действие; *витамин E* — многофункциональное действие; *лейкодельфинидин* (флавоноид) — противовоспалительное, противоопухолевое действие; *галловая кислота* (танины) — противоопухолевое; *гиперин* (флавонол) — протектор желудка, оказывает также противовоспалительное, диуретическое, капилляроукрепляющее, противовирусное, гипозотемическое действие; *изорамнетин* (флавонол) — кардиостимулирующее действие; *катехин* (флавоноид) — кровоостанавливающее, противоопухолевое, вяжущее, противовоспалительное при болезнях печени; *кверцетин* (флавонол) — спазмолитическое, антиоксидантное, противовоспалительное, диуретическое, противоопухолевое; *кофейная кислота* — бактериостатическое, желчегонное; *p-кумаровая кислота* (ароматическое соединение) — антигепатотоксическое; *хлорогеновая кислота* — желчегонное; *хризофановая кислота* (хинон) — слабительное; *эмодин* (хинон) — противоопухолевое, слабительное; *мирицетин* (флавонол) — гастропротектор, оказывает диуретическое, кардиостимулирующее действие; *умбеллиоферон* (кумарин) — депрессант центральной нервной системы, имеет фунгицидное, бактерицидное, спазмолитическое лечебное действие [54].

5.4. ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Химия органического синтеза — одна из важнейших отраслей современной промышленности. Ежегодно в мире производятся сотни миллионов тонн продукции основного (тяжелого) органического синтеза. Это углеводороды (этилен, пропилен, бутилены, бутadiен, бензол, толуол, ксилолы, стирол и др.), галогенопроизводные (метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод и др.), спирты, фенолы, альдегиды и кетоны, простые и сложные эфиры, нитрилы и амины, сульфокислоты и др. Кроме того, изготавливаются продукты тонкого органического синтеза: красители, лекарственные препараты, душистые вещества для парфюмерии, пестициды для сельского хозяйства, кинофотоматериалы, химические реактивы и др.

Вещества химии органического синтеза по их применению в хозяйстве можно классифицировать следующим образом:

- полимеры и полимерные материалы;
- поверхностно-активные вещества;
- синтетические душистые вещества;
- физиологически активные и синтетические лекарственные вещества;
- органические вещества сельскохозяйственного назначения;
- органические растворители и технические жидкости;
- ингибиторы коррозии металлов;
- флотационные реагенты;
- эмульгаторы;
- катализаторы фазового переноса;
- органические электролиты;
- пиротехнические составы;
- отравляющие вещества.

Наиболее широко используются полимеры и полимерные материалы. Это пластические массы, синтетический каучук и резина, искусственные и синтетические волокна, полиэлектролиты, ионообменники, полимербетон, нетканые материалы (бумага и ее разновидности), органические полупроводники, синтетические металлы, клеи, пленки, смазки, лаки, оптические отбеливатели, кожа, композиционные материалы.

Для придания тех или иных свойств в полимерные материалы добавляют до 30–90 % различных наполнителей: металл для создания металлопластика, стекло для стеклопластика, углерод для углепластика и т. д.

Полимерные материалы с высокой эластичностью называют эластомерами — это каучук, резина. Резину производят путем вулканизации каучука.

Химические волокна изготавливают методом формования из органических полимерных материалов. Их делят на две группы: искусственные и синтетические. Искусственные волокна — продукт переработки природных полимеров (целлюлозы и ее эфиров — вискозные и ацетатные волокна). Синтетические волокна формируют из синтетических полимеров: полипропиленовые, поливинилхлоридные, полиакрилонитрильные, полиамидные, полиэфирные и др.

Полиэлектролиты применяют для обогащения минерального сырья. Ионообменники (сорбенты, иониты) используют для очистки промышленных и бытовых водных стоков, разделения биологически активных веществ, катализа.

В производстве полимербетона используют органические полимерные материалы — смолы, а в роли наполнителя выступают щебень, песок. Для придания определенных свойств добавляют пластификаторы.

Нетканые материалы используют в качестве тары, тепло- и звукоизоляции, для производства искусственной кожи, линолеума, клеенки, одежды, искусственного меха и т. д.

Широкий диапазон свойств и применения имеют различные клеи и герметики. Пленки используются для электроизоляции проводов в рентгеновских аппаратах. Разнообразны изготавливаемые лакокрасочные материалы, большинство из них многослойны. В быту незаменимы поверхностно-активные вещества

(ПАВ) как моющие и косметические средства, пятновыводители. ПАВ используются также при бурении скважин, флотации металлов, в присадке к минеральным маслам для улучшения свойств.

Синтетические лекарственные средства обычно являются аналогами природных биологически активных соединений, выделенных из растений.

В сельском хозяйстве используются минеральные макро- и микроудобрения, для борьбы с сорняками и заболеваниями растений — пестициды. Пестициды по назначению подразделяются на группы: бактерициды — для борьбы с бактериями, инсектициды — с насекомыми, гербициды — с сорными растениями, альгициды — с водорослями, фунгициды — с грибами, акарициды — с клещами, зооциды — с позвоночными животными, репелленты — для отпугивания насекомых, аттрактанты — для привлечения вредителей и последующего их уничтожения, десиканты — для высушивания растений перед уборкой, ретрандаты — регуляторы роста растений, дефолианты — для ускорения опадания листвы (например, хлопчатника перед уборкой).

Высокомолекулярные соединения (ВМС) получают с использованием реакций трех типов: полимеризации, поликонденсации, сополимеризации.

Реакция *полимеризации* происходит при соединении большого числа одинаковых молекул низкомолекулярных веществ с образованием ВМС. Процесс осуществляется без отщепления молекул какого-либо продукта.

Реакция *поликонденсации* сопровождается выделением низкомолекулярных веществ, например воды. Между собой обычно реагируют одинаковые или разные вещества, которые содержат следующие функциональные группы: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$.

Реакция *сополимеризации* приводит к образованию полимеров из двух или нескольких различных веществ. Молекулы полимера называют макромолекулами.

Высокомолекулярные органические соединения можно разделить на нейтральные и токсичные. Способы их нейтрализации и утилизации должны быть индивидуальны в зависимости от их свойств. Например, пестицидам придают первоначальные свойства быстрого разложения до исходных нетоксичных веществ под влиянием солнечной радиации и окисления. Сложнее нейтрализация долгоживущих ВМС. Для них необходимо разрабатывать специальные промышленные технологии утилизации, природный фактор на них не действует.

Глава 6

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ s-БЛОКА

В состав s-блока входят элементы IA-группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), IIA-группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) и H, He.

Из-за специфики свойств H и He рассматриваются отдельно от IA- и IIA-групп.

Химические элементы IA-группы имеют на внешнем энергетическом уровне по одному *s*-электрону, а IIA-группы — по два электрона. Эти электроны являются валентными, слабо связаны с ядром, так как удалены от него, и легко отдают валентные *s*-электроны, т. е. являются сильными восстановителями и относятся к металлам.

Металлические и восстановительные свойства элементов усиливаются в группах с ростом порядкового номера и ослабевают в периоде слева направо. Такие элементы химически весьма активны. У электронов большие ионные радиусы, поэтому малые значения энергии ионизации, они легко отдают электрон и образуют катионы со связью по ионному типу с зарядом +1 (IA-группа) или +2 (IIA-группа). Частично ковалентная связь имеет место лишь в соединениях Li, Be, Mg.

Большинство природных соединений Na, K, Ca, Sr растворимы в воде и слабых кислотах, поэтому активно мигрируют в водных растворах и активно поступают в живые организмы. Эти элементы образуют много минеральных видов. Наиболее распространены каменная соль, галит, карбонаты, доломиты. В рассматриваемых группах наиболее распространены в природе и жизненно необходимы Na, K, Mg, Ca. Остальные элементы в этих группах относятся к редким или рассеянным. Содержание радия в земной коре ничтожно, а франций встречается лишь как кратковременный продукт радиоактивного распада актиния.

Все щелочные металлы (IA-группа) имеют отрицательные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, большие по абсолютной величине, как у сильных восстановителей. Поляризующее действие их незначительно, поэтому комплексообразование для ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ малохарактерно. По воздействию на биологические процессы они близки, однако различие в электронной структуре обуславливает их разную биологическую роль. Натрий и литий накапливаются во внеклеточной жидкости и взаимозамещаемы в организме как синергисты, а калий, рубидий и цезий действуют как синергисты во внутриклеточной жидкости. На этих свойствах основано введение натрия хлорида при отравлении солями лития и солей калия — при отравлении солями рубидия. Натрий и калий являются антагонистами, но возможна их взаимозаменяемость. При введении в организм натрия происходит выделение почками калия, т. е. наступает гипокалиемия.

С позиций экологии некоторые щелочноземельные элементы IA-группы могут представлять угрозу для живых организмов. Литий накапливается в бытовых отходах благодаря использованию литиевых зарядных устройств. Натрий концентрируется в отходах калийного производства и может подщелачивать природную среду. Калий как минеральное удобрение кроме пользы может привести к аккумуляции в почве и растительных организмах радиоактивного изотопа K-40. При техногенных катастрофах на атомных электростанциях среди продуктов радиоактивного распада присутствует в большом количестве цезий-137.

Щелочные металлы активно взаимодействуют с галогенами и серой. С водой они образуют гидроксиды (щелочи), а с многоосновными кислотами (серной, фосфорной, угольной) — как средние, так и кислые соли.

В природе *s*-элементы встречаются в связанном состоянии. Наиболее распространены из них Na, K, Ca, Mg, поэтому они относятся к основным элементам.

6.1. Химические элементы IA-группы:

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Для *лития* (Li) характерны слабо выраженная щелочность по сравнению с другими щелочными металлами, высокий парамагнетизм и гидрофильность. Многие соединения токсичны. Наиболее растворимы галогениды, сульфид и гидрид лития, менее растворимы другие соединения, нерастворимы силикаты. Литий хорошо сорбируется глинами и органическим веществом, концентрируется в глубинных водах артезианских бассейнов (среднее значение $10,2 \text{ мг/дм}^3$), в грунтовых водах его меньше (14 мкг/дм^3), в жестких поверхностных водах в среднем $1,5 \text{ мкг/дм}^3$. Литий, магний и железо изоморфны в минералах. Литий слабо подвижен в любой геохимической обстановке (pH, Eh).

Натрий (Na) — самый распространенный среди щелочных металлов в природных геосферах. Большое геохимическое сходство проявляет с Li, K, Mg, Ca, Be и может замещать их в породах и живых организмах. Активно реагирует с O_2 , H, S, SO_3 , CO_2 , OH, галогенидами. Глобальный перенос натрия в атмосфере связан с испарением океанических вод и попаданием на континенты (в среднем $1,29 \text{ т/км}^2$) в год. Самое высокое содержание натрия — в подземных водах (до 70 г/дм^3). Растворимость его солей высокая. Концентрируют натрий галофиты, пасленовые, крестоцветные, лебедовые, морские водоросли. Дефицит натрия характерен для влажных природных зон.

Большинство солей *калия* хорошо растворимы. В почвах калий слабо подвижен, для растений характерно сильное биологическое накопление этого элемента. Наиболее распространены соединения калия с силикатами (40 %), сульфатами (35 %), галогенами (12 %). Ионы калия играют важную роль в физиологических процессах — сокращении мышц, нормальном функционировании сердца, проведении нервных импульсов, обменных реакциях. Они активируют ферменты, находящиеся внутри клеток, и являются антагонистами ионов натрия. Концентрация калия отмечена в грибах, папоротниках (35,4 % в золе), лилейных, зонтичных, бобовых, крестоцветных, злаках, пасленовых. Калием богаты крупы, фасоль, соя, молочные и хлебные продукты.

Радиоизотоп ^{40}K в Беларуси занимает второе место как источник природного радиоактивного фона. Поступает в почву с калийными удобрениями и с метеорным веществом. Концентрируется внутри клеток поблизости от ДНК; вызывает усиленную мутагенную активность, которая приводит к образованию новых видов растений.

Рубидий (Rb) — токсичный и рассеянный элемент. Минералы рубидия неизвестны. Наибольшее физическое и химическое сходство у него с калием. Большинство соединений рубидия имеют высокую растворимость в воде. В почвах и растениях не накапливается. Фактическое содержание его для пород колеблется от 60 до 110 г/т . Рубидий изоморфно замещает калий в минералах. Аккумулируется в кислых магмах, пегматитах и пневматолитах. Собственных минералов рубидий не образует. Задерживается глинами, органикой. Хорошо мигрирует в кислых водах. Избытка в ландшафтах не отмечено.

Цезий (Cs) — редкий токсичный металл. Наивысшее содержание цезия (2,86 %) в несобственных минералах зафиксировано в розовом берилле (воробьевите). Основным источником цезия — редкометалльные пегматиты. Промышленное значение имеет поллуцит. Все его соли хорошо растворимы. Цезий сорбируется глиной, торфом, гумусом. Он является синергистом калия и может его замещать.

Токсичен для организма радиоактивный изотоп ^{137}Cs . Снижение поступления цезия в растения регулируется избыточным внесением калия, а в организм человека — потреблением препарата аспаркам или панангин. Из-за равномерного распределения в организме наиболее вероятно опухолевое воздействие ^{137}Cs .

Франций (Fr) — радиоактивный металл с коротким периодом полураспада (21,8 мин). Ничтожное количество франция образуется в урановых рудах.

6.2. Химические элементы IIА-группы:

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

В природе распространены кальций и магний, другие элементы этой группы относятся к редким. Своим названием щелочноземельные металлы обязаны тому, что их оксиды (зёмли) дают с водой щелочные растворы. Их растворимость частично увеличивается от магния к барию. Растворимость же многих солей уменьшается от магния к радю.

Для живых организмов незаменимы Ca и Mg, участвуют в физиологических процессах Sr и Ba. Кальций является основным компонентом костной ткани, магний входит в состав некоторых ферментативных систем и хлорофилла. Стронций разрыхляет костную ткань, барий улучшает функционирование органов зрения. Радий относится к примесным радиоактивным элементам.

Атомы элементов этой группы имеют по два валентных электрона на s -подуровне внешнего энергетического уровня. В нормальном состоянии у атомов отсутствуют неспаренные электроны, но при возбуждении один из s -валентных электронов переходит на p -подуровень. Этим объясняется проявление у атомов степени окисления +2.

Свойства магния и бериллия существенно отличаются от свойств щелочноземельных элементов из-за различия их атомов и ионов. Бериллий во многом сходен с алюминием (диагональное сходство в Периодической системе). Атомный и ионный радиус у бериллия небольшой, поэтому энергия ионизации атома амфотерного бериллия существенно выше, для него характерна ковалентная связь с другими атомами. Бериллий и магний являются антагонистами, как отчасти и магний с кальцием. Физико-химические свойства ионов магния ближе к ионам марганца(II), поэтому они часто выступают как синергисты. Ионы магния координируются преимущественно с атомами азота. Оксиды бериллия и магния не соединяются с водой, в отличие от других элементов этой группы.

Бериллий (Be). Среднее содержание бериллия в земной коре составляет $2,0\text{--}2,6 \times 10^{-4} \%$, почве — $6 \cdot 10^{-4} \%$, золе растений — $2 \cdot 10^{-4} \%$, речных водах — $0,2 \text{ мкг/дм}^3$, в живых организмах — $1 \cdot 10^{-7} \%$. В организме человека содержится 11–36 мкг бериллия. Суточное потребление его до 12 мкг. Период полувыведения — 1040 сут.

Известно 59 минералов бериллия: преобладают силикаты (34 %), фосфаты (12 %), мало боратов, оксидов, арсенатов, карбонатов. Концентрируется в кислых и щелочных пегматитах (минерал берилл). Разновидности берилла известны как драгоценные камни: изумруд, аквамарин, гелиодор. Поляризация бериллия высока и активна, чем объясняется трудная растворимость его солей, он способен к комплексообразованию. Бериллий неизвестен в поверхностных образованиях, сорбируется органическим веществом и глиной.

Бериллий осаждается на сорбционном и карбонатном барьерах. Элемент слабо подвижный в любой геохимической обстановке. Свободно проникает в клетки всех тканей. Он относится к высокотоксичным биологически активным ультрамикроэлементам, функция его неизвестна. Соединения бериллия также токсичны, вызывают ряд заболеваний, так как этот элемент способен образовывать прочные связи с биолигандами, фтором и фосфатами, которые вместе с ним выводятся из организма. Ион бериллия подавляет активность многих ферментов, активируемых ионом магния и молибдена, щелочной фосфатазы, что провоцирует возникновение «бериллиевого рахита». Введение в организм избытка магния восстанавливает активность ферментов.

Бериллий может накапливаться в некоторых бобовых, крестоцветных, особенно в корнях, а также в листьях и плодах томатов, лишайниках и мхах. Токсично содержание его в листьях растений — 10–50 мг/кг сухого вещества.

Заболевания, вызванные избытком бериллия: лихорадка у литейщиков, воспаление легких, бериллиевый рахит, остеосаркома.

Основные источники загрязнения бериллием: минеральное топливо в энергетике, пыль металлургических и машиностроительных заводов, шахты по добыче руды.

Магний (Mg). Среднее содержание магния в земной коре составляет 2,3 %, в почве — 0,63 %, золе растений — 7,0 %, речных водах — 4,1 мг/дм³, в организме человека — 21–28 г, из них в костях 70 %, плазме крови 1 %. Суточное поступление с пищей — 600 мг. Период полувыведения — 130 сут. Организм должен получать 6 мг магния в день на 1 кг веса тела.

Известен 191 минеральный вид магния, силикаты составляют 55 % и преобладают в глубинных геосферах, а в гипергенной — карбонаты, фосфаты, арсенаты. Силикаты и карбонаты магния трудно растворимы, однако легче, чем соединения стронция и бария. Характерна изоморфная замена магния в минералах с железом и никелем в восстановленной форме. Магний осаждается на сорбционном, карбонатном, биогеохимическом, испарительном, силикатном и щелочном барьерах. Антагонистами магния являются Ca, K, H, NH₄, синергистами — P, витамин A. В кислых ландшафтах он выщелачивается.

По размерам орбитальных радиусов, энергетическим и окислительно-восстановительным свойствам и относительной подвижности ионов магний ближе всего к Fe, Mn, Ni, Co, Cu.

Комплексные соединения магния выполняют важную функцию в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Ион магния является комплексообразователем в хлорофилле растений, участвующем в фотосинтезе.

Во внутриклеточной жидкости, для которой характерно высокое содержание ионов магния, аденозинтрифосфат (АТФ) и аденозиндифосфат (АДФ) присутствуют в основном в виде комплексов $MgATP^{2-}$ и $MgADP^-$. При длительном поступлении в организм избыточного количества магния происходит усиленное выделение кальция из костной ткани и некоторых белков. В большинстве случаев ион магния является активатором внутриклеточных ферментов. Магний медленно взаимодействует с водой и образует слаборастворимый $Mg(OH)_2$. В организме человека магний концентрируется в дентине и эмали зубов, костной ткани. Он накапливается в поджелудочной железе, скелетных мышцах, почках, мозге, печени и сердце.

Заболевания, вызванные недостатком магния: нарушение нервной регуляции, повышенная возбудимость центральной нервной системы, атаксия, спазм мышц, подергивание век, аритмия, выпадение волос, гипопаратиреоз, артрит, мочекаменная и желчекаменная болезнь, артериальная гипертензия, сахарный диабет, синдром повышенной усталости, повышение риска онкогенеза, инфаркт миокарда.

Заболевания, вызванные избытком магния: седативный, иногда наркотический эффект, угнетение дыхательного центра, уремия.

Растения содержат до 10 % магния в молекулах хлорофилла. Биохимическая активность магния может подавляться бериллием, который способен замещать его в растениях. Он взаимодействует со многими элементами и как синергист (Al, Zn), и как антагонист (Be, Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, F). Растения-концентраторы: гречиха, пшеница.

Избыточные содержания магния характерны для всех горнодобывающих предприятий, перерабатывающей магниевой промышленности, при получении асбеста, доломита, пиротехнических и керамических изделий, удобрений, пестицидов, консервантов древесины.

В глобальном геохимическом цикле для магния характерно сниженное содержание в молодых породах и биологических видах, поэтому дефицит магния чаще характерен для почвы и живых организмов.

Кальций (Ca) — биологически необходимый и широко распространенный в земной коре химический элемент (среднее содержание 4,1 (3,8) %), в почве — 1,37 %, золе растений — 3,0 %, речных водах — 15 мг/дм³, в организме человека — более 1 кг (в костях 98 %). Суточное потребление с пищей около 1,1 г. Всасывается желудочно-кишечным трактом в количестве 10–80 % от его поступления (меньше в пожилом возрасте). Период полувыведения 2000–7000 сут. Чем больше его поступает, тем меньше всасывается.

В земной коре соединения кальция многочисленны (более 300 минералов). Преобладают силикаты, карбонаты, фосфаты. Углекислые соли кальция растворяются в присутствии CO_2 . Кальций выделяется при более поздней магматической кристаллизации магмы. Он осаждает комплексные анионы W, S, Cr, B, метасоматически замещается Zn, Ni, Co, Fe, Cu, Cd, Mn и сам замещает Mg, Pb, Sr, Ba.

Геохимические барьеры для кальция: сульфатный, сорбционный, карбонатный, биогеохимический, испарительный, силикатный, щелочной, термодинамический. Кальций подвижен в любой геохимической обстановке.

В биохимических процессах ионы кальция являются антагонистами ионов магния. Например, ионы кальция подавляют активность многих ферментов, активируемых ионами магния.

Синергистами ионов кальция являются ионы стронция и бария, так как по величине радиусов ионов, энергии ионизации, координационному числу они близки между собой. Однако замена ионов кальция на ионы стронция приводит к заболеванию организма, костная система становится неустойчивой, искривляется позвоночник животных и человека. Слабая растворимость фторида, фосфата и карбоната кальция выступает одной из причин формирования костной системы живых организмов из этих соединений. Соединение кальция гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является основным веществом костной и зубной тканей.

В организме человека кальций обладает высокой биологической активностью и выполняет многообразные функции: входит в состав биомолекул; формирует костную систему; регулирует внутриклеточные процессы, нервную проводимость, мышечные сокращения, проницаемость клеточных мембран; участвует в свертывании крови и поддержании стабильной деятельности сердца; снижает проявление аллергии; оказывает противовоспалительное действие; повышает защитные силы организма.

Естественные источники поступления кальция в организм человека: молоко, сыр, творог, яичный желток, икра, соя, капуста савойская и брокколи, петрушка, салат, пастернак. Усвоение кальция повышается в присутствии белков, лизина, аргинина, лактозы и лимонной кислоты и снижается при наличии шавелевой и жирных кислот путем его осаждения. С возрастом усвоение кальция из пищи ухудшается и развивается остеопороз.

Заболевания, вызванные недостатком кальция: остеопороз, рахит, нервная возбудимость, нервные тики, бессонница, высокое артериальное давление, анемия и покалывание рук и ног, учащенное сердцебиение, болезненность десен, замедление роста.

Повышенное содержание кальция в организме может приводить к потере аппетита, тошноте, слабости, судорогам, накоплению в крови продуктов белкового обмена, образованию оксалатных камней в мочевых путях.

Для здорового организма характерно соотношение $\text{Ca} : \text{P} = 1 : 1,5$; $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 0,6$ (рекомендуется треска, овощи и фрукты, молочные продукты).

В растениях Ca проявляет синергизм с Cu, Mn, Zn и антагонизм с Al, B, Ba, Be, Co, Cd, Cr, Cs, F, Fe, Li. Для поверхностных и питьевых вод чаще характерен избыток кальция, чем его недостаток, поэтому такие воды относят к жестким, их длительное употребление может привести к образованию известковых камней в организме.

Техногеохимия кальция весьма многообразна, а экология и техногенез не изучены. Соединения кальция широко используются в качестве основного материала при известковании и гипсовании почв для регулирования кислотно-основного равновесия в них. В природную среду кальций поступает при переработке всех горных пород, от строительной, цементной, стекольной и керамической индустрии.

Стронций (Sr) относится к токсичным и редким микроэлементам. Радионуклид ^{90}Sr является биологически опасным радиоактивным изотопом. При избытке он

поражает костные ткани и мозг, развивается лейкемия и рак костей. Среднее содержание в земной коре $3,7 \cdot 10^{-2} \%$, почве — $3 \cdot 10^{-2} \%$, золе растений — $3 \cdot 10^{-2} \%$, речных водах — 50 мкг/дм^3 , организме человека — $0,32 \text{ г}$. Суточное поступление его — $1,9 \text{ мг}$. Период полувыведения — 980 сут .

По основным свойствам стронций более близок к кальцию, но имеет больший размер иона. Наиболее важные кислородные соли стронция (карбонаты и сульфаты) трудно растворимы в воде. Большинство его соединений токсичны. Известно около 30 минералов стронция, и лишь два из них распространены в природе: целестин SrSO_4 и стронцианит SrCO_3 . Больше всего стронция накапливается в гипергенной зоне. Концентрируется при кристаллизации оливина и пироксена. Образуется комплексы с органическими соединениями.

Геохимические барьеры для стронция: сульфатный, карбонатный, щелочной, испарительный, сорбционный, термодинамический. Стронций подвижен в любой геохимической обстановке.

В организме человека стронций концентрируется в костях, частично замещая кальций. Стронций используется для диагностики лейкоза. При этом заболевании его содержание в плазме крови уменьшается, а в эритроцитах увеличивается. Для удаления ионов ^{90}Sr из организма используют антидот $\text{Na}_2\text{CaЭДТА}$.

Избыток стронция в организме приводит к замещению Ca на Sr , снижению поступления фосфора. Стронций выводится из организма быстрее, чем его радионуклид.

Заболевания, вызванные избытком стронция, — стронциевый рахит (уровская болезнь), когда содержание его в костях в 5–6 раз выше нормы. Токсичная доза не установлена. С возрастом отложение стронция в скелете снижается.

Сорбентами ^{90}Sr в почве являются цеолиты и железо-марганцевые конкреции. Активность стронция может быть снижена внесением в почву Ca , Mg , K , Na . Отмечается обогащение стронцием осадочных пород и почв по мере их омоложения.

Концентраторы стронция — радиолярии, люцерна, клевер, гречиха. Мало его в зерновых и картофеле. В растениях накапливается в корнях и стебле.

Для живых организмов опасны сточные и грунтовые воды районов добычи и переработки стронциевых и апатитовых руд, фосфоритов. Он также накапливается в выбросах пиротехнических, фармацевтических, спичечных и антисептических производств.

Барий (Ba) — сильнотоксичный металл и самый тяжелый элемент II-й группы. По многим свойствам он близок к стронцию и радию. Легко поглощается сорбентами. Карбонаты бария легче растворимы, чем сульфаты и наиболее распространенные силикаты.

Среднее содержание бария в земной коре — $5 \cdot 10^{-2}$ ($4,7 \cdot 10^{-2}$) %, почве — $5 \cdot 10^{-2} \%$, золе растений — $n \cdot 10^{-2} \%$, речной воде — 10 мкг/дм^3 , в организме человека — 22 мг . Суточное потребление с пищей — $0,75 \text{ мг}$, период полувыведения — 70 сут .

Барий распространен в земной коре. Он образует прочные соединения с комплексными анионами слабой растворимости. В породах барий рассеян, минералы — барит, виверит — образуются при поздних гидротермальных процессах. В гипергенных условиях барий встречается в коллоидных марганцевых отложениях

морских бассейнов. Геохимические барьеры для бария: сульфатный, карбонатный, термодинамический. В известняках кальций замещается барием.

Коэффициент всасывания бария из желудочно-кишечного тракта низкий (0,06 %). Более активно всасывается радиоизотоп ^{140}Ba (с пищей 100 %, из воздуха — 75 %). Концентрируется в скелете, меньше — в пигментной и радужной оболочках глаз. Токсичная доза бария составляет 200 мг, летальная — 3,7 г.

При избытке бария возникают баритозы. Острый баритоз вызывает летальный исход в первые сутки, хронический — нарушает различные функции организма. С ним могут быть связаны бронхиты, пневмония. Всего насчитывается 20 видов патологий при избытке бария.

В природной среде барий слабо подвижен, осаждается или сорбируется глинистыми минералами. Значительное количество его содержится в современных термальных водах. В растениях барий концентрируется в надземной части. Злаки, клевер и люцерна удерживают барий на порядок выше, чем другие растения. Морские растения богаче им, чем наземные, токсичное содержание Ba для них — более 10 мг/кг.

При производстве бария опасна пыль, сточные и технические воды. Барий содержится в выбросах очень многих промышленных производств. Патологичность элемента высока (уступает ртути), поэтому на предприятиях за ним необходимо вести постоянные наблюдения (мониторинг).

Радий (Ra) — редкий, рассеянный, радиоактивный, сильнотоксичный химический элемент, биологически весьма активен. Наиболее распространены изотопы ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra . Самый большой период полураспада ($T_{1/2} = 1,62 \cdot 10^3$ лет) имеет изотоп ^{226}Ra . Конечным нерадиоактивным продуктом превращений радия служит свинец. Радий обладает наиболее мощным α -радиоизлучением и дает много дочерних нуклидов; наиболее сходен с Ba, но химически более активен. Взаимодействует с кислородом и водой.

Известны различные соли радия. Встречается в урановых и ториевых рудах. Рассеян в земной коре. Более устойчивы его комплексные соединения с рядом органических кислот. В окислительных условиях выщелачивается слабо, а в восстановительных — активно.

Среднее содержание радия в земной коре — $6,0 \cdot 10^{-11}$ %, почве — $8 \cdot 10^{-11}$ %, в золе растений — $2 \cdot 10^{-11}$ %, речных водах — 0,01 мкг/дм³, в организме человека — $2,64 \cdot 10^{-6}$ мг/кг. Суточное потребление с пищей, воздухом и водой — 2,2 пг ^{226}Ra . Период полувыведения — 18 лет. Радий концентрируется в костной ткани, меньше в мышцах и крови. В организме радий ведет себя аналогично кальцию. Максимально допустимое содержание его в организме человека — $1 \cdot 10^{-7}$ г.

Растения не имеют барьеров, препятствующих поступлению радия, и его может накапливаться в них больше, чем в почвах. Много радия содержится в бразильском орехе, тихоокеанском лососе, мидиях и моллюсках, относительно повышено содержание радия в чернике и бруснике.

Основное количество радия и его спутников поступает в природную среду при производстве урана, тория, фосфатных удобрений, цемента, при сжигании топлива и постоянно воздействует на организмы и биосферу.

6.3. Водород

Водород является самым распространенным и легким химическим элементом во Вселенной. Молекула H_2 прочная и неполярная, поэтому при комнатной температуре взаимодействует только со фтором. В организме человека его содержание составляет около 7 кг (10 %), а в земной коре — 1 %, что свидетельствует об исключительной роли водорода в биологических процессах. На 100 атомов водорода в организме человека приходится 58 атомов остальных элементов. Он входит в состав воды, белков, жиров, углеводов и костной ткани. Более устойчивы его водные растворы.

Из трех изотопов водорода в природе распространен протий (H), очень мало дейтерия ${}^2_1H$ (или D) и трития ${}^3_1H$ (или T). В организме человека водород ковалентно связан с углеродом, азотом, серой. Он образует также водородную связь в воде и растворенных в ней веществах. Небольшая часть его находится в виде иона оксония H_3O^+ (в желудочном соке), который оказывает противомикробное действие и участвует в гидролизе белков, полисахаридов и других биосоединений.

Атом водорода может присоединять электрон. В этом случае образуется отрицательный ион гидрид (H^-), который имеет устойчивую электронную конфигурацию благородного газа гелия. Гидрид соединяется с активными металлами.

Из соединений водорода биологическое значение имеют вода (оксид водорода, или гидрид кислорода) и пероксид водорода (H_2O_2), или перекись водорода. Жизнь без воды невозможна, так как все химические реакции протекают в водной среде.

Глава 7

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ d-БЛОКА

Химические элементы d-блока представляют собой металлы и формируют наиболее распространенную группу. В нее входят 32 элемента 4–7-го периодов. Первый электрон на d-орбитали появляется у атомов IIIB-группы. В последующих Б-группах происходит заполнение d-подуровня до 10 электронов (отсюда название d-элементы) (рис. 6).

Период	Группа									
<i>n</i>	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIБ	VIIIБ			IB	IB
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Рис. 6. Химические элементы d-блока:

○ — металлы жизни; □ — биогенные элементы

Для химических элементов этих периодов характерно непропорционально медленное возрастание атомного радиуса с увеличением числа электронов. Это явление называется лантаноидным сжатием вследствие проникновения *ns*-электронов под *d*-электронный слой. В результате этого наблюдается незначительное изменение атомных и химических свойств этих элементов с увеличением атомного номера, что проявляется в образовании комплексных соединений с разнообразными лигандами.

Элементы *d*-блока имеют переменные валентность и степень окисления (кроме элементов IB- и IIБ-групп). В низших степенях окисления *d*-элементы проявляют свойства металлов, а с увеличением атомного номера металлические свойства уменьшаются (рис. 7).

В растворах кислородсодержащие анионы *d*-элементов с высшей степенью окисления проявляют кислотные и окислительные свойства. Катионные формы низших степеней окисления характеризуются основными и восстановительными свойствами.

Химические элементы *d*-блока в промежуточной степени окисления проявляют амфотерные свойства. Эти закономерности можно рассмотреть по соединениям молибдена, которые при изменении свойств и различных степенях окисления изменяют окраску комплексов.

В периоде с увеличением заряда ядра происходит понижение устойчивости соединений элементов с высшей степенью окисления. Одновременно возрастают окислительно-восстановительные потенциалы соединений. При увеличении относительной электроотрицательности усиливаются кислотные и неметаллические свойства. С увеличением устойчивости соединений в направлении сверху вниз в Б-группах одновременно уменьшаются их окислительные свойства.

Возможно, в ходе биологической эволюции отбирались соединения химических элементов с промежуточными степенями окисления, которые имеют мягкие окислительно-восстановительные свойства. Такой отбор способствовал плавному протеканию биохимических реакций. Уменьшение окислительно-восстановительного потенциала создает предпосылки для более тонкой «регулировки» биологических процессов, что обеспечивает выигрыш в сохранении энергии. Функционирование организма при использовании продуктов питания становится менее энергоемким и более экономичным.

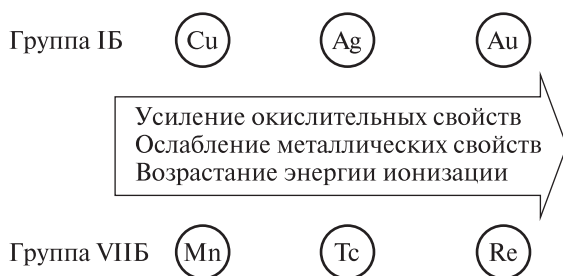


Рис. 7. Изменение свойств элементов *d*-блока

С точки зрения эволюции оправданно использование живыми организмами химических элементов с низшими степенями окисления. Например, ионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и др. при физиологических процессах не являются сильными восстановителями. Комплексообразующие способности химических элементов d -группы значительно выше, чем s - и p -элементов, так как они могут быть донорами и акцепторами пары электронов, образующих координационное соединение.

Более 30 % всех микроэлементов живых организмов составляют d -элементы, которые существуют в виде комплексных соединений или гидратированных ионов. В биохимических реакциях они выступают в роли металлов-комплексообразователей.

Белковые молекулы образуют с d -элементами бионеорганические комплексы – кластеры (группы) или биокластеры. Ион металла-комплексообразователя располагается внутри полости кластера, связываясь с электроотрицательными атомами групп белка: гидроксильных ($-OH$), сульфгидрильных ($-SH$), карбоксильных ($-COOH$) и аминогрупп белков (H_2N^+). Ион металла проникает в полость кластера, если диаметр иона соизмерим с диаметром полости. Так природа регулирует формирование биокластеров с ионами d -элементов определенных размеров. Биокластеры выполняют разнообразные функции в организме: транспортную, аккумулятивную, каталитическую.

Транспортные белковые комплексы доставляют к органам кислород и необходимые элементы. Координация металла (M^{2+}) идет через кислородкарбоксильные группы и азот аминогрупп белка с образованием устойчивых хелатных соединений (рис. 8).

Примером железосодержащего транспортного белкового комплекса может служить трансферрин. Железо также входит в состав комплексов, которые выполняют накопительную функцию: гемоглобин, миоглобин, ферритин. В состав ферментов, выполняющих определенную функцию, входят Zn , Fe , Co , Mo , Cu . Они катализируют реакции, которые можно разделить на три группы:

1. Кислотно-основные взаимодействия. Участвует ион цинка, входящий в состав карбоангидразы. Этот фермент катализирует обратимую гидратацию CO_2 в биосистемах.

2. Окислительно-восстановительные взаимодействия. В них участвуют ионы Fe , Co , Cr , Mo . Железо входит в состав цитохрома, который переносит электрон.

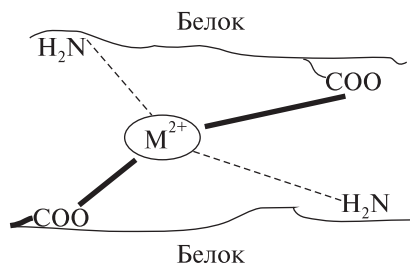


Рис. 8. Образование хелатных соединений

3. Перенос кислорода. В этом процессе участвуют Fe и Cu. Железо входит в состав гемоглобина, медь — в состав гемоцианина. Предполагается, что эти элементы связываются с кислородом, но не окисляются им.

Некоторые химические элементы *d*-группы обеспечивают в живых организмах запуск большинства биохимических процессов.

7.1. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ IB-ГРУППЫ

В эту группу, называемую группой меди, входят Cu, Ag, Au. Это переходные металлы, имеющие сходное распределение электронов, которое получило название «проскок» или «провал» электронов: символическое перенесение одного из двух валентных *s*-электронов на *d*-подуровень, что отражает неравномерное удержание ядром внешних электронов, но стабилизирует *d*-подуровень. Поэтому в зависимости от степени возбуждения атомы IB-группы могут отдавать на образование химической связи от одного до трех электронов и формировать соединения со степенью окисления +1, +2, +3. Различия состоят в следующем: для меди наиболее устойчивые степени окисления +1 и +2, для серебра +1, для золота +1 и +3. Координационные числа для этих элементов — 2, 3, 4.

Химические элементы IB-группы относительно инертны. Характеризуются слабой восстановительной способностью, поэтому в природе встречаются в самородном состоянии. Относятся к первым металлам, которые использовал человек с древних времен. Восстановительные и основные свойства убывают в ряду $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au}$, а энергия ионизации и электроотрицательность возрастают.

Медь (Cu) относится к биогенным химическим элементам, хотя металлическая медь и ее соединения токсичны. Среднее содержание меди в земной коре составляет $5,0 (5,3) \cdot 10^{-3} \%$, почве — $2 \cdot 10^{-3} \%$, золе растений — $2 \cdot 10^{-2} \%$, речных водах — 7 мг/дм^3 , в организме человека — 72–150 мг. Суточное потребление с пищей 2–6 мг. Период полувыведения — 30 сут. Токсичная доза — 250 мг. Токсичность меди возникает главным образом благодаря ее способности блокировать SH-группы белков, в особенности ферменты, и повышать проницаемость мембраны митохондрий. Такие белки становятся нерастворимыми и теряют ферментативную активность. Катионные формы меди токсичнее нейтральных и анионных форм.

Известно более 170 минералов меди, из них преобладают сульфиды (47 %), фосфаты (35), сульфаты (18), галоиды (18 %). В глубинных соединениях медь одновалентна. Все остальные минералы отвечают валентности II. Для одновалентных соединений меди характерна слабая, для двухвалентных — сильная миграция ионов. Эндогенные магматические концентрации связаны с основным и кислым магматизмом.

В гипергенных условиях медь фиксируется преимущественно анионами угольной и кремниевой кислот. Концентрируется на сорбционном, нейтральном, восстановительном, термодинамическом барьерах. Медь хорошо мигрирует в кислых водах в форме комплексных соединений.

Геохимические особенности меди сходны с Fe, Ni, Co, Zn, Pd, Ag. Она не образует карбонильных комплексов. В водных растворах медь проявляет основ-

ные (Cu^+) и близкие к амфотерным (Cu^{2+}) свойства. Растворимость соединений меди снижается от легкорастворимых CuSO_4 и CuCl_2 к очень трудно растворимым CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и нерастворимым сульфидам. Важная роль в миграции меди в гидросфере принадлежит гидробионтам — зоопланктону (фон — 20 мг/кг сухого вещества) и фитобентосу (среднее значение — 10 мг/кг) при повышении концентрации в некоторых видах планктона до 9000 раз относительно фона. Минералами — осадителями меди являются гидроксиды Fe, Al, Mn, карбонаты, глины и органическое вещество. Цинк, кадмий, железо, молибден, алкоголь и белок пищи понижают всасывание меди в организме.

Медь(I) более прочно связывается с серосодержащими лигандами, а медь(II) — с карбоксильными, фенольными и аминогруппами.

Нормальное содержание меди в почве составляет 15–60 мг/кг. Избыток меди в почве ведет к развитию хлороза у растений, предельно допустимые концентрации (ПДК) для злаков — 10 мг/кг, бобовых — 32 мг/кг сухой массы. Элемент концентрируется в фитопланктоне (60 мг/кг сухой массы). Врожденная недостаточность меди фиксируется при болезни Менкеса (1–5 случаев на 100 000 новорожденных). Дефицит меди отмечается при поступлении ее в организм менее 1 мг/сут.

При недостатке меди в почве и растениях животные заболевают анемией, человек — дисплазией соединительной ткани, нейродегенерацией, гипохромной анемией, экземой; при избытке поражается печень и развивается желтуха, у человека может наблюдаться острый панкреатит, язва двенадцатиперстной кишки, бронхиальная астма, бессонница, эпилепсия, ускоренное старение, нарушение умственной деятельности.

Медь входит в состав ряда окислительных ферментов и занимает второе место после железа в качестве катализатора процессов. Она оказывает положительное воздействие на фотосинтез растений, синтез белковых веществ, образование хлорофилла. Входя в состав гормонов, медь влияет на рост, развитие, воспроизводство, обмен, образование гемоглобина, активность лейкоцитов. Элемент ускоряет созревание эритроцитов, способствует росту и регенерации костной ткани, усиливает эффект действия инсулина, препятствует распаду гликогена в печени, катализирует окисление аскорбиновой кислоты, участвует в синтезе коллагена и эластина в кровеносных сосудах, корректирует функции витаминов А, В, Р, РР, С.

В организме человека медь концентрируется в мышцах (30 %), печени и мозге. С физиологической точки зрения наиболее важными являются медьсодержащие белки (ферменты) — цитохромоксидаза, супероксиддисмутаза.

Интересно, что переносчиком кислорода у моллюсков и членистоногих является не гемоглобин, а гемоцианин, поэтому кровь этих животных голубая.

Абсорбция меди ухудшается в присутствии Mo, Ca, Zn, Cd, Pb, Mn. Показатель патологичности у меди один из самых высоких среди металлов.

Концентрирование меди характерно для техногенных грунтовых вод медных и полиметаллических месторождений при окислении сульфидов до растворимых сульфатов меди. Опасными являются также предприятия цветной металлургии, транспорт, производство удобрений и пестицидов, сварка, гальванизация и сжигание минерального топлива. В сточных водах металлургического, машиностроительного, химико-фармацевтического производств содержание меди может достигать 400–500 мг/дм³.

При оценке экологического состояния территории рекомендуется использовать геохимический показатель содержания меди в укосах растений и растительных кормах (мг/кг сухого вещества): если этот показатель меньше 3 или больше 10, отмечается экологическое бедствие; 3–5 или 80–100 — чрезвычайная ситуация; удовлетворительная обстановка — 10–20.

Усредненные критические показатели содержания меди в воде, мг/дм³: экологическое бедствие — более 15; чрезвычайная ситуация — 10–15.

Серебро (Ag) — редкий благородный металл. Среднее содержание серебра в земной коре составляет $0,07 \cdot 10^{-4}$ ($7,3 \cdot 10^{-6}$) %, почве — $1 \cdot 10^{-5}$ %, золе растений — $1 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах — 0,3 мкг/дм³, в организме человека — 790 мкг. Суточное поступление с пищей — 70 мкг, период полувыведения — 80–160 сут.

Серебро образует характерные ионы типа купро с сильной поляризацией и валентностью, равной единице; по ряду свойств примыкает к палладию. Нерастворимые и комплексные соединения серебра по свойствам близки к золоту и меди, а легкорастворимые соли — к натрию. У него самая высокая электропроводность среди металлов, а в геохимии он электронейтрален. Является спутником Pb, Co, Au. Способен образовывать акваионы. Катионы серебра имеют амфотерные свойства, сульфок комплексы легко растворимы.

С сильной поляризацией связана слабая электролитическая диссоциация атомов серебра в водных растворах. Высокий атомный радиус серебра тождествен атомному радиусу золота, что обеспечивает широкий диапазон взаимных сплавов серебра и золота.

Тесная связь серебра имеется с Se, Te, Sb, As, в меньшей степени с Bi, Tl, Ga, Pb, Au. Характерны галоидные соединения элемента с Cl, Br, J. Минералы серебра формируются при средних и низких температурах. Встречаются самородки серебра в несколько тонн. Известно более 62 минералов серебра, из них многочисленны сульфосоли (30), сульфиды (18), галоиды (10).

Геохимический барьер для серебра восстановительно-сероводородный. Мигрирует как комплексный ион в кислых и щелочных водах окислительной обстановки.

Большинство солей серебра мало или плохо растворимы (сульфат и карбонат Ag и др.). Практически нерастворимы галогениды, фосфаты.

Для стерилизации и консервации пищевых продуктов применяется «серебряная вода» — дистиллированная вода, обработанная кристаллами AgCl. Ионы серебра в количестве 0,5–1,0 мг/дм³ в течение полуминуты ослабляют вирус гриппа, в течение часа убивают возбудителей брюшного тифа, дифтерии, стрептококка и стафилококка. Ионы проникают внутрь клетки бактерии, образуя нуклеаты, и клетка отмирает, а также угнетают образование аминокислот опухолевой ткани. Аналогично действуют ионы ртути и меди. В ферментных системах серебро блокирует тиоловые группы.

Заболевания, вызванные избытком серебра: аргирия — процесс отложения кристалликов металлического серебра в коже; при поступлении его выше 40 мкг в сутки кожа темнеет, как при загаре. Патологии это заболевание не вызывает.

Токсичная доза серебра в организме — 60 мг, летальная — 1,3–6,2 г. Токсичны соединения серебра: хромат (Ag₂CrO₄), цианид (AgCN), фторид (AgF).

Содержание серебра в растениях колеблется в пределах от 0,01 до 16 мг/кг. Растения-концентраторы серебра: огурцы, капуста, грибы, зеленые водоросли, по-

лынь, тысячелистник, шалфей. В питьевой воде его содержание менее 1 мкг/дм^3 , редко до 60 мкг/дм^3 .

Серебро накапливается во многих промышленных и бытовых отходах, особенно в водах сульфидных месторождений (до 126 мг/дм^3), в атмосферу поступает при сжигании каменного угля.

Золото (Au). Среднее содержание золота в земной коре $0,11 \cdot 10^{-6}$ ($3,5 \cdot 10^{-7}$) %, золе растений — $1 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах — $0,02 \text{ мкг/дм}^3$, в организме человека — 60 мкг. Суточное потребление с пищей менее 10 мкг. Период полувыведения 40–120 сут.

В химии известны две степени окисления золота: +1 и +3, более устойчиво оно в состоянии Au^0 . Характерна сильная поляризация, близость его ионного радиуса к радиусу серебра приводит к образованию их сплавов в природе, отчасти с медью. В зоне гипергенеза золото химически инертно. По термическим свойствам оно близко к Cu, по химическим — к Ag, Cd. В природных соединениях золото ассоциируется с Ni, Pt, Pd, Os, Fe, Zn, Hg, Pb, Bi. Высокая плотность золота — причина его накопления в россыпях, самородного состояния, распыления и образования коллоидных растворов. Для золота известны комплексные соединения с галогенами, гумусовыми кислотами, органическими соединениями. Золото может образовывать гетерополярные комплексы с Sb, Bi, As, Te, Se типа H_2AuMeS_2 в кислой среде и HAuMeS_2 — в щелочной.

Миграция золота возможна в форме комплексов с Au^{3+} , в растворах щелочно-хлоридно-бикарбонатного типа, основу газовой фазы которой составляют CO_2 и CH_4 . Неблагоприятна для его миграции сернокислая, сероводородная среда и наличие органических соединений.

Характерно самородное состояние золота в природе. Известно также 27 промышленных минералов золота, месторождения которых связаны с гранитоидами, в частности с медно-никелевыми и свинцово-цинковыми концентрациями. Геохимический барьер для золота биогенный, миграция механическая.

Механизм токсического действия золота аналогичен механизму токсического действия соединений меди и серебра.

В организме золото химически инертно. Концентрируется в печени и костном мозге в 20–30 раз больше, чем в других органах. Коллоидное золото угнетает функции костного мозга, ингибирует уреазу, пероксидазу, амилазу. Самородное золото выявлено в составе железобактерий, микроскопических грибов. Постоянные контакты с золотом и его сплавами могут вызывать аллергические дерматиты и экзему.

Концентрируют золото кукуруза, конский щавель, а в почве — органическое вещество.

Техногенная концентрация золота не создает экологических проблем.

7.2. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПБ-ГРУППЫ

У химических элементов ПБ-группы (Zn, Cd, Hg) предпоследний электронный слой полностью заполнен. Это определяет их стабильность и особенности химических свойств. Такие элементы имеют два спаренных электрона на s-подуровне внешнего уровня, которые определяют их постоянную валентность, равную двум.

В соединениях химические элементы этой группы имеют степень окисления +2. Для ртути также характерна степень окисления +1. Связь в димерах между атомами ртути неполярная ($^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$).

Химические элементы Zn, Cd, Hg находятся на границе с неметаллами (*p*-элементами) и металлами (*d*-элементами), поэтому их оксо- и гидрооксосоединения проявляют амфотерный характер. Эти элементы могут находиться не только в гидратированной катионной форме, но и в анионной, в том числе в виде аутокомплексов, например $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$, $\text{Hg}[\text{HgCl}_3]_2$.

Комплексообразование в этой группе элементов идет за счет свободных орбиталей ионов металлов и неподеленных пар *d*-электронов (*n*–1)-слоя. Оксиды и гидроксиды металлов ПБ-группы нерастворимы в воде. Токсичность элементов увеличивается от цинка к ртути.

Цинк (Zn) – относительно распространенный, жизненно необходимый токсичный металл. Среднее содержание в земной коре $75 \cdot 10^{-4}$ ($6,8 \cdot 10^{-3}$) %, почве – $5 \cdot 10^{-3}$ %, золе растений – $9 \cdot 10^{-2}$ %, речных водах – 20 мкг/дм³, в организме человека – 1,4–2,4 г. Суточное потребление с пищей 10–15 мг, период полувыведения – 275 сут.

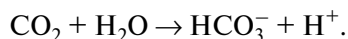
Геохимически цинк сходен с Fe, Cu, Cd, а с химическими элементами, которые в Периодической системе находятся в его окружении (Ca, Mg, Sr, K, Sc, Al, Ga, Y, In, Ag, Hg, Tl), может ассоциироваться в различных объектах. В водных растворах он проявляет основные свойства и образует устойчивые биокомплексы. Соли цинка относительно хорошо растворимы, труднорастворимы углекислые, фосфатные и сульфидные соли. Наиболее благоприятна для его миграции кислая среда. Из раствора он быстро сорбируется Al, Fe, Mn и органическими комплексами. В зоне гипергенеза сульфиды цинка легко окисляются и переходят в форму хорошо растворимых солей: сульфатов, нитратов, хлоридов. Могут осаждаться анионами угольной, кремниевой и фосфорной кислот.

Цинк в основном равномерно распределяется среди солеобразующих ионов: силикатов, сульфидов, фосфатов, карбонатов, арсенатов, ванадатов. Цинк склонен к реакциям комплексообразования. Его органические соединения хорошо растворимы в воде. Промышленные минералы свинцово-цинковых руд – это сфалерит ZnS и галенит PbS .

Геохимические барьеры, приостанавливающие миграцию цинка: восстановительный сероводородный, щелочной, сорбционный, испарительный, термодинамический. Цинк мигрирует в кислых водах в окислительной и восстановительно-глеевой обстановках.

Цинк не проявляет переменной валентности. Возможно, по этой причине его биокомплексы принимают участие во многих биохимических реакциях гидролиза, идущих без переноса электронов. Ион цинка входит в состав более 40 металлоферментов, катализирующих гидролиз эфиров и белков. Одним из наиболее изученных является бионеорганический комплекс цинка – фермент карбоангидраза, состоящий примерно из 260 аминокислотных остатков. Белковый лиганд, связанный с Zn^{2+} , представляет собой активный центр фермента. Наличие цин-

ка — необходимое условие каталитической активности карбоангидразы, которая обеспечивает гидратацию CO_2 :



Протекание этой реакции обуславливает нормальное дыхание. В отсутствие фермента нормальный газообмен был бы затруднен, так как гидратация углекислого газа замедлилась бы в 10^7 раз.

Цинк образует бионеорганический комплекс с инсулином — гормоном, регулирующим содержание сахара в крови, участвует во многих жизненных процессах. Цинк называют «уличным регулировщиком» в организме, так как элемент направляет эффективное течение процессов, поддерживает работу ферментных систем клеток. Он регулирует постоянство состава крови и pH. Предупреждает развитие рака предстательной железы и простаты. Цинк улучшает всасывание белков, лизина, глутаминовой кислоты, цистеина, гистидина, лактозы, гонадотропина, глюкокортикостероидов. Входит в состав активной группы 200 ферментов, особенно антиоксидантных. В составе фермента алкогольдегидрогеназы окисляет и обезвреживает спирт, поэтому высокая доза алкоголя приводит к дефициту цинка. Цинк способствует всасыванию витамина Е и входит в состав инсулина. Мочегонные средства ускоряют его выведение из организма.

При питании углеводами возрастает потребность в цинке. Отрицательное воздействие цинка заключается в ухудшении всасывания фитиновой кислоты, фосфатов, Са, Си, Cd, Mg. При вдыхании паров цинка из воздуха в районе цинкового производства проявляется «металлическая» лихорадка.

Токсичность ионов цинка обусловлена взаимодействием их с сульфгидрильными SH-группами белков, ферментов и аминокислот. Они входят в состав более 100 ферментов, блокирование которых приводит к подавлению активности других ферментов и свертыванию белков.

Потребность человека в цинке удовлетворяется пищевыми продуктами. Им богаты овес, рис, лук, яблоки, лимон, вишня, мед, курага, изюм, орехи, фасоль, грибы, печень, яйца, сельдь. Он концентрируется в поджелудочной железе, гипофизе, половых железах.

Заболевания, вызванные недостатком цинка: задержка роста и развития, нарушение кожных покровов, костеобразования и кроветворения, гемохроматоз, болезнь Вильсона, кистозный фиброз поджелудочной железы, железодефицитная анемия, хронический язвенный дерматит, фотофобия, эрозионно-язвенный стоматит, нарушения аппетита, диарея, нарушения вкуса и обоняния, половые дисфункции — всего около 20 заболеваний. Среднее всасывание цинка из всех соединений в желудочно-кишечном тракте принято считать равным 0,5 %.

Заболевания при избытке цинка: угнетение роста, анемия, снижение энзимной активности, иногда дефицит Fe и Си. Токсическая доза цинка 150–600 мг, летальная — 6 г, оптимальная — 60 мг в сут.

Загрязнение природной среды цинком происходит весьма интенсивно. Сульфида цинка (сфалерита) много в отходах горнодобывающих, железорудных и редкометалльных предприятий, в отвалах фосфоритовых рудников, обогательных фабрик цветной металлургии, в твердых бытовых отходах, выбросах ка-

менноугольных тепловых электростанций (ТЭС), гальванических предприятий, в пище, хранящейся в оцинкованных консервных банках.

Кадмий (Cd) — редкий, рассеянный, сильнотоксичный, канцерогенный и кумулятивный металл. Среднее содержание кадмия в земной коре $0,11 \cdot 10^{-4}$ ($1,7 \cdot 10^{-5}$) %, почве — $5 \cdot 10^{-5}$ %, золе растений — $1 \cdot 10^{-6}$ %, речных водах — 0,1 мкг/дм³, в организме человека — 50 мг. Суточное поступление с пищей — 0,15 мг. Период полувыведения — 6,3 года. ПДК воздуха рабочей зоны 0,01 мг/м³, для водоемов рыбохозяйственного назначения 0,005 мг/дм³, овощей — 0,03 мг/кг.

Степень окисления кадмия +2, его ион симметричен и устойчив, как и у палладия. Кадмий замещает цинк в решетках минералов. Его ион сильнополярзован, поэтому активно сорбируется коллоидами, органическим веществом. Геохимически близок к Zn, Hg, Ag, Cu. Кадмий связывается предпочтительно с сульфогидрильными комплексами (глутатион RS), которые являются наиболее токсичными. Кадмийорганические соединения неустойчивы, легко гидролизуются.

У кадмия высока степень подвижности в воде. В раствор переходит в форме Cd^{2+} , хелатов и комплексов CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$. Накапливается в фосфоритах и биотитах. Известно 8 минералов кадмия. Основное их количество встречается среди сульфидов цинка. Сорбируется оксидами Fe и Mn, органическим веществом, глинистыми частицами. Осаждающие кадмий геохимические барьеры — щелочной и восстановительно-сероводородный. Концентрацию кадмия снижает кальций. Мигрирует в окислительной и восстановительно-глеевой обстановках.

Установлена связь Cd с протеиновой фракцией растений. Он может замещать цинк в растениях, так как у них почти равные значения электроотрицательности (Cd — 1,6, Zn — 1,7).

Токсичность кадмия связана с его сродством к нуклеиновым кислотам. В результате присоединения к ДНК нарушается ее функционирование. Хроническая интоксикация кадмием может нарушить минерализацию костей. Это связано с близостью ионных радиусов кадмия (97 пм) и кальция (99 пм), что приводит к образованию апатита несовершенной структуры и снижению прочности костей. Кадмий, как и цинк, вступает во взаимодействие с сульфгидрильными группами и блокирует их действие.

В организме человека кадмий концентрируется в костях, печени, крови и почках. Дефицит его в организмах не зарегистрирован.

Заболевания, связанные с избытком кадмия: боли в мышцах, деформация скелета, нарушения функции легких, почек, появление разнообразных опухолей, развитие цианоза, отек легких, бронхопневмония, хронические формы кадмимоза (ринит, нефропатия, итаи-итаи, нейротоксический синдром).

Ослабить отравление кадмием могут обильный прием цинка, кальция, фосфатов, витамина D, белковая диета. Токсичная доза — 3–330 мг, летальная — 1,5–9 г.

Растения-концентраторы кадмия: рапс, салат, шпинат, шампиньоны. Больше его отлагается в корнях. В растениях кадмий и цинк являются синергистами и могут взаимозамещаться во многих ферментах. Всасывание цинка при наличии кадмия подавляется.

Основные загрязнители кадмием: цветная металлургия, гальваноцехи, производство красок, люминофоры, литография, пиротехника, текстильная промыш-

ленность, нефтяные воды. Организм курильщиков удерживает повышенное содержание этого элемента. Одна сигарета содержит 1–2 мг кадмия.

Ртуть (Hg) – редкий, сильнотоксичный, жидкий и летучий, тяжелый металл. Среднее содержание Hg в земной коре $0,5 \cdot 10^{-5}$ ($7,2 \cdot 10^{-6}$) %, почве – $1 \cdot 10^{-6}$ % (50 мкг/кг), золе растений – $1 \cdot 10^{-7}$ %, речных водах – 0,07 мкг/дм³, в атмосфере – 20–50 нг/м³, в организме человека – 13 мг. Суточное потребление с пищей – 15 мкг, всасывается 80 %. Период полувыведения 30–120 сут. ПДК соединений по ртути в рабочей зоне – 0,05 мг/м³, в почвах – 2,1 мг/кг (валовое содержание), пищевых продуктах – от 0,005 (молочные) до 0,5 мг/кг (рыбные). Избыточное токсичное содержание в растениях – 1–3 мг/кг сухой массы.

Геохимически ртуть близка к Cd, Zn, Au, Ag, Tl. У ртути высокий потенциал ионизации, легко переходит в самородную форму, растворяет в себе (амальгирование) многие металлы (Au, Ag, Zn, Cd, Bi, Tl, Sn, Pb, Rb, K, Na, Cs, Ca). Она дает растворимые соединения с Cu, Mn, Fe, Zn. Большинство металлов вытесняют ртуть из растворов ее солей.

Ртуть – сильный комплексообразователь, формирует прочные биоконплексы. Органические соединения ртути весьма устойчивы и токсичны, но чувствительны к свету, который разлагает их.

В природе преобладают соединения двухвалентной ртути. Они принадлежат к гипергенным образованиям. Первичными рудами являются киноварь, швартцит. Соли ртути легко растворимы, за исключением сульфидов, труднорастворимы карбонаты и фосфаты.

Поступление ртути из земной коры за счет газов составляет 25–125 тыс. т в год. Известно около 60 минералов ртути. Обогащены Hg щелочные породы.

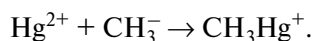
Геохимический барьер ртути сорбционный. Мигрирует в кислых и щелочных водах окислительной геохимической обстановки.

Диспергированный гидроксид ртути(II) в коллоидном состоянии является бактерицидным средством. Антисептическим действием обладает также белый осадок ртути амидохлорид, который получают путем взаимодействия водного раствора аммиака с сулемой (HgCl₂) или каломелью (Hg₂Cl₂).

Повышенное содержание ртути в пищевых продуктах приводит к заболеванию болезнью «минамата». Токсичность ртути связана с агглютинацией (склеиванием, слипанием) эритроцитов, ингибированием ферментов. Хроническая интоксикация ртутью может нарушить минерализацию костей и снизить их прочность.

Ртуть может вызывать нарушение белкового обмена, что приводит к выделению белков плазмы через почки (протеинурия). Ртуть может вступать во взаимодействие с SH-группами белков и подавлять действие ферментов.

При неблагоприятных условиях (анаэробный процесс) неорганические соединения ртути под действием ферментов микроорганизмов превращаются в метилртуть:



Метилртуть, попадая в организм вместе с рыбной продукцией, растворяется в липидах и накапливается в организме, включая мозг. Со временем она вызывает необратимые разрушения в организме и смерть. Очень ядовита сулема, и ее водные растворы при разбавлении 1 : 1000 применяются для дезинфекции. Каломель

плохо растворяется в воде, поэтому менее ядовита. Ее применяют в ветеринарии как слабительное средство. Кадмий усиливает токсичность ртути. Учитывая широкое распространение ртути в быту, препараты с ее содержанием лучше заменять на иные с аналогичным действием. Жидкая ртуть используется в некоторых приборах (термометрах, манометрах для измерения давления, в ртутно-кварцевых лампах для уничтожения микроорганизмов).

В организме человека ртуть концентрируется в волосах, щитовидной железе, гипофизе, мозжечке, почках.

Нейтрализаторы ртути — молоко, яичный белок. Метилированная ртуть связывается концентрированным раствором хлорного железа.

Заболевания, вызванные избытком ртути: болезнь минамата — поражение центральной нервной системы, нарушение зрения, постоянные боли в конечностях, поражение щитовидной железы и др. Токсическая доза ртути: неорганической — 5 мкг/л, метилртути — 0,5 мкг/дм³.

Растения-концентраторы ртути — водные макрофиты (угнетаются при содержании ртути 1 мг/дм³). Известкование почв ускоряет поступление ртути в растения с концентрацией в корнях, в меньшей степени — в семенах. Ртуть используется в фунгицидах для протравливания семян против болезнетворных микроорганизмов.

В природе ртуть вездесуща и многолика, присутствует во всех средах. Переносится в газовой и водной фазах. Накапливается в хранилищах переработанного сырья многих производств, в твердых и жидких бытовых отходах.

7.3. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ IIIБ-ГРУППЫ

В IIIБ-группу входят редкоземельные металлы: скандий, иттрий и лантан. Актиний и актиноиды образуют группу радиоактивных элементов. Кроме того, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды образуют группу *f*-элементов и имеют сходные свойства. Скандий по своим свойствам близок к иттрию. Учитывая эти особенности химических элементов, здесь рассмотрим Sc, Y, La, которые образуют IIIБ-группу. Отдельно описываются лантаноиды и актиноиды *f*-группы элементов.

Химические элементы IIIБ-группы обладают металлическими и основными свойствами. По мере возрастания их порядкового номера усиливаются металлические свойства, повышается плотность и атомная масса. Скандий легче отдает электроны, чем иттрий или лантан, поэтому он химически активнее и более энергично взаимодействует с кислородом и неметаллами. Они обладают сильным сродством к кислороду, за исключением лантана. Применяются в основном для получения специальных сплавов, обладающих специфическими электрическими и магнитными свойствами.

Скандий (Sc) — редкий, рассеянный, общетоксичный металл с постоянной валентностью III. В природе известен один изотоп ⁴⁵Sc (100 %), искусственные изотопы радиоактивны.

Среднее содержание Sc в земной коре — $16 \cdot 10^{-4}$ ($1,7 \cdot 10^{-3}$) %, почве — $7 \cdot 10^{-3}$ %, золе растений — $7 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах — 0,004 мкг/дм³.

По свойствам скандий близок к Zr^{4+} , Y^{3+} , геохимически связан с Ti (Fe). Образует соединения с кислородом, фтором, хлором, серой, карбонатами, с органическими кислотами. Щелочно-карбонатные комплексы растворимы в воде, фосфорные более устойчивы. Минералы скандия в природе редки и встречаются в виде мелких выделений среди минералов железа, алюминия, фосфора, карбонатов, циркония и урана. Скандий изоморфно замещает трансурановые элементы в минералах, а иттрий и иттербий замещают скандий. Металлогенический потенциал скандия не менее 5 млн т.

Обладает типичными свойствами дисперсности, имеет амфотерный характер оксидов. Слаборастворимые карбонаты переносят Sc в разных процессах, он концентрируется и мигрирует совместно с Fe, Ti.

Скандий малоподвижен в большинстве геохимических обстановок, слабо мигрирует с органическими комплексами, частично — в сильноокислой среде.

Суточное потребление скандия с пищей — 0,000 05 мг. Токсичная доза не установлена. Концентрируется в костной ткани и крови. Имеются сведения о содержании скандия в органах человека в пределах $n \cdot 10^{-6}$ %. Установлено повышенное содержание скандия для льна, салата-латука, лишайников, мхов и грибов.

Среди техногенных источников скандия перспективными являются шламы переработки бокситов, отходы и продукты уранового производства, шлаки и зола углей, доменных печей, отходы переработки фосфоритного и цирконового сырья. Медицинская патология и токсикология элемента не изучены.

Иттрий (Y) — главный среди элементов иттриевой группы, рассеянный, редкоземельный, мягкий *d*-металл. Реагирует с водой с выделением водорода. В природе известен один стабильный изотоп ⁸⁹Y (100 %). Радионуклиды распадаются с образованием α - и β -частиц в течение нескольких десятков дней и часов. Среди нуклидов ядерных реакций присутствует ⁹¹Y (период полураспада 58 сут.) — это один из наиболее биологически важных радионуклидов. Кларк Y в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-3}$ ($3,2 \cdot 10^{-3}$) %, почве — $2 \cdot 10^{-3}$ %, золе растений — $1 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах — 0,7 мкг/дм³.

Геохимически иттрий сходен со Sc, La и тяжелыми лантаноидами (Lu, Gd, Tb), меньше с Dy, Ho, Er, Yb. По многим показателям иттрий особенно близок к лантаноидам Nd, Gd, Yb и скандию. Лантаноиды, которые сходны с иттрием, относятся к более тяжелой иттриевой группе (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Гидроксид Y(OH)₃ выпадает в виде аморфного осадка, легко адсорбирует CO₂, образуя устойчивые карбонаты, а со фтором — фториды и оксифториды. Иттрий имеет повышенную склонность к образованию двойных и более сложных комплексных соединений, большинство из которых хорошо растворимы (сульфаты, нитраты, хлориды), оксалаты, фториды и фосфаты — слаборастворимы.

Иттрий имеет химическое сходство и находится в природе совместно с лантаном и лантаноидами. Однако иттрия в породах больше, чем лантаноидов. Этот элемент присутствует во флюорите, гранатах, цирконе. Иттрий в ряде решеток с ниобием, танталом и титаном замещает кальций, и его вхождение с одной избыточной положительной валентностью требует для компенсации вхождения одного одновалентного иона (фтора или OH⁻).

Известно около 40 минералов соединений иттриевой группы (преобладают титанониобиты и танталаты — 20, силикаты — 12). Основным, широко распространенным минералом является аналог монацита — ксенотим (YPO_4). Генетически почти все минералы иттрия и иттриевых лантаноидов связаны с редкометалльными щелочными гранитными пегматитами, из которых добывается иттрий. Ксенотим может накапливаться вместе с монацитом.

Биологическое значение иттрия не изучено, он не относится к необходимым для жизни металлам. В мышечной ткани человека иттрия содержится значительно меньше ($0,02 \cdot 10^{-4} \%$), чем в костной ($0,07 \cdot 10^{-4} \%$), в крови — около $0,0047 \text{ мг/дм}^3$. Суточное потребление с пищей — $0,016 \text{ мг}$. Всасывание его в желудке низкое.

Из радионуклидов сильное остротоксическое действие на организм оказывает ^{90}Y , а канцерогенное — ^{91}Y .

Растения не являются активными поглотителями иттрия. В съедобных растениях он колеблется от 20 до 100 мг/кг золы. Концентраторами иттрия предположительно являются капуста, лещина, голосеменные растения (до 700 мг/кг золы).

Используется в красных люминофорах для экранов цветного телевидения, в рентгеновских фильтрах, сверхпроводниках, сплавах.

Техногеохимия иттрия не изучена. Отмечалась небольшая его концентрация на заводах по производству огнеупоров, кирпича, в минеральных удобрениях, в отходах твердого топлива. В остальных производствах и выбросах содержание иттрия недостаточно изучено, хотя его присутствие отмечается многими исследователями.

Лантан (La) — редкоземельный, средне распространенный, легкий, мягкий металл. На воздухе окисляется, легко воспламеняется. В природе известен ^{139}Ln (99,91 %) и радионуклид ^{138}Ln (0,09 %), который распадается с образованием β -частиц в течение $1 \cdot 10^{11}$ лет.

Кларк лантана в земной коре $32 \cdot 10^{-4}$ ($3 \cdot 10^{-3}$) %, почвах — 50 мг/кг, биосфере — 12 г/т, речных водах — $0,2 \text{ мг/дм}^3$.

У лантана вместе с электронами *f*-уровня в ионизации атома принимают участие электроны *d*-уровня, поэтому некоторые исследователи его включают в *d*-группу как диамагнитный элемент, что характерно для типичных *d*-металлов. По энергетическим, термическим и другим показателям атом лантана близок к Ce, Pz, Sm, а также к атомам Sr и Ba. Наиболее устойчивая валентность III. Химически активный элемент, проявляет свойства основания более сильно, чем Al, Fe, Cr. Гидроксид $\text{La}(\text{OH})_3$ легко адсорбирует CO_2 и образует устойчивые карбонаты и фториды.

Как и иттрий, лантан образует двойные и более сложные комплексные соединения, хорошо растворимые: фториды, фосфаты, сульфаты и др. Из щелочно-карбонатных растворов осаждаются цериевые земли в последовательности La, Ce, Pr, Tm, Yb, Lu.

Лантан является типичным представителем группы лантаноидов, или редкоземельных элементов (РЗЭ), поэтому имеет сходные с ними свойства.

Максимальное содержание лантана или лантана и церия известно для 48 минералов, из них 23 силиката, 11 карбонатов, 8 фосфатов. Их образование протекает в щелочной среде.

Геохимический барьер — кислородный. Мигрирует в большинстве геохимических обстановок, лишь частично в сильноокислой среде.

Лантан незначительно (0,0005 мг/л) всасывается из желудочно-кишечного тракта и накапливается в печени и скелете. Распределение лантаноидов зависит от химической формулы вводимого соединения, его массы, изотопного носителя, рН исходного раствора, возраста. При избыточном их поступлении отмечается снижение коэффициента интеллектуальности у детей.

Распределение лантаноидов и лантана в породах, почвах, растениях и организмах подчиняется главной закономерности: их содержание убывает с возрастанием атомного номера, более широко распространены элементы с четными номерами. Для растений приводятся очень широкие интервалы содержания лантаноидов (0,05–15 000 мг/кг сухой массы). Концентратором лантаноидов можно считать листья пшеницы и дерева гикори.

В почвах содержание лантана колеблется в пределах 3–170 мг/кг. В растворимую форму может переходить до 50 % редких земель, особенно в присутствии органического вещества, углекислого газа и HCO_3^- -комплексов.

Лантан оказывает негативное действие на состояние человека, вызывая раздражение слизистых оболочек, головную боль. Летальная доза для крыс в опытах – 700 (4500) мг/кг, однако эти данные нуждаются в уточнении.

Техногеохимия лантана не изучена. Загрязнение среды возможно при сжигании твердого и ядерного топлива, переработке руд РЗЭ.

Актиний (Ac) – один из самых редких, наиболее сильно радиоактивных и токсичных химических элементов. Первый из трансурановых *d*-металлов, получаемых при нейтронном облучении радиоактивных элементов, а также при спонтанном распаде в природе – $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{228}\text{Ac}$, $^{235}\text{U} \rightarrow ^{227}\text{Ac}$ ($T_{1/2}$ 21,8 года), $^{233}\text{U} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$ ($T_{1/2}$ 10 сут.). Среди таких металлов ^{227}Ac имеет высшую категорию радиационной опасности. Кларк актиния в земной коре $6 \cdot 10^{-14} \%$ ^{227}Ac , биосфере – $1,9 \cdot 10^{-10} \%$.

Актиний является гомологом и электронным аналогом La, начинает ряд актиноидов и соседствует в ряду с Ra и Th. Проявляет валентность III и основные свойства. Образует оксиды, галогениды, сульфиды и др. Большинство соединений нерастворимы в воде.

Концентрируется в печени, скелете, почках, костном мозге, селезенке. Всасывание желудком низкое. Примерно 40 % актиния выводится из организма за 28 сут., остальная часть – за 700 сут. В организме образует комплексы с белками, аминокислотами и др.

В техногенезе актиний использовался как источник нейтронов, а также в качестве радиоисточника тепла в термоэлектрических генераторах во время длительных космических полетов.

7.4. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ IVБ-ГРУППЫ

В IVБ-группу входят металлы Ti, Zr, Hf. Они состоят из нескольких природных изотопов, некоторые радиоактивны с большим периодом полураспада (^{96}Zr – $3 \cdot 10^{17}$ лет, ^{174}Hf – $2 \cdot 10^{15}$ лет).

В природе наиболее распространен титан. Цирконий и гафний относятся к числу редких, а гафний — и к рассеянным элементам.

Суммарная энергия ионизации при переходе от титана к цирконию вниз по группе снижается, что обусловлено уменьшением энергии связи *ns*-электронов с ядром. Лишь титан проявляет высокую химическую активность. Ионные и атомные радиусы увеличиваются от титана к цирконию. У гафния ионный радиус близок к ионному радиусу циркония вследствие эффекта лантаноидного сжатия электронов на шестом энергетическом уровне, поэтому свойства этих двух элементов наиболее близки.

Для элементов этой группы наиболее характерна степень окисления +4 (RO_2 , RH_4). При образовании химических связей атомы элементов активно используют электроны *d*-орбитали. Они образуют комплексные и металлоорганические соединения. Большинство соединений имеют ковалентную связь. По мере увеличения атомного радиуса у этих соединений повышается устойчивость к гидролизу. В ряду $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$ возрастает устойчивость соединений с высшей степенью окисления. Для титана устойчивы оксиды TiO_2 , TiO , Ti_2O_3 и фториды TiF_2 , TiF_3 , TiF_4 , а для циркония и гафния — только диоксиды ZrO_2 , HfO_2 и тетрафториды ZrF_4 и HfF_4 .

Склонность к проявлению низких степеней окисления +2, +3 у титана выше, чем у его тяжелых аналогов. Соединения титана(III) в виде акваионов присутствуют в кислых водных растворах, из которых выделены соответствующие сульфаты и галогениды. Соединений циркония(III) и гафния(III) в водных растворах не существует, так как они легко окисляются водой.

С понижением степени окисления усиливаются основные и восстановительные свойства соответствующих соединений. Для титана типично координационное число 6, реже 4, в соединениях циркония и гафния — часто 7 и 8.

Титан (Ti) — широкораспространенный, амфотерный, общетоксичный металл большой прочности и твердости. Невосприимчив к агрессивным химическим средам, магнитным и электрическим полям.

Среднее содержание титана в земной коре — 0,56 (0,53) %, в основных породах — 0,9, почве — 0,46, золе растений — 0,1 %, речных водах — 3 мкг/дм³, в организме человека — 14 мг. Суточное потребление с пищей — 0,85 мг. Период полувыведения — 320 сут.

С титаном ассоциируются Sc, V, Fe, Al, P, Nb, Y, Si, Zr. Широкораспространенные элементы Si, Al, Fe определяют его геохимическое поведение, а сам титан влияет на геохимию Sc, Zr, Nb, Y. По строению атома титан ближе к железу, а в ионизированном состоянии — к магнию и алюминию.

Валентность титана переменная (II, III, IV), в природе преобладает IV. Типично образование гелей гидроксидов титана. Высшая валентность IV делает его наилучшим компенсатором избытка отрицательных валентностей в породообразующих минералах, что приводит к распространению его в виде примеси во многих минералах.

Титан имеет сходные черты с алюминием. Образует часто ионы Ti^{3+} , более устойчивые при высокой температуре, которые легко превращаются в $[\text{TiO}_4]^{5-}$. Более типичны ионы Ti^{4+} , $[\text{TiO}_4]^{4-}$. Различие в выделяемой этими ионами энер-

гии невелико, поэтому переходы из одного иона в другой совершаются при незначительных изменениях геохимической обстановки. Возможно их совместное нахождение в решетках минералов. Титан накапливается преимущественно с железом и магнием. Основное количество элемента связано с ильменитом, и около 20 % находится в дисперсном состоянии как изоморфная или эндокриптная примесь в силикатах. Осаждается при избытке Ca, Fe, TR. Обилие щелочей приводит к образованию комплексных ионов TiO_4 вместе с ZrO_4 , SiO_4 .

В земной коре встречается только в кислородных соединениях. Минералы устойчивы к выветриванию и образуют значительные концентрации в россыпях. Известно около 70 минералов титана, важнейшие из них – ильменит, рутил, титанит, сфен, лопарит. Геохимический барьер – кислородный. Частично мигрирует в сильноокислой среде. Растворимость соединений титана в почвах ограничена и составляет около $0,03 \text{ мг/дм}^3$.

Для организма человека титан считается инертным металлом. Он концентрируется в коже, селезенке, надпочечниках, легких (с возрастом увеличивается). Титаном богаты сливочное масло, свинина, креветки, кукурузное масло, пшеничная мука, салат-латук, черный перец. При остром лейкозе содержание Ti в крови снижается. Органические производные титана возбуждают центральную нервную систему, дыхание, сердечно-сосудистую систему, стимулируют ферментативную активность крови.

Имеется информация о возможной каталитической функции титана в фиксации азота микроорганизмами, при фотоокислении азота у высших растений, при некоторых процессах фотосинтеза. Титан аккумулируется в листьях растений. Токсичен в дозе 200 мг/кг сухой массы и вызывает хлороз листьев. В морских растениях и животных титана больше, чем в наземных видах.

В промышленной токсикологии установлено общетоксическое воздействие на человека хлоридов и боридов титана. Отмечена сильная токсичность гидрида (TiH_2), который в больших количествах вызывает поражение дыхательных путей и слизистой, а $TiCl_4$ – ожоги. Для воздуха рабочей зоны установлены ПДК – 10 мг/м^3 .

Больше всего титана в природную и рабочую среду дают предприятия черной металлургии, огнеупоров, катализаторов, лакокрасочной, стекольной и текстильной промышленности, ТЭС. Техногенная миграция его в настоящее время интенсивна.

Используется в легких сплавах, остеопротезах.

Цирконий (Zr) – твердый и самый распространенный металл из группы редких элементов, в производственных условиях токсичен. Цирконий устойчив к коррозии, но горит на воздухе. Не реагирует с кислотами (кроме HF) и щелочами.

Среднее содержание циркония в земной коре равно $1,9 \cdot 10^{-2}$ ($1,6 \cdot 10^{-2}$) %, почве – $3 \cdot 10^{-2}$ %, золе растений – $3 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах – $2,6 \text{ мкг/дм}^3$, в организме человека – 1680 мг , по другим источникам – 1 мг (В. В. Иванов, 1997). Суточное потребление с пищей – $0,05\text{--}4,2 \text{ мг}$. Период полувыведения – $450\text{--}1320 \text{ сут}$. ПДК циркония в воздухе рабочей зоны – 6 мг/м^3 , нитрида – 4 мг/м^3 , фторцирконата – 1 мг/м^3 .

В условиях земной коры цирконий имеет валентность IV, III, реже II, химически активен. В некоторых соединениях выступает как анионогенный элемент. Высокое сродство у него с O_2 и F.

Для Zr характерны различные комплексные соединения, из которых более устойчивы $MeZrF_6$ и аквакомплексы $[Me(H_2O)_{n-1}(OH)_m]^{4n-m}$. В качестве комплекссообразователя может выступать ZrO^{2+} , например $Me_2[ZrO(SO_4)_2]$. Повышенная химическая активность циркония при взаимодействии с водой связана со стремлением его атомов присоединить дополнительные электроны. При их недостатке может происходить взаимодействие самих атомов Zr между собой и полимеризация его соединений. В этом случае утрачивается реакционная активность как Zr, так и его соединений.

Цирконий имеет геохимическое сходство с Si и Zn, взаимозаменяемость с Si^{4+} . По большинству физико-химических параметров цирконий близок к гафнию, отчасти к Ti, Fe, Y, Nb, La, Sc. Это типичный четырехвалентный амфотерный элемент, который дает ион Zr^{4+} в кислой среде и $[ZrO_4]^{4-}$ в щелочной. Цирконий накапливается в песках с монацитом и магнетитом (иногда до 50–60 % шлиха). Все месторождения комплексные с Hf, Ti, Fe, Y, P, Sn, Cr.

Известен 61 минеральный вид циркония, из которых 49 — собственные минералы: силикаты — 45, оксиды — 10, карбонаты, фосфаты и сульфаты — по одному. Преобладает циркон ($ZrSiO_4$), бадделлит (ZrO_2).

Геохимические барьеры циркония: сорбционный, кислородный. Элемент слабо подвижный в любой обстановке. Хорошо мигрирует в кислых и щелочных водах большей частью в виде гидроксидфульватных комплексов.

Цирконий считается биологически инертным химическим элементом. Однако И. Смит и др. (1978) отмечали угнетающее действие концентрации его на рост корней, стимулирующий эффект на рост дрожжей и метаболизм других микроорганизмов.

Для растений доступность циркония ограничена из-за слабой растворимости его соединений. Поэтому морские растения удерживают его больше, чем наземные. Уровни содержания циркония в пищевых растениях колеблются от 0,005 до 2,6 мг/кг, много его в бобовых, орехах и изюме.

В организме человека цирконий распределен по органам и тканям более или менее равномерно. Всасывание его из желудочно-кишечного тракта низкое (0,01–0,05 мг). Биологическая функция циркония не установлена. Радионуклид циркония концентрируется в скелете.

Техногеохимия циркония не изучена. В природную среду попадает вместе с отходами титанового, алюминиевого, уранового, ториевого, редкоземельного производства. При ядерных процессах может попадать радиоактивный изотоп ^{96}Zr . В глобальном круговороте антропогенное перераспределение циркония преобладает над природным.

Гафний (Hf) — пластичный, нетоксичный, редкий и рассеянный металл. Не взаимодействует с кислотами (кроме HF) и щелочами. Содержание гафния в земной коре равно $5,3 \cdot 10^{-4}$ ($2,4 \cdot 10^{-4}$) %, почве — 1,8 мг/кг, золе растений — 0,01 мг/кг, речных водах — 0,004 мкг/дм³, в организме человека не установлено из-за ультрамикросодержания.

Гафний по свойствам близок к цирконию, что приводит к их совместной миграции. Встречается совместно с Zr (близок по химизму) в силикатах (0,5–6,5 %), бокситах, железо-марганцевых конкрециях, углях и нефти. Геохимический барьер – сорбционный.

По большинству свойств гафний является геохимическим и кристаллохимическим аналогом циркония, но более устойчив в природной среде, степень окисления +4, редко +3. Гидроксиды плохо растворимы в воде и имеют основные свойства.

Известен только один минерал гафния – гафнон $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{SiO}_4$, содержащий до 70–75 % HfO_2 . Элемент является спутником циркония в его рудах и минералах и может составлять в них 8–13 %. Встречается также в силикатах и других породах. Собственных месторождений не имеет. Мировые запасы гафния около 440 тыс. т. Его использование основано на способности поглощать нейтроны, образовывать сверхсплавы, защитные покрытия, на жаропрочности, механической и коррозионной устойчивости (в ядерных реакторах).

В организме человека гафний накапливается в печени, костях и селезенке. Величина всасывания из желудочно-кишечного тракта низкая ($n \cdot 10^{-4}$). Может вызывать острые профессиональные отравления. ПДК металлического гафния для воздуха рабочей зоны – 0,5 мг/м³, для нитридов и карбидов – 5 мг/м³.

В почвах и растениях распределение гафния почти не изучено. Данные по содержанию его в растениях весьма ограничены (от 0,01 до 0,4 мг/кг влажной массы, в пищевых растениях – 0,6–1,1 мкг/кг влажной массы).

Техногенез гафния не изучен. Содержание его отмечено в пылевых выбросах предприятий химической промышленности, заводов по производству бурового оборудования, в строительных материалах.

7.5. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VB-ГРУППЫ

В VB-группу входят распространенные, но рассеянные в природе химические элементы V, Nb, Ta. Это нечетные элементы, которые образуют неустойчивые изотопы (у ниобия – 1, у ванадия и тантала – по 2). У них близкая энергия подуровней электронов 4*d* и 5*s*, имеют по 5 валентных электронов. По мере увеличения атомного номера электронные оболочки уплотняются.

Вниз по группе увеличивается радиус атома, у тантала он сравним с радиусом ниобия в результате лантаноидного сжатия, поэтому у них наиболее близкие свойства. В природе они встречаются совместно как элементы-спутники, их разделение вызывает большие трудности.

В высшей степени окисления ниобий и тантал сходны с цирконием и гафнием, а в низших – с молибденом и вольфрамом. Для них наиболее устойчивая степень окисления +5. У ванадия степень окисления изменяется от –3 до +5. В его кислородных соединениях наиболее устойчива степень окисления +4 (в кислой среде) и +5 (в нейтральной и щелочной средах). При уменьшении степени окис-

ления элементов и увеличении основных свойств возрастает восстановительная способность элементов этой группы. Окислительные свойства соединений в высшей степени окисления ослабевают при переходе от V к Nb и Ta. В высшей степени окисления в сильноокислых растворах ванадий проявляет окислительные свойства.

Склонность ванадия к комплексообразованию в водных растворах повышается с ростом заряда его катионов: $\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$. Тантал и ниобий образуют сложные оксиды с Fe, Ca, Mn, Ti и редкоземельными элементами в составе щелочных пород.

В ряду элементов $\text{V} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ta}$ ослабляется химическая активность, но повышается твердость и устойчивость соединений. В этом ряду возрастает степень ионной связи. В живых организмах ванадий выполняет биологическую функцию, роль Nb и Ta не изучена. Ионы Nb^{2+} и Ta^{2+} образуют устойчивые кластеры.

Ванадий (V) относится к распространенным, токсичным, жизненно необходимым, мягким металлам. Содержание ванадия в земной коре $160 \cdot 10^{-4}$ ($1,2 \cdot 10^{-3}$) %, почве $1-10^{-2}$ %, золе растений — $6,1 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах — 0,9 мкг/дм³, в организме человека — 10–29 мг. Суточное потребление с пищей достигает 2 мкг, с водой 8–12 мкг. Период полувыведения — 300 сут., для костной ткани — 10 000 сут.

Строение атома сходно со строением атомов железа и титана. У него высокая способность к комплексообразованию. Низковалентные катионы ванадия неустойчивы, и их соединения проявляют амфотерные свойства. Органические соединения ванадия легко окисляются и гидролизуются.

В геохимии известны две валентности ванадия, ионы имеют вид V^{3+} , $[\text{VO}_4]^{3-}$, V^{5+} , $[\text{VS}]^{3-}$. Ионы с положительным зарядом +3 рассеяны без образования собственных минералов и замещают Fe^{3+} , Al^{3+} . В глубинной зоне наибольшей устойчивостью обладают ионы V^{3+} , в гипергенной — V^{5+} . Ионы $[\text{VO}_4]^{3-}$ в соединении с Ca, Pb, Cu образуют многочисленные минералы.

В зоне гипергенеза при окислении ванадий переходит в подвижную форму $[\text{VO}_4]^{3-}$. Фиксация его в виде менее растворимых соединений определяется образованием двойных комплексов $[\text{VO}_4] + [\text{UO}_4]$ или нейтрализацией ванадиевой кислоты металлами повышенной поляризации — Pb, Cu, Ni, Zn.

В гидротермальных условиях встречаются минералы V(III), V(IV) и V(V). Ванадий образует комплексные соединения с галогенами и переносится гидротермальными растворами. Водами переносится в виде взвесей и истинных растворов (VCl_3 , VCl_4 , VOCl , VOCl_3). Адсорбируется гидроксидами железа, алюминия и органическим веществом. Обогащенные растворы образуют ванадаты — соли ортованадиевой кислоты (H_3VO_4). Известно 90 минералов, из них 40 ванадатов. Основные из них — патронит (VS_4), ванадинит $[\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}]$. Получают попутно из руд других металлов и венесуэльской нефти. Геохимические барьеры: восстановительный сероводородный, щелочной, сорбционный. Мигрирует в окислительной обстановке.

В организме человека ванадий содержится в цельной крови — 2–50 мкг/100 мл (в эритроцитах больше, чем в плазме); много в костях и зубах (дентине), жировой ткани, в легких — 0,6 мг/кг; печени и почках — 0,03 мг/кг.

Ванадий аккумулируется в костях, зубах, жировой ткани, почках, печени, легких. В костях осаждает соли кальция и увеличивает устойчивость зубов к кариесу.

су. Ванадий – эффективный катализатор окислительно-восстановительных биохимических реакций, является антагонистом Fe и Co. Стимулирует утилизацию глюкозы, повышая активность инсулина. Активирует синтез ДНК и РНК. Токсичность ванадия возрастает в 3–5 раз с увеличением валентности.

Заболевания, вызванные недостатком ванадия: снижается плодовитость, повышается смертность новорожденных, задерживается рост и возникают аномалии скелета. Наблюдается гиперхолестеринемия, задержка Na и воды вплоть до отеков (особенно на фоне недостаточности кровообращения); тяжелее протекает сахарный диабет.

Заболевания, вызванные избытком ванадия: маниакально-депрессивный психоз; повышенное артериальное давление; бронхиальная астма, экзема. Коррекция избытка базируется либо введением антагонистов Li, Fe и Co, либо путем восстановления ванадатов в ванадил (глутатионом или аскорбиновой кислотой до 3 г в сут.). Токсичная доза ванадия 0,25 мг, летальная 2–4 мг.

Растения-концентраторы: морские водоросли (фотосинтез), азотобактерии, растительные масла, грибы, петрушка, соя, укроп, бобовые, печень, морепродукты, асцидии, черная плесень. Стимулирует фиксацию азота и рост ряда азотобактерий, участвует в окислительно-восстановительном катализе, метаболизме железа, незаменим для водорослей и может заменять в биоструктурах молибден. Пятивалентный ванадий является ингибитором некоторых ферментов, токсичная его доза для растений 5–10 мг/кг. Хлороз у растений может наступить при содержании ванадия более 2 мг/кг сухой массы.

Техногенное загрязнение ванадием природной среды происходит производствами: цветной и черной металлургии, цементным, фосфатных удобрений, при сжигании мазута, нефти и угля, бытовых отходов.

Ниобий (Nb) – токсичный, мягкий, редкий металл. Среднее содержание ниобия в земной коре $20 \cdot 10^{-4}$ ($2,1 \cdot 10^{-3}$) %, наибольшее содержание – в щелочных породах – $12,2 \cdot 10^{-3}$ %, почве – 3–300 мг/кг, золе растений – $5 \cdot 10^{-5}$ %, речных водах – 0,01 мкг/дм³. В организме человека содержится 0,02–0,6 мг ниобия. Суточное потребление с пищей – 0,000 62 мг. Период полувыведения – 6–200 сут.

По соотношению ионной плотности и среднего содержания сходен с Ta⁵⁺, Sn⁴⁺, W⁶⁺, Mo⁶⁺, U⁶⁺, As⁵⁺, Th⁴⁺. По электромагнитным свойствам атома сходен с Rb, по энергетическим и термическим свойствам – с окружающими d-металлами (Ti, Mo, Cr, Zr). Наиболее устойчивое в природе пятивалентное состояние ниобия – амфотерный элемент.

Титан удерживает ниобий, поэтому его концентрация связана с титановыми минералами. В минералах, богатых ниобием, содержится олово и вольфрам. Слабая кислота ниобия легко образует двойные и тройные комплексы с другими сложными анионами: [SiO₄], [TiO₄], [ZrO₄], [SnO₄]. Известны ионы ниобия Nb⁵⁺, [NbO₃][–]. Склонен к комплексообразованию с органическим веществом. В глобальном распределении ниобия отсутствует контрастность. Образует 72 минерала, преобладают оксиды, гидроксиды, танталониобаты, силикаты.

Ниобий ассоциирует в минералах с Ti, Ta, Fe, Mn, Zr. С танталом наблюдается непрерывный изоморфизм, что объясняется высокими потенциалами ионизации этих элементов. Они близки по ионному радиусу и имеют общую шестерную

координацию с Ti и Sn. Ниобий концентрируется в щелочных породах. В качестве важнейших промышленных источников выступают гидротермально-метасоматические образования. Ниобиевое сырье – лопаритовые руды агапайтовых нефелиновых сиенитов. Практическое значение имеют пирохлор – $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ (Nb_2O_5 – 40,0–71,5 %), колумбит – $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{F}$ (Nb_2O_5 – 40,0–76,6 %) и лопарит – $\text{NaCe}(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ (Nb_2O_5 – 8,04–12,8 %).

Геохимические барьеры ниобия: кислородный, механический, сорбционный. Частично мигрирует в щелочной среде.

В организме человека всасывается слабо из-за низкой растворимости. Накапливается в крови, мышцах, скелете, печени, почках. Угнетает деятельность ферментов при содержании 830 мг/кг NbCl_5 . Токсичная доза ниобия – 2 г.

В организме животных слабо всасывается из желудочно-кишечного тракта, долго задерживается в крови, накапливается в мышцах и скелете.

Растениями ниобий захватывается слабо. Содержание его в пищевых продуктах разнообразное и низкое (~ 1 мг/кг сырой массы).

Известна токсичность ниобия и его соединений в промышленности. Отмечена его концентрация в отходах горнообогатительных производств, в строительной индустрии кирпича и огнеупоров, в металлургической, химической, ядерной и других отраслях промышленности. Биологическое действие на организмы изучено слабо.

ПДК воздуха рабочей зоны NbB_2 – 4 мг/м³, NbN – 10 мг/м³ (4-й класс опасности), для вод хозяйственного и бытового назначения NbN – 0,01 мг/л (2-й класс).

Тантал (Ta) – редкий, мягкий, токсичный металл. Содержание тантала в земной коре равно $2 \cdot 10^{-4}$ ($2,2 \cdot 10^{-4}$) %, в почве – 2 мг/кг, золе растений – 1 мкг/кг сырого вещества.

Геохимически наиболее сходен тантал с ниобием, может ассоциироваться с химическими элементами его окружения в таблице Периодической системы. По соотношению ионной плотности к кларку (среднему содержанию) тантал сходен с Sn^{4+} , As^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} . По энергетическим свойствам атома близок к Nb, Mo, отчасти к Sb, Bi. Наиболее устойчивая валентность элемента V. Характерна склонность к комплексообразованию, устойчивы сложные комплексы с фтором и органическими аддендами. Известно 55 минералов тантала, преобладают оксиды (40) и танталониобаты (26).

Тантал образует комплексы с анионами кремния, титана, циркония, олова. Для нейтрализации танталовой кислоты используются ионы кальция, иттрия и ряда редких земель.

В земной коре тантал, как и ниобий, относится к редким элементам. В минералах, богатых танталом, возможно повышенное содержание урана. Элемент образует слабую амфотерную кислоту. Тантал представлен ионами Ta^{5+} , $[\text{TaO}_3]^-$.

Получают Ta как побочный продукт при извлечении олова. Важнейшим источником Ta могут быть гранитные пегматиты, щелочные породы. Геохимические барьеры тантала: сорбционный, восстановительный сероводородный. Частично мигрирует в щелочной среде.

Суточное потребление тантала с пищей — 0,001 мг. Токсичная доза — 300 мг. Высока токсичность TaF_5 , который растворим в воде. Аккумулируется в печени, костях, почках. Ведет себя как коллоид. Характерна высокая биологическая совместимость, что используется хирургами при протезировании. Содержание тантала в растениях изучено недостаточно. Оно может превышать 1 мкг/кг сырой массы.

Техногенез тантала не изучен.

7.6. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VIB-ГРУППЫ

В состав VIB-группы входят переходные металлы Cr, Mo, W. В природе они встречаются в небольшом количестве, местами образуя повышенные концентрации. Благодаря полезным физическим и химическим свойствам металлы этой группы широко применяются не только в промышленности, но и медицинской практике, в приборах и инструментах (для хирургии, стоматологии, рентгеновских трубок). Молибден и хром выполняют определенные функции в живых организмах.

Сумма валентных электронов хрома, молибдена и вольфрама равна шести, что и определяет их положение в VIB-группе. У хрома и молибдена последний электронный слой занимают 13 электронов, у вольфрама — 12. Как и у большинства *d*-элементов, этот слой неустойчив. Поэтому валентность этой группы элементов непостоянна, что характеризует набор степеней окисления от +2 до +6. С увеличением порядкового номера в VIB-группе увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления. Самым сильным окислителем является Cr^{6+} . Соседний Mo^{6+} окислительные свойства проявляет слабее. Молибденат-ион MoO_4^{2-} восстанавливается лишь до Mo_6O_{17} (молибденовая синь), где часть атомов молибдена имеет степень окисления +5. Эта реакция используется в аналитической химии для фотометрических определений. В природных условиях более устойчив шестивалентный вольфрам, что определяет его способность к сильной поляризации и образованию комплексного отрицательного иона (W^{6-}). Устойчивые анионные комплексы также образует W^{6+} .

В низших валентных состояниях более сильные восстановительные свойства также проявляет хром (Cr^{2+}). У ионов Mo^{2+} и W^{2+} увеличение энергии ионизации приводит к уменьшению восстановительных и металлических свойств.

Комплексные соединения химических элементов VIB-группы чаще имеют координационное число 6. Они имеют склонность к полимеризации (конденсации) кислородных форм, усиливая ее от хрома к вольфраму.

Хром (Cr). Большинство соединений хрома имеют яркую окраску разных цветов. Соединения трехвалентного хрома химически инертны. В природе хром находится в трехвалентном (шпинель, или магнохромит $MgCrO_4$) и шестивалентном (крокоит $PbCrO_4$) состоянии. Образует оксиды основного, амфотерного и кислотного состояний.

Содержание хрома в земной коре составляет 0,01 ($9,3 \cdot 10^{-3}$) %, почве — $2 \cdot 10^{-2}$ %, золе растений — $2,5 \cdot 10^{-2}$ %, речных водах — 1 мкг/дм³, в организме

человека — 6,6 мг. Суточное потребление с пищей 50–200 мкг при норме 90 мкг. Период полувыведения до 222 сут.

Соли двухвалентного хрома являются энергичными восстановителями. Оксид двухвалентного хрома (CrO) образует кристаллы красного или красно-коричневого цвета, нерастворимые в воде. Катион Cr^{2+} бесцветный, его безводные соли белого, а водные — синего цвета.

Гидроксид трехвалентного хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами. Легко переходит в коллоидное состояние. При растворении в кислотах и щелочах образует аква- или гидроксокомплексы. Соединения проявляют восстановительные свойства.

Соединения шестивалентного хрома в форме оксида CrO_3 соответствуют хромовым кислотам, их соли хорошо растворимы в воде. Кислоты являются сильно-токсичными растворами желтого, оранжевого и красного цветов, обладают окислительными свойствами. Чем выше концентрация оксида хрома, тем краснее раствор. Оксид хрома образует полихромные кислоты: H_3CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$.

Известно 25 минералов хрома, промышленными из них являются хромшпинелиды. Задерживают миграцию хрома щелочной и сорбционный барьеры. Мигрирует в кислой среде и окислительных условиях.

Все исследователи отмечают участие хрома в биологических процессах. Считается, что хром стимулирует рост сельскохозяйственных растений.

В организме человека хром накапливается в костях, хрящах и гипофизе (4,8 мг), меньше в мягких тканях (1,8 мг), плазме и эритроцитах (по 0,1 мг). С возрастом его содержание снижается, но увеличивается концентрация в легких. Степень всасывания Cr^{3+} в организме в 9 раз ниже, чем Cr^{6+} . В составе ферментов хром регулирует синтез жиров и обмен углеводов, поддерживает нормальный уровень глюкозы в крови, регулирует деятельность сердечной мышцы, функционирование кровеносных сосудов. Оптимизирует работу инсулина, предупреждает диабет, снижает артериальное давление, участвует в обмене нуклеиновых кислот. Образует в организме коллоидные растворы. Хром выводит токсины, соли тяжелых металлов и радионуклиды из организма, снижает уровень холестерина.

Заболевания, вызванные недостатком хрома: нарушение обмена глюкозы, липидов и белка; усугубление или провокация сахарного диабета с разнообразными метаболическими нарушениями; атеросклероз; задержка роста; помутнение роговицы; сокращение продолжительности жизни. Дефицит Cr в организме отмечается при дозе меньше 20 мкг в сут.

Заболевания и синдромы, вызванные избытком хрома: снижение толерантности к глюкозе, ослабление метаболизма углеводов, повышение инсулина в крови, холестерина и триглицеридов в сыворотке крови, увеличение атеросклеротических бляшек в аорте, периферические невропатии, нарушение деятельности нервной системы, снижение оплодотворяющей способности; ринит; бронхит; пневмосклероз; гастрит; язвы на коже. Отмечалось воздействие хрома на структуру ДНК и канцерогенез. Токсическая доза составляет 200 мг, летальная — 3 г. Антагонисты хрома — сахар, газированные напитки, конфеты, кальций.

Растения-концентраторы хрома: кукуруза (0,23 мг/кг), картофель (0,13), свекла и морковь (0,11), томаты (0,04 мг/кг). Еще больше его в рыбных (0,55 мг/кг) и субпродуктах (почки и сердце 0,3 мг/кг). Гигиеническая норма в растениях — 0,2 мг/кг.

Самая высокая концентрация хрома установлена в пыли производственных предприятий цветной металлургии, металлообработки, керамики и гальваники, при сжигании бытового мусора, в сточных водах гальванического производства, в шламах отстойников, газовых выбросах ТЭС. В глобальном перераспределении хрома антропогенный фактор преобладает над природным. В геологическом времени концентрация хрома в породах снижается.

Молибден (Мо) — мягкий, токсичный и жизненно необходимый металл. Среднее содержание молибдена в земной коре — $1,5 \cdot 10^{-4}$ ($1,2 \cdot 10^{-4}$) %, почве — $1,2 - 2 \cdot 10^{-4}$ % (0,1–40 мкг/кг), золе растений — $2 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах — 1 мкг/дм³, в организме человека — 9,5 мг, в крови — 1,5 мкг/100 мл. Суточное потребление с пищей — 75–300 мкг. Период полувыведения — 28–30 сут.

Молибден характеризуется активной поляризацией, пониженной твердостью соединений, образованием устойчивых соединений с серой, летучестью галоидных соединений, изменчивой валентностью и способностью к легкому образованию комплексов. Рений, как энергетически более сильный ион, чем молибден, вовлекается в его решетку и накапливается в молибдените. При недостатке свободного кислорода валентность молибдена в соединениях равна IV, преобладает валентность VI. Ионы типа $[\text{MoO}_4]^{2-}$ подвижны. Кислая реакция приводит к выпадению молибдена, щелочная — к его миграции.

С четырехвалентным ионом молибдена связано основное образование минералов молибденита. Сильнокислая среда приводит к растворению этих соединений, щелочная — к осаждению. Антагонист молибдена — медь.

По свойствам близки к молибдену W, Re, Mn. Сильный комплексообразователь, изоморфен с вольфрамом, большое родство с серой. Легкоподвижный ион Mo^{6+} активно осаждается органикой, CaCO_3 , металлами Mn^{2+} , Cu^{2+} , гидроксидами железа, алюминия, марганца. Слабые окислительные свойства проявляет Mo^{6+} . У ионов Mo^{2+} увеличение энергии ионизации приводит к уменьшению восстановительных и металлических свойств.

У оксидов Мо высокая степень полимеризации. В биохимических процессах он участвует в степенях окисления +5 и +6, устойчивы оксокомплексы $[\text{MoO}(\text{оксалат})(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2]^{2-}$ или $[\text{MoO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$.

Кроме кислородных комплексов молибден образует соединения с галогенами, тиоцианатом (NCS^-) и цианидом (CN^-).

Известно 24 минеральных вида молибдена, из них 13 молибденатов, 5 сульфидов. Преобладает молибденат (MoS_2), реже молибдошеелит $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$ и др. Геохимический барьер молибдена испарительный, карбонатный, сорбционный, сероводородно-глеевый. Он подвижен в окислительной обстановке.

В организме человека молибден концентрируется в печени, почках, надпочечниках. Он регулирует обмен мочевой кислоты. Фермент альдегидоксидаза, в который входит молибден, участвует в окислении альдегидов.

Заболевания, вызванные избытком молибдена: нарушение обмена P–Ca, деформация костей (остеопороз), подагра (образуется избыток мочевой кислоты при

распаде пуринов), мышечная атония, артериальная гипотония, угнетение функции костного мозга. Метионин, цистеин, тиосульфат могут связывать молибден. Токсичная доза — 5 мг.

Дефицит молибдена снижает активность фермента ксантиноксидазы в тканях, приводит к образованию ксантиновых камней в почках, развитию подагры, рака, тахикардии, импотенции.

Молибден является важнейшим микроэлементом растений, так как ферменты с его участием обеспечивают фиксацию N в клубеньках бобовых, превращая его в аммиак или азотсодержащие продукты.

Растения-концентраторы молибдена: бобовые (350 мг/кг сырой массы). Концентрируется в корнях больше, чем в наземной массе. Естественные источники: печень, почки, фасоль, горох, листовые овощи. Избыточное содержание молибдена в пище нарушает метаболизм Ca^{2+} и PO_4^{3-} , вызывая снижение прочности костей — остеопорозы. Фосфорно-молибденовый комплекс в соединении с кальцием образует нерастворимые кристаллы, которые могут инициировать отложение солей мочевой кислоты и деформировать суставы (подагра).

Критический недостаток в почвах составляет менее 1,5 мг/кг, избыток в растениях — более 4 мг/кг. Антагонист молибдена — медь.

Молибден участвует в промышленном цикле многих предприятий, поэтому возможен его избыток в сточных водах, атмосферном воздухе при сжигании твердого топлива, в промышленных и бытовых отходах. Его используют в сельском хозяйстве в качестве микроудобрения, чаще под бобовые культуры.

Вольфрам (W) — тугоплавкий, токсичный металл. Устойчив к кислороду, кислотам и щелочам. Содержание вольфрама в земной коре $1,0 \cdot 10^{-4}$ ($1,4 \cdot 10^{-4}$) %, почве — 1,5 мг/кг, золе растений — $7 \cdot 10^{-2}$ %, речных водах — 0,03 мкг/дм³, в костной ткани $0,25 \cdot 10^{-7}$ %, в крови — 0,001 мг/дм³. Суточное потребление с пищей — 0,015 мг. Период полувыведения — до 4 сут., из костей — до 1100 сут. ПДК вольфрама для водоемов — 0,05 мг/дм³.

В природных условиях шестивалентный вольфрам более устойчив, чем четырехвалентный, что определяет способность к сильной поляризации и образованию комплексного отрицательного иона. Вольфрам образует летучие соединения, что позволяет ему ассоциироваться с легкоподвижными литием, висмутом, мышьяком. Формируются оксиды, гидраты, соли с Fe, Mn, Pb, Ca, Cu. Минеральных видов 28, преобладают вольфрамиты (18). Вольфрам встречается в месторождениях различного генезиса. Практическое значение имеют вольфрамит [(Fe,Mn)WO₄], шеелит CaWO₄. Геохимический барьер кислородный, слабо мигрирует в щелочной среде.

Шестивалентный вольфрам образует устойчивые анионные комплексы WO_4^{2-} — ванадаты, среди которых наиболее растворимы соединения с щелочноземельными элементами (Mg, Ca, Sr, Ba).

У ванадия(+2) увеличивается энергия ионизации, что приводит к уменьшению восстановительных и металлических свойств.

Вольфрам более растворим со щелочноземельными элементами (Ca, Mg, Ba, Sr). Устойчивые анионные комплексы образует W^{6+} .

Повышенные концентрации отмечаются в континентальных отложениях – каменных углях, рапе соляных озер, морских, терригенных, иногда карбонатных отложениях, обогащенных Fe, Mn, С.

Биологическая функция в организме изучена недостаточно. Вольфрам накапливается в костях и почках, выводится с мочой. В желудочно-кишечном тракте легко адсорбируется анионная форма, не абсорбируются катионная и металлическая формы вольфрама. В норме вольфрам положительно влияет на активность ферментов. Высокие дозы блокируют активность Мо, снижают активность ферментов дыхания и роста.

В растениях токсичен при превышении нормы в 18 раз. Наиболее высокое содержание вольфрама установлено у сосны сибирской. Разработан показатель превышения концентрации вольфрама в кормовых растениях (мг/кг сырого вещества): экологическое бедствие – более 50, чрезвычайная ситуация – 10–50, удовлетворительное состояние – 1,5–2,0.

Используется в сплавах, нитях накаливания, для изготовления режущих инструментов, накапливается на предприятиях с получением разных металлов и их обработки, поэтому на этих предприятиях вольфрам может содержаться в отходах и пыли воздуха рабочего места.

7.7. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VIIIБ-ГРУППЫ

В VIIIБ-группу входят распространенный в природе марганец (Mn), отсутствующий в природе радиоактивный технеций (Tc) и рассеянный, редкий рений (Re). Для марганца характерны степени окисления +2, +3, +4, +6, +7, для рения и технеция – +4, +7. Как и другие *d*-элементы, соединения низших валентностей этой группы проявляют восстановительные свойства. В высших степенях окисления химические элементы Mn, Tc и Re находятся в анионной форме, проявляя окислительные и кислотные свойства: MnO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- .

В промежуточной степени окисления амфотерность наблюдается у марганца(IV). Происходит уменьшение устойчивости элементов с увеличением порядкового номера, что приводит к ослаблению дифференциации кислотно-основных признаков в промежуточных степенях окисления. Отсюда у марганца отчетливо прослеживается закономерность изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств. Реакционная способность химических элементов уменьшается от марганца к рению.

Марганец (Mn) – твердый, хрупкий, серебристый металл. Содержание марганца в земной коре составляет $9,5 \cdot 10^{-2} \%$, в почве – $8,5 \cdot 10^{-2} \%$, речных водах – 7 мг/дм³, организме человека – 12 мг. Суточное потребление с пищей – 3–5 мг. Период полувыведения – 22 сут.

Марганец входит в группу железа, легко меняет валентность.

В щелочной среде Mn^{2+} окисляется до MnO_4^{2-} , а в кислой – до MnO_4^- . В биологических процессах он не меняет степени окисления.

Оксид марганца(IV) MnO_2 в природе устойчив и встречается в четырех модификациях, которые имеют амфотерный характер и обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

Соединения марганца(VI) неустойчивы, в растворах могут превращаться в соединения двух-, четырех- и семивалентного марганца. Известно более 150 минералов марганца (оксиды, сульфаты, сульфиды, силикаты и др.). Основные руды: пиролюзит MnO_3 , браунит Mn_6SiO_2 , гаусманит Mn_2O_4 , псиломелан, родохрозит MnCO_3 , манганосидерит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{CO}_2$ и др.

Геохимические барьеры марганца: кислородный, щелочной, восстановительный сероводородный, термодинамический. Марганец подвижен, в восстановительно-глеевой обстановке — слабоподвижен.

Производные марганца(VII) представлены оксидом высшей валентности Mn_2O_7 и его гидратной формой — кислотой HMnO_4 . Соли этой кислоты (перманганаты) обуславливают фиолетовую окраску растворов. Они сильные окислители, поэтому используются для дезинфекции. Вследствие высокой окислительной способности кислородных соединений марганца в высших степенях окисления в организме не существует. Они являются ядами и нейтрализуются 3 % водным раствором H_2O_2 , подкисленным уксусной кислотой.

Геохимически марганец тесно связан с железом. Химически весьма активен, является регулятором природных окислительно-восстановительных реакций. Характеризуется более высокой подвижностью ионов в водных растворах по сравнению с железом. Марганец — металл повышенной токсичности, поэтому его избыточные дозы в продуктах питания приносят больше вреда, чем пользы. Антагонисты марганца — железо, углеводы.

В организме человека марганец образует металлокомплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, АТФ, АДФ, некоторыми аминокислотами. Среди них известны и хорошо изучены аргиназа, холинэстераза, фосфоглюкомутаза и др. Ионы Mn^{2+} и Mg^{2+} активизируют ферменты нуклеазы, которые катализируют гидролиз нуклеиновых кислот ДНК и РНК.

Марганец может входить в состав неорганических соединений организма, например: марганецмагнийпирофосфат MnMgP_2O_7 . Кристаллы этой соли отлагаются на внутренней поверхности мембраны везикул. Близкие значения атомных радиусов марганца (128 пм) и железа (126 пм) позволяют марганцу замещать железо в порфириновом комплексе эритроцитов. Он может замещать цинк (атомный радиус 127 пм) в цинковозависимых ферментах, изменяя их каталитические свойства. Ряд элементов абсорбируется марганцевыми оксидами: P, K, Na, Mg, Ca, Fe, Al, C, Ba, Ni, Co, Cu, Li.

Аккумулируется марганец в печени, поджелудочной железе, гипофизе, почках. Стимулирует синтез холестерина и жирных кислот. Усиливает накопление фосфора в костях. Марганец необходим для образования тироксина, усвоения пищи, для работы центральной нервной системы, улучшения мышечных рефлексов и памяти. Из продуктов питания марганца всасывается около 3 %. Среднее содержание его в поверхностных водах низкое, а в подземных может достигать 2000 мг/дм³.

Заболевания, вызванные недостатком марганца: атаксия, поражение ЦНС и расстройство координации движений, анемия, ухудшение усвоения глюкозы. Дефицит выявляется при поступлении марганца в организм менее 1 мг в сут.

Заболевания, вызванные его избытком — рахит, боли в мышцах, неврологические синдромы, присущие болезни Паркинсона. Замедляется всасывание Mn при избытке Ca и P. Токсичная доза — 1 г/кг массы, 40 мг в сут.

Растения-концентраторы марганца — чай, черника, овощи, картофель, помидоры, тростник, камыш, овес, бобовые, орехи, береза, дуб, багульник, лапчатка, эвкалипт. Экологическое бедствие наступает при концентрации его в кормах более 50 мг/кг, удовлетворительные условия — содержание 1,5–2,0 мг/кг. При недостатке марганца снижается фотосинтез, так как он способствует утилизации углекислого газа растениями, участвует в восстановлении нитратов, ассимиляции азота растениями и в других биохимических процессах.

В техногенных условиях превышение марганца отмечено в воздухе, водах и отходах марганцевых горно-обогатительных фабрик.

Технеций (Tc) — радиоактивный, сильнотоксичный металл. За геологическую историю Земли элемент распался, поэтому его называют «вымершим динозавром». Образуется искусственным путем при распаде ядерного топлива, облучении молибдена, рутения и ниобия, в природных условиях — при распаде атомов урана. При полном распаде 1 г урана-235 образуется 27 мг ^{99}Tc .

Распространены изотопы: ^{99}Tc (период полураспада $2,13 \cdot 10^5$ лет), ^{98}Tc (период полураспада $4,2 \cdot 10^6$ лет), ^{97}Tc (период полураспада $2,6 \cdot 10^6$ лет), ^{96}Tc (период полураспада 4,2 сут). Тяжелые изотопы претерпевают β -распад, почти все изотопы при распаде дают γ -излучение.

Технеций химически сходен с Mn и Re, он весьма стойкий. Образует оксиды (TcO_2 , TcO_3 , Tc_2O_7), галогениды, сульфиды, различные карбонильные, комплексные металлоорганические соединения и соли технециевой кислоты (MTcO_4 — пертехнетаты). Получены многоатомные кластеры технеция. Металл может проявлять степень окисления от -1 до $+7$.

Среднее возможное содержание Tc в земной коре — около $1 \cdot 10^{-7} \%$. В биологических объектах не обнаруживается.

Производство и использование технеция требует особой защиты. Уникальна его способность давать самые эффективные ингибиторы коррозии железа, однако они дороги и радиоактивны. В эксперименте после введения в организм крысы Tc полностью всасывается и почти полностью выводится с мочой и калом в течение суток. Накапливается в щитовидной железе, желудочно-кишечном тракте и печени.

Технеций-90 (период полувыведения 215 лет) установлен в выбросах всех АЭС. О его поражающем действии информация отсутствует. Может тысячекратно накапливаться в морских червях, ракообразных и водорослях.

Рений (Re) — редкий, рассеянный, токсичный металл. Устойчив к окислению. Содержание рения в земной коре — $4 \cdot 10^{-8}$ ($8 \cdot 10^{-8}$) %.

По атомному строению рений наиболее сходен со своими соседями по Периодической системе (Tc, W, Mo, Mn). В атомарном состоянии проявляет сродство

к O, H, S, F, Cl. В кислородсодержащих системах и щелочной среде легко растворяется в форме Re_2O_7 .

Химически рений является неустойчивым амфотерным катионом. Многие соединения рения легко растворимы в воде и образуют газовую фазу (оксиды, галогениды, карбонилы и др.). Наиболее устойчивы в природе халькогениды рения, а двусернистый рений по физическим свойствам аналогичен MoS_2 , WS_2 .

Валентность рения в геохимии – IV (в сернистых соединениях), частично VII (в кислородных соединениях). Величина четырехвалентных ионов сближает рений с Mo, Ti, W и Os. Самостоятельных минералов не образует. Соединения характеризуются большой летучестью.

Многие соединения рения растворимы в воде, мигрируют и образуют газовую фазу. Устойчивы халькогениды рения. Основные и средние породы содержат 0,3–10,0 мг/т Re, гранитоиды – 0,2–6,0, осадочные – 0,2–5,0 мг/т. Извлекается как побочный продукт очистки газов при выплавке молибдена. Геохимический барьер – сорбционный.

Период полувыведения рения – 22 сут. В организме человека и животных накапливается в щитовидной железе. Растения-концентраторы – лебедовые. Биологическая роль не установлена. Содержание элемента в почвах, водах и биосредах незначительно, не оказывает отрицательного влияния на живые организмы. Большинство исследователей приводят среднее содержание рения в растениях – 0,001 г/т сухой массы. Элемент концентрируется в зеленых частях растений иногда в большем количестве, чем содержится в почве. Это, видимо, связано с высокой растворимостью его соединений. Рений может замещать молибден в биологических процессах и вызывать нежелательные эффекты.

Токсикологические особенности рения изучены мало. К сильнотоксичным его соединениям относятся фториды рения, которые в очень малых дозах вызывают флюороз. ПДК воздуха рабочей зоны для рения равна 4 мг/м³.

Техногенное распространение Re весьма широко, но изучено слабо. Он накапливается в водах горных выработок по добыче меди, цинка, свинца, молибдена, а при переработке – в воздухе рабочей зоны. Летучесть кислородных соединений Re является определяющим фактором, способствующим отделению его от других металлов.

ПДК рения в воздухе рабочей зоны составляет 4 мг/м³.

7.8. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VIIIБ-ГРУППЫ

К химическим элементам VIIIБ-группы относятся металлы семейства железа (Fe, Co, Ni) и платины (Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

У химических элементов группы железа близки размеры орбитальных радиусов: Fe – 123 пм, Co – 118 пм, Ni – 114 пм. Это объясняется тем, что *ns*-электроны частично экранируются (*n*–1)*d*-электронами. Увеличение заряда ядра на единицу не вызывает соответствующего роста экранирования.

Рост электроотрицательности в ряду $\text{Fe} (1,83) \rightarrow \text{Co} (1,88) \rightarrow \text{Ni} (1,91)$ показывает, что от железа к никелю должно происходить уменьшение основных и восстановительных свойств.

Химические элементы семейства железа проявляют в соединениях со степенью окисления +2, +3. Соединения элементов со степенью окисления +2 малоустойчивы и активно мигрируют в воде, а степенью окисления +3 устойчивы и осаждаются. Восстановительные свойства уменьшаются в ряду $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$. У солей Ni^{2+} восстановительные свойства практически отсутствуют.

Железо (Fe). Среднее содержание железа в земной коре 4,1 (5,33) %, почве – 3,8 %, золе растений – 1,0 %, речных водах – 67 мкг/дм³ (норма не более 300 мкг/дм³), в организме человека – 3,5–4,2 г, в составе гемоглобина 80 % и миоглобина – 10 %. Суточное потребление с пищей 9–20 мг. Период полувыведения из организма 700 сут. Железо – широкораспространенный, химически и биологически активный, токсичный элемент, главный металл в жизни человека.

Железо дает многочисленные соединения и комплексы, взаимодействуя с H, F, Cl, O₂, H₂O, S, CO₂ и другими окислителями. Оно проявляет амфотерно-основные свойства. Железо Fe^{2+} может замещать Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и является катионом-основанием, а Fe^{3+} обладает более кислотными свойствами, взаимозамещается с Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , образуя катионные и анионные формы соединений.

Известно более 300 минералов железа, из них ведущие – гематит Fe_2O_3 , магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, сидерит FeCO_3 , пирит FeS_2 . Главные породообразующие железосодержащие минералы – пироксены, амфиболы, гранаты, оливины, слюды. Железо в почве не нормируется, хотя избыток и недостаток его отрицательно сказываются на развитии растений. Количество Fe в почве изменяется от 0,5 до 5 %. Радиусы ионов железа обеих степеней окисления (+2, +3) занимают среднее положение среди других радиусов катионов. С этим, очевидно, связано его среднее по величине электростатическое поле, определяющее возможности широких замещений или вхождений в минералах и породах. В группу геохимического семейства железа входят Ti, V, Mn, Cr, Ni, Co.

Железо является одним из важнейших химических элементов Земли. Вглубь Земли его содержание увеличивается, в отдельных геосферах к кислородным соединениям присоединяются сульфидные.

Геохимические барьеры железа: кислородный, восстановительный сероводородный, термодинамический. Железо – элемент слабоподвижный, в восстановительно-глеевой обстановке – подвижный.

С физиологической точки зрения наиболее важными являются железосодержащие белки: гемоглобин, миоглобин, цитохромы, пероксидазы, каталаза. Гемоглобин обеспечивает внешнее дыхание, являясь переносчиком кислорода от легких к тканям, другие белки обеспечивают клеточное дыхание. Избыток железа переносится с кровью белком трансферрином и накапливается в виде белка ферритина в различных тканях и органах, особенно в печени, селезенке и костном мозге. Каждая субъединица ферритина вмещает до 4500 атомов железа.

Источники железа: печень, язык, шоколад, сухофрукты, бобовые, кизил, айва, земляника, персики, груши, яблоки, овес, рожь, брюква, шпинат, маслины, поваренная соль, творог, мидии, устрицы. Всасывается из пищи преимущественно

неорганическое железо (3–10 % от попавшего в желудочно-кишечный тракт, всего 1–20 мг/сутки). Усвоение железа блокируется Mn, соевым белком, отрубями пшеницы, фитином, фосфатами, танином (чай), полифенолами, кофе; улучшается – аскорбиновой кислотой, животными белками, цистином, лизином, гистином, соляной кислотой.

Антагонисты железа – кофе, чай; синергисты – витамин C, элементы Cu, Co, Mn, аминокислоты (цистеин, метионин), алкоголь.

Заболевания, вызванные недостатком железа: анемия, неврастения, астения, тахикардия, кардиалгия. Дефицит железа отмечается, если в организм поступает менее 1 мг в сут.

Заболевания, вызванные избытком железа: накопление в артериях липопротеинов с низкой плотностью, т. е. «вредной» разновидности холестерина, образование бляшек и отложение их на стенках сосудов; диффузный гемохроматоз с развитием бронзовой окраски кожи, сахарного диабета, цирроза печени с портальной гипертензией. Токсичная доза железа 200 мг, летальная – 7–35 г.

На производстве при сильном загрязнении воздуха железо и большинство его соединений оказывают общетоксическое действие. ПДК железа и его растворимых соединений в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³. Хронические заболевания вызывает концентрация железа 150–250 мг/м³. Ряд подземных питьевых вод содержат высокую концентрацию железа, которое откладывается частично на водопроводных трубах. Диагностическим признаком повышенного содержания железа в воде служит помутнение воды в емкости в течение первых часов.

Кобальт (Co) является одним из важнейших биогенных элементов. Твердый металл с ферромагнитными свойствами, устойчив к кислороду. Кобальт медленно взаимодействует с разбавленными кислотами. Среднее содержание Co в земной коре – $2,0 \cdot 10^{-5}$ ($2,3 \cdot 10^{-3}$ %), в почве – $1 \cdot 10^{-3}$ %, золе растений – $1,5 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах – 0,2 мкг/дм³.

В организме человека содержится 1,5 мг кобальта, из них 50–100 мкг в витамине B₁₂. Суточное потребление с пищей – 0,3 мкг. Период полувыведения – 10 сут., по другим источникам – 30–40 лет.

Соединения кобальта слабо растворимы, за исключением хлоридов и сульфатов. Характерна связь кобальта в минералах с Fe, Ni, Ca, As, Ru, Rh, Pd. Его источником считаются основные и ультраосновные породы. В гипергенных условиях избирательно абсорбируется гелями, геохимически связан с рудами Ni, Mn и Fe. Накапливается вместе с Cu в терригенных лагунно-дельтовых отложениях. Крупномасштабные процессы концентрации происходят на дне Мирового океана в кобальтоносных корках и железо-марганцевых конкрециях.

Известно 40 минералов Co, из них 12 сульфидов, 8 оксидов, 8 фосфатов, по 3 карбоната и сульфата. Важнейшие из них: смальтит CoAs₂, кобальтин CoAsS, линнеит Co₃S₄, кобальтистый петландит (Fe,Ni,Co)₉S₈.

Геохимические барьеры кобальта: кислородный, восстановительный сероводородный, термодинамический, сорбционный, щелочной. Элемент подвижный и слабо подвижный в восстановительно-глеевой обстановке.

Кобальт накапливается преимущественно в почках, печени, эндокринных железах, лимфатической системе, в крови – 0,07–0,6 мкмоль/дм³ (40–350 мкг/дм³).

Основное поступление с пищей — из говяжьей печени и почек (по 0,2 мкг/г сухого вещества), речной рыбы, фасоли, гороха, свеклы, салата, петрушки, малины, черной смородины, зеленых листьев овощей.

Заболевания, вызванные недостатком кобальта: дегенерация центральной и периферической нервной системы, дистрофия костей, усиление аллергии замедленного типа; нарушение обмена веществ, заболевание эндокринной системы и кровообращения и др. Число патологий при недостатке кобальта — 8. Дефицит в организме отмечается при поступлении менее 10 мкг кобальта в сут.

Заболевания, вызванные избытком кобальта: гипотиреоз, гиперкератоз кожи, хронический бронхит, интерстициальный фиброз легких, гипотония, кардиопатия. Общее число патологий при избытке кобальта — 12. Токсичная доза Co — 500 мг.

Количество кобальта в почвах имеет важное биологическое значение и нормируется. Среднее общее содержание — 10 мг/кг; ПДК подвижной его формы в почве — 5 мг/кг. Недостаток кобальта фиксируется в почвах со щелочной и нейтральной реакцией.

Кобальт в растениях определяет фиксацию азота, избыток которого приводит к ряду заболеваний. Азот концентрируется в бобовых растениях; печени, почках и сердце животных. Им относительно богата рыба, мясо птиц.

Техногенные концентрации кобальта вызывают острые профессиональные заболевания. Его содержание в воздухе рабочей зоны в норме около 0,5 мг/м³. При повышенном содержании вызывает тошноту, аллергические заболевания, поражает печень, почки.

Загрязняют природную среду кобальтом предприятия цветной металлургии при обогащении никелевых, медных и марганцевых руд, чугунолитейное производство, ТЭЦ, заводы стройматериалов. В сельском хозяйстве при дефиците используют микроудобрения Co.

Никель (Ni) — пластичный и токсичный металл, устойчив к коррозии, не реагирует со щелочами и растворяется в кислотах. Среднее содержание никеля в земной коре — $80 \cdot 10^{-4}$ ($7 \cdot 10^{-3}$) %, почве $4 \cdot 10^{-3}$ %, золе растений — $5 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах — 0,3 мкг/дм³, организме человека — 12 мг. Суточное потребление его с пищей — 60–600 мкг. Период полувыведения никеля — 350 сут.

Устойчивость конфигурации и высокая поляризация никеля определяют его геохимические свойства. Энергетически двухвалентные элементы, такие как никель, кобальт, магний и железо, близки между собой и взаимно замещаются. Никель практически полностью захватывается протопыделениями железа, поэтому накапливается в глубинах земной коры. В земном ядре его примерно в 500 раз больше, чем в кремниевой оболочке земной коры. Никель характеризуется большим родством к Fe, Co, Cr, Cu, Pd, S.

По устойчивости комплексов с органическими лигандами никель среди *d*-металлов занимает одно из первых мест, что способствует его биологической активности, но скорость лигандного обмена низкая, что уменьшает биофильность. Наиболее растворимыми и токсичными являются хлориды и сульфаты никеля.

Известно 45 минералов никеля: сульфидов — 20, силикатов — 12, арсенатов и ванадатов — по 8. Геохимические барьеры никеля — восстановительный сероводородный, термодинамический, сорбционный, щелочной. Мигрирует в кислых водах окислительной и восстановительно-глеевой обстановок.

В организме никель распределяется следующим образом: в крови 80 мкг/дм³ (плазма и эритроциты — поровну); в печени и селезенке по 20 мкг; в костном мозге 30 мкг. Токсичная доза никеля — 50 мг.

Заболевания, вызванные недостатком никеля: гиперхолестеринемия, снижение запасов гликогена, анемия, атрофия семенников, задержка развития.

Заболевания, вызванные избытком никеля: кератит, кератоконъюнктивит, лейкома (бельмо) роговицы, альвеолиты и бронхиолиты, коронароспазм, дуоденит, снижение иммунитета, повышение риска заболевания раком легких и почек, увеличение щитовидной железы, нарушение подвижности сперматозоидов. Установлена токсичность никеля для генов. На серпентинитах выделяют биогеохимические провинции, обогащенные никелем. Отмечено 15 патологий, часть из которых требует научной проверки. С возрастом содержание никеля повышается в печени, костном мозге, селезенке, крови, но снижается в почках и сердце. Нормальный уровень содержания в моче — 1 мкг/дм³.

Верхний критический уровень содержания никеля в почвенных растворах — 0,3–0,5 мг/дм³, среднее общее содержание — 20 мг/кг почвы. Доступность никеля почв для растений уменьшается в условиях нейтральной и щелочной реакций. При небольшом содержании никель положительно влияет на рост бобовых. Содержание никеля у наземных животных ниже, чем у морских. Повышенное его содержание отмечено в некоторых продуктах питания, это нут, чечевица, овес, субпродукты, высоко содержание также в табаке (до 3 мкг на сигарету). Профессиональные интоксикации приводят к литейной лихорадке, отеку легких, гепатиту, дерматиту, раку слизистой носа и легких.

Техногенное загрязнение никелем природной среды весьма существенно, так как он содержится в отходах многих производств, рудников, особенно никелевых, металлообработки, фосфатных руд и удобрений из них, а также сточных вод. Атмосферу загрязняют угольные и мазутные ТЭС, нефте-, битумо- и сланцеперерабатывающие предприятия, твердые бытовые отходы.

Семейство платины. В подгруппу платины входят шесть переходных металлов: рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt). По числу электронов на *4d3s*-орбиталях (Ru, Rh, Pd) и *5d6s*-орбиталях (Os, Ir, Pt) и по аналогии физико-химических свойств эти элементы делятся на три подгруппы: Ru — Os, Rh — Ir, Pd — Pt. Атомный радиус у всех шести элементов изменяется незначительно от 134 пм (Ru) до 139 пм (Pt), что обуславливает близость их свойств. По значениям электроотрицательности все элементы группы ближе к неметаллам, соединения их проявляют амфотерность, образуя катионные и анионные комплексы с координационными числами 4 и 6.

В обычных условиях платиновые металлы не взаимодействуют с сильными окислителями (F, Cl, O). Низкая реакционная способность их определяется большой энергией связи в кристаллической решетке.

Некоторые элементы семейства платины используются при изготовлении медицинского инструментария и в приборах.

Рутений (Ru) — блестящий, серебристый, редкий и наименее изученный металл из группы платиноидов. Среднее содержание рутения в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-7}$ ($4 \cdot 10^{-7}$) %, золе растений — $n \cdot 10^{-9}$ %.

По строению атомного ядра рутений сходен с родием и палладием, по электронной структуре и термическим свойствам — с иридием и осмием. Он имеет высокие значения энергетических параметров ионов, переменную валентность (в геохимии IV, V, реже II, III), низкие величины атомного объема, размеров ионов и химической активности. Для Ru наиболее характерно взаимодействие с O и F.

Соли рутения легко переходят из одного состояния в другое. В конечном виде они дают устойчивые минералы в виде самородных сплавов и немногих соединений с серой, мышьяком и сурьмой. Эти соединения построены по принципу атомных металлических решеток. Основная часть элемента находится в самородном состоянии с платиной и осмистым иридием, частично в рассеянном состоянии. Он рассеян в железном расплаве, сосредоточен в ультраосновных и основных породах литосферы. В поверхностных условиях элемент устойчив и в процессе осаждения рассеивается, частично выносится в океан. Наиболее устойчивы соединения четырехвалентного рутения. Получают рутений из отходов при очистке никеля.

Известно 20 минералов рутения. Встречается в свободном состоянии. Концентрируется в ультрабазах. Мигрирует механическим путем. Геохимический барьер — механический. Перемещается механическим путем, возможно, с органическими соединениями.

В плазме крови человека содержится 2 % рутения, в щитовидной железе — 1,45, легких — 1,25, почках — 1,21 %, в других органах распределяется равномерно (как и высокотоксичный оксид RuO₄).

В растениях рутения больше содержится в корнях, чем в надземной массе (5 мг/т при варьировании 0,5–200 мг/т).

Рутений используется для придания твердости Pt, Pd и в качестве катализатора. Рутениевый комплекс [Ru(NH₃)₄(OH)Cl]Cl применяют для анатомических и гистологических исследований. Его раствор (1 : 5000) окрашивает пектин в розово-красные тона.

Выделяющиеся в больших количествах при ядерных реакциях радионуклиды ¹⁰³Ru и ¹⁰⁶Ru могут накапливаться в почвах, ¹⁰⁶Ru относительно доступен растениям и концентрируется в корнях.

В техногенезе рутений не изучен. ПДК оксида рутения в воздухе производственной зоны установлена в количестве 1 мг/м³. При авариях на АЭС горячие радиоактивные частицы рутения, попадая на высоту 30–35 км, могут находиться там в течение 10 лет. В организме человека рутений разрушает кроветворную ткань костного мозга и лимфатических тканей.

Родий (Rh) — благородный, твердый, редкий, нетоксичный металл. Среднее содержание родия в земной коре равно $2 \cdot 10^{-8}$ ($5 \cdot 10^{-7}$) %, золе растений — $n \cdot 10^{-9}$ %.

По строению атомного ядра родий сходен с рутением и палладием, по электронной структуре — с платиной. По структуре, размерам и энергетическим пара-

метрам он ближе к иридию, железу и кобальту. Имеет повышенное сродство к хлору, фтору, водороду и углероду (карбонильные комплексы).

В геохимии известны трехвалентный родий и менее устойчивые одно- и четырехвалентные соединения. Соли родия малоустойчивы. В конечном виде дают устойчивые минералы в виде самородных сплавов и немногих соединений с серой, мышьяком и сурьмой. Эти соединения построены по принципу атомных металлических решеток. Основная часть элемента находится в самородном состоянии с платиной и осмистым иридием, частично в рассеянном состоянии. В поверхностных условиях элемент устойчив и в процессе осаждения рассеивается, частично выносится в океан. Основными источниками родия являются некоторые медные и никелевые руды (до 0,1 % Rh). Известно 20 минералов, в которых родий представлен акцессорной примесью. Геохимический барьер механический. Характерно самородное состояние. Миграция механическая.

Родий и его соединения относительно нетоксичны. Данные о распределении родия в почвах, растениях, организме животных и человека не приводятся.

ПДК родия в воздухе рабочей зоны составляет 0,1 мг/м³, для растворимых его соединений в пересчете на родий – 0,001 мг/м³. Техногенез элемента не изучен.

Палладий (Pd) – благородный, твердый, токсичный металл. Содержание палладия в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-8}$ ($9 \cdot 10^{-7}$) %, почве 0,5–30 мг/т, золе – $n \cdot 10^{-9}$ % (2–285 мг/т), водах – 0,02–0,06 нг/дм³.

По структуре, размерам и энергетической характеристике палладий сходен с платиной, медью, никелем, серебром, золотом. Преимущественная валентность в геохимических процессах II реже IV. Самородное состояние слабоустойчивое, химическая активность высокая.

Палладий проявляет склонность к образованию соединений с направленными ковалентными связями с органическими лигандами и высокоэлектроотрицательными элементами – Se, Te, As, Sb, Bi.

Соли Pd малоустойчивы, кроме устойчивых минералов в виде самородных сплавов и немногих соединений с серой, мышьяком и сурьмой, построенных по принципу атомных металлических решеток. Основная часть элемента находится в самородном состоянии с платиной и осмистым иридием, частично в рассеянном состоянии. В поверхностных условиях элемент устойчив, в процессе осаждения рассеивается, частично выносится в океан. Наиболее устойчивы соединения двухвалентного палладия.

Известно 48 минералов, в которых палладий встречается как акцессорная примесь. Геохимический барьер палладия механический. Мигрирует механическим путем. Извлекается как побочный продукт при очистке меди и цинка.

Палладий обнаружен в легких человека ($0,05 \cdot 10^{-6}$ мкг), в крови – менее 0,007–0,04 мкг/дм³.

Используется главным образом как катализатор, для изготовления хирургических инструментов и в ортопедической стоматологии в сплаве с другими благородными металлами. Некоторые соединения токсичны.

Техногенез палладия не изучен, может отмечаться загрязнение природной среды отходами по переработке руд, содержащих платиновую группу металлов.

Платина (Pt) — редкий, пластичный, благородный металл. Устойчив к кислороду, воде. Среднее содержание платины в земной коре — $1 \cdot 10^{-7}$ ($5,7 \cdot 10^{-7}$) %, гидросфере — 0,1–0,3 мг/дм³, почве — 0,020–0,075 мг/кг, золе растений — 3,5–6,6 мг/кг.

По ядерным свойствам платина сходна с осмием и иридием, по электронному строению — с родием. Она имеет валентность II, реже IV. Самородное состояние устойчиво по отношению к кислороду. У платины повышена способность к комплексообразованию. Образует ковалентные соединения с Se, Te, As, Sb, Bi, устойчивые комплексы с органическими соединениями.

Соли металлов платиновой группы имеют сходные свойства.

В поверхностных условиях минералы платины ведут себя стойко. В процессе осаждения рассеиваются в осадочных породах. Они устойчивы к химическому выветриванию, накапливаются в аллювиальных и других россыпях. Из элементов этой группы платина встречается в самородном виде наиболее часто. Известны основные соединения платины с Fe, Ir Os, Ru, Pd, Sn, Pb, Te, Bi, S, As.

Руда разрабатывается при содержании Pt 3–15 г/т из россыпей песка, ее получают как побочный продукт при очистке Cu и Ni. Платина способна к комплексообразованию, особенно с гумусовыми кислотами почв. Геохимический барьер — сорбционный.

Содержание платины в зубах составляет $0,008 \cdot 10^{-6}$ %, сердце — $0,0007 \cdot 10^{-6}$ %, крови — 0,04 мкг/дм³. Суточное потребление с пищей — 0,63 мкг. Период полувыведения — 32 сут.

Экспериментами установлено, что платина равномерно распределяется по организму. Плохо всасывается в желудке. Активирует железосодержащие белки-ферменты, ингибирует репликацию ДНК (противоопухолевой эффект) при сохранении синтеза РНК и белков.

Используется в ортопедической стоматологии, для изготовления хирургических инструментов, в фармацевтике, как катализатор. Препараты цисплатин и платин используются для лечения онкологических заболеваний. Органо-минеральные комплексы хорошо мигрируют и доступны для выполнения специфических функций.

Осмий (Os) — очень редкий, токсичный, слабоизученный металл. Среднее содержание осмия в земной коре — $2 \cdot 10^{-7}$ %. По строению атомного ядра осмий сходен с Ir, Re, Pt, а по электронной конфигурации и термическим свойствам — с Ir, Ru. Он легко взаимодействует с кислородом с образованием летучего OsO₄, имеющего запах; осмий инертен к H, Cl, F. Отличается от платиноидов, проявляя в восстановительных условиях повышенную тенденцию к самородному состоянию. В окислительных условиях земной коры имеет переменную валентность IV, VI, реже III и VIII. По кислотно-основным свойствам это амфотерный элемент.

Количественные данные по распределению осмия в почвах, растениях и водах отсутствуют. Возможное содержание его в золе растений — $n \cdot 10^{-8}$ %. Отмечается отсутствие загрязнения осмием природной среды. Эксперименты с изотопом ¹⁸⁵Os показали, что 75 % его за 24 ч всасывается из желудочно-кишечного тракта и накапливается в почках, в меньшей степени в печени и лимфатических узлах. В течение суток выводится 65 % этого изотопа с мочой. Вдыхание паров осмиево-

го ангидрида легкими может приводить к развитию дистрофических изменений в легких и почках, а также анемии.

Осмий концентрируется при металлургической плавке черных и цветных металлов в сульфидной фазе, что удерживает его от улетучивания. В медеплавильном производстве небольшая часть осмия остается в черновой меди, основная часть переходит в газовую фазу и тонкие фракции пыли. Осмий характеризуется разнообразием свойств, по-разному проявляет себя в различных условиях, что усложняет выявление особенностей поведения и изучение этого элемента.

Иридий (Ir) — редкий и слабоизученный металл. Среднее содержание иридия в земной коре — $6,5 \cdot 10^{-8} \%$. По свойствам металл близок к химическим элементам группы платины. Имеет переменную валентность в геохимии: основную III, реже IV. У него низкие величины атомного объема, величины ионов и химической активности. Может находиться в самородном состоянии, а также в соединении с железом, серой, карбонатами. Повышенное сродство иридия отмечено с H, Cl, F. Поэтому он образует большое количество минералов (26). Замена иридия в минералах на осмий и платину возможна при высоких температурах. Значительное количество его рассеяно среди сульфидных минералов цветных металлов. Металлогенический потенциал иридия составляет 6 тыс. т. Сведения о содержании иридия в почвах отсутствуют. Концентрация его в наземных растениях не превышает 20 мг/т сухого вещества.

В организме крыс отмечалось накопление иридия в печени, почках, селезенке и медленное выведение из крови и тканей. Приводится содержание иридия в мышечной ткани — $2 \cdot 10^{-9} \%$. Выводится из организма преимущественно с мочой. Биологический период полувыведения — от 8 до 200 сут.

При разработке медно-никелевых месторождений иридий накапливается в пирротиновых концентрациях (0,012–0,034 г/т).

Глава 8

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ *p*-БЛОКА

К *p*-блоку относятся 30 химических элементов IIIA–VIIIA-групп Периодической системы. Они входят во второй и третий малые периоды и в четвертый — шестой большие периоды. У элементов IIIA-группы появляется первый электрон на *p*-орбитали. В IV–VIIIA-группах происходит последовательное заполнение *p*-подуровня до 6 электронов (отсюда название *p*-элементы) (рис. 9).

Строение внешних электронных оболочек атомов элементов *p*-блока: общая формула ns^2np^4 , где $\bar{n} =$ от 1 до 6. Свойства элементов приведены на рис. 10.

В периодах слева направо атомные (r_a) и ионные (r_i) радиусы по мере увеличения заряда ядра уменьшаются, энергия ионизации и сродство к электрону возрастают, электроотрицательность увеличивается, окислительная активность элементов соединений и неметаллические свойства усиливаются. Элементы способны

Период	Группа					
n	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2	B ?	C	N	O	F ?	Ne
3	Al ?	Si ?	P	S	Cl	Ar
4	Ga	Ge ?	As	Se	Br	Kr
5	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6

Рис. 9. Общая характеристика p -элементов:

○ – незаменимые элементы;
□ – биогенные элементы

Уменьшение радиуса атомов
Увеличение энергии ионизации
сродства к электрону,
окислительной активности
Ослабление металлических свойств

Период	Группа				
n	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
2	B $r_a = 80$ пм				F $r_a = 71$ пм
3	ОЭО = 2,0	Si	Неметаллы		
4			As		
5	Амфотерные элементы			Te	
6	Tl $r_a = 171$ пм ОЭО = 1,5				At $r_a = 150$ пм ОЭО = 2,0

Увеличение
радиуса атомов

Уменьшение:
энергии ионизации
сродства к электрону,
окислительной активности

Ослабление
неметаллических свойств

Рис. 10. Общие свойства p -элементов

проявлять отрицательные степени окисления. В группах с ростом атомного номера менее характерными становятся высшие степени окисления, более характерными – низшие. Для большинства элементов степени окисления подчиняются сформулированному Д. И. Менделеевым правилу четности: для элементов четных групп наиболее характерны четные степени окисления, а для элементов нечетных групп – нечетные степени окисления. Исключением являются фтор и кислород, не подчиняющиеся правилу четности.

В группах радиусы атомов и одноптипных ионов сверху вниз увеличиваются. Энергия ионизации при переходе от $2p$ - к $6p$ -элементам уменьшается, так как

по мере возрастания числа электронных оболочек усиливается экранирование заряда ядер электронами, предшествующими внешним электронам. С увеличением порядкового номера *p*-элемента в группе неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются.

На свойства *p*-элементов и их соединений оказывает влияние появление новых подуровней на внешней электронной оболочке и заполнение подуровней внутренних электронных оболочек.

Элементы второго периода (В, С, N, О, F), как и последующих периодов *p*-элементов, резко различаются по свойствам. Вдоль периода у *p*-элементов снижается способность к образованию положительно заряженных ионов с зарядом, отвечающим номеру группы, а отрицательно заряженных ионов — возрастает.

Химические *p*-элементы второго периода образуют наиболее устойчивые двухатомные молекулы (N₂, О₂, F₂). В группах при движении вниз прочность связи двухатомных молекул уменьшается.

Азот, кислород и фтор участвуют в образовании водородных связей, а в ниже расположенных периодах эта способность теряется.

При переходе от *p*-элементов второго периода к *p*-элементам третьего и последующих периодов сохраняются все типы связей, характерные для элементов второго периода, и появляются новые типы химической связи. В этом направлении увеличивается склонность элементов образовывать комплексные соединения и повышаются координационные числа с 2, 3, 4 до 5, 6, 7, 8 и даже до 12.

Вниз по группам *p*-элементов снижается устойчивость максимальной положительной степени окисления и возрастает устойчивость низших степеней окисления.

Таким образом, у *p*-элементов различия в свойствах соседних элементов внутри группы и по периоду выражены значительно сильнее, чем у *s*-элементов. Все элементы образуют многочисленные соединения как между собой, так и с элементами других групп. Поэтому они образуют большинство соединений в природе. Часть этих элементов выполняют существенную биологическую функцию.

Родоначальники групп *p*-элементов (В, С, N, О, F), по сравнению со своими групповыми аналогами, имеют ряд свойств, отличающих их от элементов в своей группе. Это подметил Д. И. Менделеев и назвал их «типическими» из-за электронной структуры. В их атомах впервые появляются *p*-орбитали (орбитали «новой симметрии»). Из-за ряда особенностей орбитали и их электроны получили название «кайносимметричные орбитали» (от греч. «кайнос» новый), как и сами химические элементы.

8.1. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ IIIА-ГРУППЫ

В IIIА-группу входят химические элементы В, Al, Ga, In, Tl. Их атомы имеют по три валентных электрона на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня. В невозбужденном состоянии неспарен только *p*-электрон. Соответственно, в соединениях эти элементы могут проявлять степень окисления +1. Для элементов IIIА-группы характерна степень окисления +3, за исключением Tl (+1),

что обусловлено переходом электронов с *s*- на *p*-подуровень без затраты большой энергии. В живых организмах элементы этой группы находятся в степени окисления +3. Вниз по группе металлические свойства и токсичность элементов возрастают. Бор относится к неметаллам, а Al, Ga, In являются амфотерными элементами с усилением степени металличности индия, Tl — типичный металл.

В природе эти элементы встречаются в связанном состоянии. Наиболее распространен алюминий, в земной коре он занимает 3-е место. Другие элементы этой группы относятся к редким, их содержание определяется величинами 10^{-3} – 10^{-5} %.

Бор (В) — редкий, токсичный, жизненно необходимый неметалл, встречается в нескольких аллотропных модификациях. Не вступает во взаимодействие с водой, кислотами и щелочами. Обладает высокой способностью поглощать нейтроны. Имеет два природных стабильных изотопа. После алмаза образует самые твердые жаропрочные кристаллические структуры, обладает полупроводниковыми свойствами. Размер иона маленький (0,023 нм), природная валентность III, редко II. Атом имеет пять электронов, из которых три — на внешнем уровне и легко отдаются в соединениях.

Среднее содержание бора в земной коре — $1,0 \cdot 10^{-3}$ ($9 \cdot 10^{-4}$) %, почве — $1 \cdot 10^{-3}$ %, золе растений — $4 \cdot 10^{-2}$ %, речных водах — 10 мкг/дм³. В организме человека содержится 20 мг бора. Суточное потребление с пищей — 1–3 мг, с водой — 0,23 мг. Период полувыведения — 11 сут.

По свойствам бор больше сходен с кремнием. При обычных температурах химически инертен, обладает кислотными свойствами, что используется в медицинской практике. Имеет высокий окислительный потенциал. Образует соли с Na, Ca, Mg, K, Ba, Sr и металлами в водных растворах. Предварительные сведения указывают на существование у бора антагонизма с Fe, Si, Ca, P, Cu, Cr, Mo, Mn.

В геохимии известна валентность В(III) с образованием комплексного аниона $[\text{BO}_3]^{3-}$ со слабокислотными свойствами, легким гидролизом его солей и выпадением $\text{B}(\text{OH})_3$. Отсюда следует относительная трудность растворения его солей, особенно кальция и магния, легкая вытесняемость другими кислотами (угольной, серной). Мета- и ортобораты, фторид бора летучи. Ион $[\text{BO}_3]^{3-}$ имеет форму плоского треугольника, сочетание которого в цепи и сетке дает структуры, напоминающие связи силикатов. В боросиликатах в качестве катионов встречаются Fe^{2+} , Mn, Ca, Mg, Pb, TR и др.

Миграция бора в гипергенной зоне имеет некоторые особенности. Отмечено накопление бора в термах и озерах, а также в остаточных рассолах морей. Бор в природе наиболее часто представлен тетраборатом натрия («бура») $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и борной кислотой H_3BO_3 . Свободный бор по своим физико-химическим свойствам похож на кремний. Бор — типичный комплексообразователь. Наиболее важным носителем этого элемента являются слоистые минералы (слюды, глины). В ходе кристаллизации увеличивается количество рассеянного бора в решетке минерала-хозяина. Для него характерны также борорганические соединения. Собственных минералов бора насчитывается 153 (бораты и гидробораты). Общий металлогенический потенциал бора около 10 млрд тонн.

Геохимические барьеры бора: сорбционный, щелочной, нейтральный. Элемент подвижен в кислой среде. В кислых водах находится в виде ортоборной кислоты

H_3BO_3 , в нейтральных и щелочных — в виде тетра-, пента- и полиборатов. Бор — наиболее подвижный элемент почв в условиях кислой реакции, поэтому низкое содержание его отмечено у дерново-подзолистых и лесных почв.

В организме человека бор содержится в мышцах (40 %), скелете (37 %). Поступает с продуктами питания, борной кислотой и борсодержащими фармакопрепаратами. Источником бора являются бобовые, виноград, груши, морковь, листовые овощи, орехи, яблоки. Среднее содержание в растениях — 10 мг/кг.

Бор стимулирует фотосинтез, синтез нуклеиновых кислот, регулирует метаболизм углеводов, повышает активность ферментов. Ингибирует активность оксиредуктаз микросом и протеолитическую активность ферментов поджелудочной железы и кишечника, улучшает синтез нуклеиновых кислот в костях. В растениях бор концентрируется в точках роста.

Заболевания, вызванные недостатком В: гиповитаминоз D, задержка роста, повышение активности щелочной фосфатазы костей.

Заболевания, вызванные избытком В: стерильность, анемия (с дефицитом Cu и Co, избытком Mo). Отравления, вызванные В: симптомы гастроэнтерита, гепатита, нефроза, отека мозга. Токсичная доза бора — 4 г.

Широкое распространение бора связано с использованием его в различных отраслях промышленности, ракетном топливе, сельском хозяйстве (борные микроудобрения), накоплением в бытовых отходах, содержанием в моющих средствах, техногенных газовых выбросах.

Алюминий (Al) — распространенный, амфотерный, токсичный, прочный металл. Имеет один стабильный изотоп. Среднее содержание алюминия в земной коре составляет 8,02 (8,07) %, почве — 7,13 %, золе растений — 1,40 %, речных водах — 400 мкг/дм³. В организме человека отмечено 61–12 000 мг алюминия. Суточное потребление с пищей составляет 2,45–45,0 мг. Период полувыведения алюминия — 200 сут.

У алюминия средняя электроотрицательность и потенциал ионизации, он образует большое число устойчивых алюмосиликатов и галогенидов, взаимодействует с H_2O , Co, CO_2 . Типичны для него алюмоорганические соединения. Легко гидролизуются и создают комплексные соединения с белками и другими веществами. Активно мигрирует в виде коллоидных растворов и взвесей. Он образует жесткие кислоты, которые менее токсичны, чем мягкие.

В природе известен трехвалентный алюминий в виде ионов Al^{3+} и $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Это типичный амфотерный равноквантовый атом. Образование катиона или аниона зависит от величины pH: в сильнощелочной среде формируется комплексный анион, который замещает $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с одной свободной валентностью, нейтрализуемой вхождением в решетку одновалентных щелочей (K, Na, Li), реже — других катионов. В кислой среде алюминий является типичным катионом в некоторых сульфатах и кислых силикатах. Известны соединения алюминия с фтором, карбонатами, фосфатами и арсенатами.

Главное геохимическое значение принадлежит свободному глинозему $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ и его гидратам, которые растворяются в кислотах и щелочах. Выпадение из раствора возможно при pH 4–11. Основным источником получения алюминия яв-

ляется каолинит (белая глина) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, из других минералов используется боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В экзогенных условиях при формировании коры выветривания все минералы Al разрушаются, но выносятся только в щелочной и сильнокислой среде, в других условиях — накапливаются. В присутствии SiO_2 растворимость Al_2O_3 возрастает, а при наличии CO_2 снижается. Алюминий образует комплексные соединения. Гуминовые кислоты связывают 55 мг Al на 1 г кислоты, фульвокислоты — до 140 мг. Коллоидный глинозем по сравнению с коллоидным кремнеземом менее устойчив и быстрее коагулирует, поэтому при совместной миграции они разделяются. В связи с различной геохимической подвижностью соединений Al, Fe и Mn происходит их дифференциация в прибрежной зоне водоемов. Ближе к берегу накапливаются бокситы, дальше от берега — железные руды, которые сменяются марганцем.

Известно более 550 минералов, из них преобладают алюмосиликаты. Геохимические барьеры: термодинамический, кислородный, нейтральный и щелочной. Оксиды и гидроксиды алюминия накапливаются при выветривании в окислительных условиях.

В организме человека алюминий содержится: в крови — $0,6 \text{ мг/дм}^3$, скелете — до 20 мг, легких — 10 мг, печени — 1 мг; остальной — в мозге, половых железах, эпителиальной и соединительной тканях. В желудочно-кишечный тракт попадает 45–135 мг, но всасывается около 2–3 мг/сут. (преимущественно в желудке).

Физиологическая роль алюминия не установлена. Источниками поступления его в организм являются продукты: животные (2,0–20,0 мг/кг), растительные (200–2000 мг/кг). Приготовление пищи в алюминиевой фольге или посуде увеличивает уровень Al в продуктах питания в 2 раза. При инфекционном артрите содержание Al повышается в 5 раз. У алкоголиков в крови его содержание увеличивается до 2 раз.

Заболевания, вызванные избытком алюминия: болезнь Альцгеймера (старческое слабоумие); болезнь Дауна; пигментная дистрофия сетчатки; рак мочевого пузыря; рахит; сердечная аритмия и др. Вдыхание алюминиевой пыли (профессиональная патология) приводит к бронхообструктивному синдрому.

При избытке Al поражается прежде всего кора больших полушарий, гиппокамп, часть спинного мозга, а также вилочковая железа и костный мозг. Норма концентрации в крови — 18 мкг, токсичная — 90 мкг.

В растительности алюминий присутствует постоянно, однако имеет низкий коэффициент поглощения. Повышено содержание алюминия в чае. При концентрации в кормах более 50 мг/кг наступает экологическое бедствие, удовлетворительные условия — содержание алюминия 1,5–2,0 мг/кг.

Алюминий имеет высокий глобальный показатель техногенного давления ($0,05\text{--}0,1 \text{ т/км}^2$ в год). Превышение гигиенических норм алюминия имеет место в стоках, отходах и выбросах ряда отраслей промышленности: металлургической, химической, текстильной, стекольной, при разработке и обогащении алюминиевых руд. Безопасным считается содержание алюминия в питьевой воде и диализных растворах до 10 мкг/дм^3 .

Галлий (Ga) — рассеянный, токсичный, мягкий металл. Среднее содержание галлия в земной коре составляет $18 \cdot 10^{-4}$ ($1,7 \cdot 10^{-3}$) % — это в 10 раз выше, чем

кларк олова. В почве галлия $1,7 \cdot 10^{-3} \%$ (12,3 г/т), золе растений — 0,02–0,30 мг/кг, речных водах — 0,09 мкг/дм³. Содержание его в организме человека в пределах 10^{-6} – $10^{-5} \%$. Период полувыведения — 6–12 сут.

По строению ядра, атомной массе Ga схож с Ge и Zn. По характеру амфотерности он близок к Fe и Al, однако его кислотные свойства выражены сильнее, чем у алюминия. В природе устойчивая степень окисления +3.

Собственные минералы галлия встречаются редко в небольших количествах, практически не определяют его распространения в породах. Все четыре элемента, которые его окружают в Периодической системе (Zn, Al, Ge, In), мигрируют совместно с ним.

Геохимический барьер для галлия — кислородный. Элемент малоподвижен в большинстве обстановок при частичной миграции в сильноокислой среде.

В организме человека галлий содержится: в мышечной ткани (примерно $0,14 \cdot 10^{-6} \%$), в крови (до 0,08 мг/дм³). Токсичная доза не установлена. Концентрируется в костной ткани, почках, печени, а также в злокачественных образованиях, в зонах роста и заживления костей.

Низкое содержания галлия отмечается в заболоченных и торфяных почвах. Его количество повышается с увеличением содержания Al, Fe, Mn и при наличии органического вещества, глинистой фракции.

Биологическая функция галлия в растениях не выявлена. Растения-концентраторы: мхи, лишайники.

Галлий содержится в отходах металлургических предприятий, в выбросах электротехнической, электронной, радиотехнической промышленности, стекольного производства. Много его в отходах алюминиевого производства. Значительные концентрации галлия установлены в угольной золе.

Индий (In) — очень редкий, рассеянный, токсичный металл. Устойчив к воздействию воды и воздуха. Растворяется в кислотах. Среднее содержание индия в земной коре — $0,049 \cdot 10^{-4}$ ($1,5 \cdot 10^{-5} \%$), золе растений — 0,1 %, речных водах — 1,4 мкг/дм³. В организме человека содержится 11–20 мг индия. Период полувыведения — 48 сут.

В природе индий чаще всего ассоциирует с окружающими его химическими элементами: Sn, Pb, Ge, Zn, Cd, Hg. Наиболее устойчивая валентность III. По химическим свойствам сходен с галлием, взаимодействует с водой. Относится к амфотерным элементам, реагирует с кислотами. Больше всего индия встречается в силикатах, сульфидах и оксидах. В осадочных породах индий адсорбируется глинистыми минералами и осаждается аморфными гидроксидами.

В геохимии известны ионы трехвалентного In сильной поляризации, поэтому температура его плавления низка и ряд соединений летучи. Встречается в цинковой обманке, халькопирите, сульфостаннатах Pb и Sb. Накапливается во вторичных соединениях Al и оксида Fe. Элемент рассеян в разнообразных минералах. Улавливание ионов индия возможно путем полярного изоморфизма ионами меньшей активности и сходными по объему: Zn, Mn, двухвалентными Fe и Cu. В поверхностных условиях рассеивается, изредка накапливаясь в галмее, ярозите, ох-рах. Изоморфно замещает Zn и Pb. Цинковая обманка и некоторые сульфосоли

с Pb, Zn, Sn, Sb являются главнейшими источниками этого элемента. Высока концентрация In в станнине (950 г/т) и сфалерите (365 г/т).

Геохимический барьер индия кислородный. Частично мигрирует в сильно-кислой среде.

В организме человека индий концентрируется в коже, мышцах и скелете в виде малорастворимого фосфата. Биологическая функция его неизвестна. Однако при использовании индия в медицине отмечались случаи некроза и цирроза печени и селезенки. Токсичной считается доза разового приема 30 мг, летальной — более 200 мг.

В почвах содержание индия колеблется от 0,7 до 3,0 мг/кг. В растениях его содержание изменяется от 30 до 710 мкг/кг влажной массы.

Техногенез индия практически не изучен. Опасность представляют отходы производства индия, который получают при обогащении руд Zn, Pb, Cd, Sn. Индий и его соединения в существенных количествах выявлены в выбросах производств полупроводников, радиотехнических, электротехнических производств, аппаратуры, специального стекла.

Таллий (Ta) — редкий, рассеянный, мягкий, летучий, сильнотоксичный металл. Среднее содержание таллия в земной коре — $0,6 \cdot 10^{-4}$ ($9 \cdot 10^{-5}$) %, почве — 0,2 мг/кг. В организме человека содержится 6 мкг таллия. Суточное потребление — до 1,5 мкг. Период полувыведения — 1,6–300 сут. ПДК воздуха — 0,0004 мг/м³, воды — 0,0001 мг/дм³ (1-й класс опасности).

Таллий является самым тяжелым *p*-элементом третьей группы. Наиболее близок по атомному и электронному строению к Pb, Hg. По химическим свойствам некоторые соединения таллия сходны с калием. На влажном воздухе быстро покрывается оксидной пленкой. Реагирует с кислотами.

Таллий относится к одновалентным элементам. Ионы у него типа купро слабой поляризации. Обладает сходством со щелочами, поэтому большинство его соединений растворимы. Изоморфно замещает калий, малорастворимые в воде сульфиды и хроматы. Накапливается в конечной фазе гидротермальной сульфидной минерализации и в остаточных щелоках соляных растворов, обогащенных калием и рубидием. Изоморфно замещает калий.

Известно 35 минералов таллия (сульфо- и арсеносоли в силикатных минералах). Все они крайне редки и собственных месторождений не образуют. Получают их при переработке свинцово-цинковых и мышьяковых руд, а также пиритовых продуктов. В калийных удобрениях таллий может достигать концентрации 500 мг/кг. Основные минералы-носители: сфалерит, марказит, галенит. Распространенность таллия в объектах литосферы связана с его изоморфным вхождением в пороодообразующие и некоторые рудообразующие минералы (силикаты, сульфиды, оксиды). Металлогенический потенциал — 10 млн т.

Геохимические барьеры — сорбционный и испарительный. Мигрирует в кислых и глеевых водах с различной реакцией среды.

В организме человека таллий содержится в мышечной ткани — $7 \cdot 10^{-6}$ %, костной ткани — $2 \cdot 10^{-7}$ %, крови — 0,000 48 мг/дм³. По содержанию в организме следует за калием, но обладает в 10 раз большим сродством к ряду ферментов, блокируя их функции. Накапливается в волосяных луковицах, при этом происходит

выпадение волос. Нейтрализует цистеин. Оказывает деминерализующее влияние на кости (фосфат), особенно совместно с Zn и Ba (рахит). Поражает почки и центральную нервную систему, происходит помутнение хрусталика.

Таллий опасен для человека, так как имеет высокий коэффициент всасывания, маскируясь под калий или заменяя его (синергизм). Ион Tl^+ образует прочные соединения с серосодержащими лигандами и подавляет активность ферментов, содержащих тиогруппы ($-SH$). Ферменты пируваткиназа и диолдегидратаза активизируются не только ионами калия, но и ионами таллия. Ионы таллия накапливаются в эритроцитах. Даже незначительное количество таллия в организме вызывает выпадение волос.

Заболевания, вызванные избытком таллия: рвота и понос, мышечная слабость, парестезии пальцев стоп и кистей (особенно болезненные в области подошв), атаксия, возбуждение и бессонница, паралич черепно-мозговых нервов, тремор, судороги. При хронической интоксикации: уремия, анемия, дистрофия печени по типу гепатита, кардиомиопатия, атрофия яичек, выпадение волос (с черным пигментом в корне и рядом), поперечная исчерченность ногтей. Летальная доза — 600 мг, или 8 мг/кг. Патологичность таллия высока, с ним связано 18 видов заболеваний. Наиболее легко диагностируется аллопеция (острое заболевание дыхательных путей).

Содержание таллия в растениях колеблется от 0,01 до 0,1 мг/кг сырой массы. Растения-концентраторы: капуста, табак.

Техногенез таллия изучен недостаточно. Источниками поступления его в больших количествах в природную среду являются продукты добычи и отходы обогащения и переработки руд Pb, Mn, Au, Cu, Zn, Hg, As, Sb и др., нефти, мазута, угля, калийных удобрений.

8.2. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ГРУППЫ

В IVA-группу Периодической системы входят последовательно расположенные сверху вниз элементы C, Si, Ge, Sn, Pb. Их атомы имеют по четыре валентных электрона на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня. В невозбужденном состоянии не спарены по два *p*-электрона, поэтому в соединениях они могут проявлять степень окисления +2. В возбужденном состоянии электроны внешнего энергетического уровня приобретают конфигурацию, при которой 4 электрона оказываются неспаренными и элементы могут проявлять степень окисления +4. В группе сверху вниз радиусы атомов закономерно возрастают и снижается энергия ионизации и электроотрицательность. В этом же направлении в группе уменьшается роль неподеленной электронной пары на внешнем *s*-подуровне при образовании химических связей. В результате этого явления для C, Si, Ge характерна степень окисления +4, для Sn, Pb +2. В живых организмах сохраняется указанная степень окисления для этих элементов. Сверху вниз в группе неметаллические свойства ослабевают и усиливаются металлические, поэтому углерод и кремний —

типичные неметаллы, а германий, олово и свинец — амфотерные элементы с выраженными металлическими свойствами, особенно у свинца.

Рассмотренные особенности проявляются в химических свойствах их соединений. Первые четыре элемента (C, Si, Ge, Sn) устойчивы к окислителям воздуха и воде, а Pb окисляется на воздухе.

Углерод, родоначальник этой группы элементов, обладает уникальным свойством образовывать гомоцепи атомов различной комбинации органических соединений в живых организмах, поэтому число его соединений безгранично, что является предметом изучения органической химии. В природе углерод встречается в свободном состоянии в виде графита, алмаза, в атмосфере — газообразного углерода CO_2 и CO, в земной коре — в виде карбонатов, природного газа входит в состав нефти, сланцев, битумов.

В отличие от углерода, основы живых организмов, кремний является основой неживой природы, структурообразующим элементом многочисленных минералов. Кремний способен образовывать непрочные и менее разветвленные цепи, тем самым уступая место в живой природе углероду. Кремний является вторым элементом по распространенности в природе после кислорода. Встречается только в связанном состоянии в горных породах в виде оксидов, силикатов, алюмосиликатов, из которых на 90 % состоит земная кора.

Содержание германия, олова и свинца — порядка 10^{-3} – 10^{-4} %. Эти элементы в природе находятся в виде сульфидов или оксидов.

Углерод (C) — химически инертный, распространенный неметалл. Кларк углерода в земной коре — $4,8 \cdot 10^{-2}$ ($2 \cdot 10^{-2}$) %, почве — 0,4 %, золе растений — 0,5 %, речных водах — 6,9 мг/дм³ ($\text{C}_{\text{орг}}$), в организме человека — 16 кг (около 23 % массы тела). Суточное потребление с пищей — 300 г. Период полувыведения — 37 сут.

Основные соединения углерода: известняк, уголь, природный газ, углекислый газ, нефть, графит, алмаз. Карбонаты обогащены изотопом ^{13}C , а органическое вещество — ^{12}C . Наиболее часто встречаются соединения C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} . В природе широко распространен аморфный углерод (кокс, сажа, уголь), составляющий основу атмосферных техногенных аэрозолей. Обнаружены фуллерены — углеродные атомарные сферические многогранники, имеющие замкнутую устойчивую оболочку. В центре фуллерена могут находиться атомы урана, германия и др. Они могут быть токсичными и попадать в организм через мембраны.

Электронное строение и размер атома, среднее значение электроотрицательности углерода (2,5) объясняют прочность связи C—C и склонность атомов углерода к образованию длинных гомоцепей, что необходимо при построении органических соединений живых организмов. Кроме того, средняя электроотрицательность позволяет углероду образовывать малополярные связи со структурными элементами органики — H, O, N, S и др. Это дает возможность углероду создавать огромное число биомолекул.

Углерод химически инертен при обычной температуре и давлении. Образует устойчивые ковалентные связи: неполярные для C—C и полярные для C—H, C—O, C—N, C—S. Способность углерода к полимеризации — образованию гетерогенных полимерных молекул, несущих структуре упорядоченность и информацию —

создала предпосылки для развития жизни. Углерод взаимодействует с широким спектром химических элементов — металлов и неметаллов. Метан (CH_4) считается прототипом многочисленных органических соединений. Последние могут образовывать открытую (алифатические соединения) и закрытую (карбоциклические соединения) цепи. Большинство видов органических соединений создано искусственным путем. Из неорганических соединений наиболее распространены CO_2 , меньше CO .

Углерод является накопителем солнечной энергии, которая используется человеком в виде топлива. Возможно, в добиосферном синтезе протоорганизмов из углерода основную роль выполняла ионизирующая радиация. Под ее влиянием вначале мог сформироваться первичный строительный органический материал: углеводы, аминокислоты, липиды, нуклеотиды и др. Впоследствии происходили мутации, которые привели к усложнению биомолекул и созданию живых организмов.

Геохимические барьеры углерода — биогеохимический, сорбционный. Активно мигрирует в любых условиях.

Практическое значение имеют следующие соединения углерода: углекислота и соли угольной, щавелевой и других кислот, соединения циана и родана, ископаемые смолы, парафины, нефть, битумы, углеводородные газы, угли, алмаз, графит, карбиды, карбонаты Ca , Mg , Zn , Pb , Fe , Co . Угольная кислота геохимически связана с двумя процессами: непосредственным выделением CO_2 из охлаждающихся магм (ювенильная CO_2) и вытеснением из карбонатов более сильными кислотами.

Диоксид углерода (CO_2) постоянно образуется в тканях организма в процессе обмена веществ, выполняет важную роль в регулировании дыхания и кровообращения. Высокая концентрация CO_2 (более 10 %) во вдыхаемом воздухе вызывает сильный ацидоз — снижение pH крови, одышку и паралич дыхательного центра. При растворении в воде CO_2 образуется угольная кислота (H_2CO_3). Постоянно присутствующая в организме водородно-карбонатная система ($\text{H}_2\text{CO}_3\text{—HCO}_3^-$) служит главной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей поддержание кислотно-основного гомеостаза, постоянного значения pH крови около 7,4.

Продуктом неполного окисления углерода является оксид углерода (CO), или угарный газ, он ядовит и чрезвычайно опасен для организма. Часть его (около 10 мл в сутки) образуется внутри организма в процессе кроветворения. Высокое химическое сродство CO(II) к Fe(II) является основной причиной взаимодействия оксида углерода с гемоглобином, что приводит к отравлению организма. Антидотом в данном случае является чистый от угарного газа воздух или введение Fe(II) . Среди углеводородов известно более 1300 токсичных соединений, из полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) — более 400 соединений. Особенно опасны хлорпроизводные диоксина. Большое число метиловых соединений нарушают наследственные функции человека. Токсичны нефть, газ.

В организме человека C выступает химическим элементом-органогеном первостепенного значения. Элемент является структурной основой органической материи. Больше всего его аккумулируется в мышцах (40 %) и скелете (37 %).

В почвах углерод определяет плодородие и химический состав. Элементы, захваченные органическим веществом почвы, образуют органо-минеральные комплексы, которые становятся более подвижными и доступными для корневой системы растений.

Количество углерода, связываемого ежегодно сухопутными растениями в фотосинтезе, оценивается в 46 млрд т. Общий современный годовой расход CO_2 атмосферы составляет около 25–30 млрд т, из них на долю леса приходится 15 млрд т.

Общая масса углерода в поверхностной гидросфере и водах осадочной оболочки составляет $80 \cdot 10^{18}$ т при соотношениях органического и карбонатного углерода 1 : 36 и 1 : 3 соответственно. Отношение органического и карбонатного углерода в водных системах уменьшается в следующем ряду: океаны 1 : 36, ледники 1 : 8, озера 1 : 2, реки 1 : 0,6, болота 1 : 0,3. Среднее содержание органического вещества в расчете на углерод изменяется в водных системах таким образом: в океане – 0,77 мг С орг/дм³, ледниках – 0,70 мг, озерах – 6–30 мг, реках – 15 мг, болотах – 75 мг С орг/дм³. Масса карбонатного углерода в поровых водах Мирового океана ($19\text{--}33$) $\cdot 10^{18}$ г сопоставима с его массой в водной толще $38,1 \cdot 10^{18}$ г.

Техногенез углерода оценивается через его круговорот в биосфере. Активное использование топлива для выработки энергетических ресурсов усиливает концентрацию углекислого газа, создает парниковый эффект, приводит к изменению климата, изменяет комфортные условия жизни живых организмов. По использованию (технофильности) углерод занимает первое место.

Кремний (Si) – наиболее распространенный в природе, жизненно важный неметалл. Среднее содержание кремния в земной коре – 27,7 (27,99) %, почве – 33 %, золе растений – 15 %, речных водах – 6,13 мг/дм³. В организме человека содержится 2–7 г кремния. С возрастом его количество уменьшается. Суточное потребление с пищей – 18 мг. Период полувыведения – 60–90 сут.

При низких температурах кремний инертен, при высоких – активен. Оксид кремния слабо растворим в кислых и нейтральных средах. При гидратации дает разнообразные труднорастворимые слабые кремниевые кислоты (силикаты). Типичная степень окисления +4. При обычных температурах взаимодействует с F, при высоких – с H, C, Cl, S.

В природе кремний образует кислотные комплексные анионы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ или $[\text{SiO}_3]^{2-}$, в метеоритах известен силицид (CSi – карбид силиция). Кремний создает структуры типа цепей, вязи, пластин и др. Оксид Si, как и его слабые кислоты, легко растворяется в щелочных условиях, образуя золь. В воде эти кислоты слабо растворимы, легко образуют золи и гели. Эти свойства определяют ход миграции кремния.

Черный аморфный кремний получается при восстановлении SiO_2 углеродом. Кристаллы полупроводников представляют собой серо-голубой металл. Аморфный кремний не реагирует с соединениями, кроме HF, растворяется в горячей щелочи.

Известно более 1500 минеральных видов Si, преобладают силикаты (847) и алюмосиликаты. Запасы кремния неограниченны. Все эндогенные и многие экзогенные процессы протекают в окружении кремния, поэтому он влияет на гео-

химию этих процессов. Геохимический барьер для кремния кислый. Элемент слабо подвижен в гипергенных условиях. Накопление и обилие SiO_2 отвечает серии таких геохимических процессов, в которых отсутствуют сильные щелочи и щелочные земли.

Кремний входит в состав мукополисахаридов, где прочно связан эфирными связями при взаимодействии ортокремниевой кислоты с гидроксильными группами углеводов. В составе биомолекул кремний соединен только с атомами кислорода ($\text{Si}-\text{O}$), так как энергия этой связи выше энергии связей Si с водородом, углеродом, серой и др.

Известно большое число синтетических кремнийорганических соединений: силиконы, метилсиликоны, силанолы, силотраны, силоксаны, полиорганосиланы и др. Это объясняется прочностью и химической инертностью связей $\text{Si}-\text{C}$.

В стоматологической практике используется оксид кремния (SiO_2) для составления силикатного цемента и стоматологического фарфора, придавая им большую твердость и химическую стойкость. Кварцевое стекло из чистого кремнезема почти не задерживает ультрафиолетовых лучей, поэтому его используют для создания ртутно-дуговых ламп, которые применяются в физиотерапии и для стерилизации операционных.

В организме человека кремний концентрируется в волосах, хрусталике глаза, соединительной ткани, мышцах, крови, костях, коже. Кремниевая кислота является строительным материалом, стимулятором роста соединительных тканей. Снижает вероятность возникновения раковых заболеваний. Положительно влияет на метаболизм P , Cl , F , S , Mo , Mn , Co . Тормозит поглощение Sr , Cd , Al растениями. Уменьшает токсичность избытка марганца.

Заболевания, вызванные избытком кремния: силикоз легких, потеря эластичности мягких тканей, кожи, кровеносных сосудов, прочности костей, атеросклероз. Кремний попадает в организм с продуктами питания и пылью.

В растениях содержание кремния изменяется от 0,1 до 15 %, в морских организмах его больше. Растения-концентраторы кремния: хвощ, пырей, крапива. Животные содержат примерно одинаковое количество кремния с растениями.

Наиболее интенсивно загрязняют природную среду предприятия по добыче и переработке кремнийсодержащих руд, абразивов, стекла, керамики, огнеупоров, цемента, транзисторов. Наибольшее количество силикатной пыли дают асбест, серпентин.

Используется в полупроводниках, сплавах, полимерах.

Германий (Ge) – рассеянный, нетоксичный, хрупкий неметалл. Устойчив к воздействию воздуха, воды, кислот (кроме азотной) и щелочей. Гомолог кремния и углерода. Устойчивы соединения катионогенного $\text{Ge}(\text{II})$ и анионогенного $\text{Ge}(\text{IV})$.

Среднее содержание германия в земной коре – $1,8 \cdot 10^{-4}$ ($1,4 \cdot 10^{-4}$) %, почве – $5 \cdot 10^{-4}$ %, золе растений – $1,4 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах – 0,11 мкг/дм³. В организме человека содержится 10 г и 0,44 мг в крови. Суточное потребление его с пищей – 0,4–1,5 мг. Период полувыведения составляет около 320 сут.

Германий(IV) способен переноситься в газовой и водной фазах, типичны его полупроводниковые и металлоорганические соединения.

Свойства германия близки к кремнию и олову. В природе встречается как примесь к силикатам, ниоботанталатам в виде аниона $[\text{GeO}_4]^{4-}$ в незначительных количествах. Германий рассеян в разных геофазах и геозонах. Типичные спутники — сульфиды серебра и меди, станнин, цинковая обманка, частично соединения сульфида висмута. Отмечена высокая концентрация германия в золе каменного угля (до 1,5 %). Некоторые его соединения летучи. В экзогенном процессе накапливается в железных и угольных месторождениях, в зонах активной вулканической деятельности.

Известно 20 минералов германия, из них 8 сульфидов и 12 оксидов. Собственные месторождения германия формируют: германит $\text{Cu}(\text{Fe}_{0,5}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}))(\text{Ge}_{2,7} - 10,6 \%)$, реньерит $\text{Cu}(\text{FeGeS})_4 (\text{Ge}_{5,9} - 8,7 \%)$. Извлекают как побочный продукт очистки Zn и Cu из бурого угля. Во многих минералах значительная часть германия приходится на легкорастворимую форму (50–100 %). Металлогенические ресурсы германия равны 6 млн т.

Геохимические барьеры для германия — сорбционный, кислородный. Соединения германия слабоподвижны.

Биологическая роль окончательно не выяснена. Органическое соединение германия $[\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{O}_1 \cdot n]$ синтезировано в Японии профессором Асаи в качестве противоракового средства. Обладает также защитным свойством против радиоактивного облучения, понижает кровяное давление, вызывает обезболивающее действие. Соединения германия усиливают процессы кроветворения в костном мозге. Данных о патологичном воздействии германия на организм человека пока мало.

В последние годы синтезированы органические и комплексные соединения германия, которые обладают нейротропной, анальгезирующей, гипотензивной, фунгицидной, бактерицидной, противовирусной, антималярийной, антирадиационной и противоопухолевой активностью, перспективны разработки по лечению СПИДа.

Растения-концентраторы германия — хвойные, хвощи, папоротники, женьшень, алоэ, чеснок, черная плесень, некоторые виды грибов и лишайников. Даже в небольших количествах он тормозит прорастание семян и рост растений.

Техногеохимия германия не изучалась. Он имеет один из самых низких коэффициентов техногенного использования (0,8). Много германия поступает в отходы при добыче и переработке углей в атмосферу в виде пыли, так и воды. При переработке железных руд более 90 % германия включается в чугун и теряется с газами. Его много в отходах при обогащении сульфидных руд и практически всех производств.

Олово (Sn) — токсичный, мягкий, пластичный металл. Среднее содержание Sn в земной коре — $2,2 \cdot 10^{-4}$ ($2,3 \cdot 10^{-4}$) %, почве — $1 \cdot 10^{-3}$ %, золе растений — $5 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах — 0,5 мкг/дм³. В организме человека содержится 14 мг Sn. Суточное потребление с пищей — 0,2–3,5 мг и 38 мг при регулярном употреблении консервированной пищи. Период полувыведения — 56–400 сут.

Геохимическое сходство у олова с Si, изоморфизм с Si^{4+} , сродство к O_2 , S, F, Cl. Соединения Sn^{2+} растворимы в воде, а SnO_2 и SnO практически нерастворимы. Проявляет валентность II и IV. Образует органо-металлические соединения. Оксиды олова нерастворимы.

Олово — элемент двойственной природы в геохимии, дает ионы типа купро с активной поляризацией и высокой прочностью связи электронных оболочек. По строению оно близко к свинцу, по пропуску оболочки в слое $N(f)$ примыкает к цирконию и молибдену. Отсюда его связь с цирконием и молибденом, а также с сульфидными комплексами (цинком и свинцом).

Диоксид олова (SnO_2) выпадает в осадок при низких и средних значениях pH, легко образует золи и гели, подобно кремнезему. В сильнощелочной среде растворяется с образованием станнатов. Он относится к слабым основаниям. Ионы олова имеют вид $\text{Sn}^{4+} \cdot [\text{SnO}_3]^{2-}$, $[\text{SnS}_3]^{2-}$, $[\text{SnO}_4]^{4-}$, $[\text{SnS}_4]^{4-}$, $[\text{SnS}_6]^{8-}$. При низких значениях величины pH происходит разложение комплексов, при высоких — их растворение. Олово осаждается всеми кислотами.

Если кислотность понижена воздействием карбонатных пород, происходит задержка в осаждении оловянного камня.

В гипергенных условиях олово образует россыпи при выветривании породы, что приводит к накоплению касситерита (SnO_2). Большой удельный вес, особый блеск и цвет служат типичными внешними признаками этого минерала.

Известно 77 минералов олова. Преобладают халькогениды, основной — касситерит. Геохимические барьеры олова — кислородный, механический. Элемент слабо подвижен в любой обстановке. Со многими металлами образует сплавы, а с Si и C не реагирует.

Сведения о биологической функции олова противоречивы. Оно поступает в организм человека с пылью воздуха, с кислыми продуктами питания, консервированными в жестяных банках, которые покрыты слоем олова. Растворяется в кислой среде и поступает в кровь как токсикант. При длительном контакте легких человека с пылью, обогащенной оловом, возможно развитие станноза (пневмокониоза).

Олово аккумулируется в организме человека в печени, почках, скелете, мышцах, с возрастом накапливается. Интоксикация организма начинается при содержании 250 мг/кг. Токсичная доза — 2 г. В малых дозах стимулирует рост крыс.

В стоматологии олово входит в состав пломбировочных материалов. Как средство против кариеса зубов используется фторид олова.

Содержание олова в почвах изучено недостаточно. Растения поглощают его мало из-за слабой растворимости и аккумулируют в корнях. ПДК в пищевых продуктах олова следующие (мг/кг): 100 — молочные продукты, соки, фрукты; 200 — рыбные, мясные, овощи.

Техногенез олова высок из-за поступления его в природную среду как от промышленных предприятий, так и с бытовыми отходами. Высокотоксичное и хорошо растворимое метилированное олово $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ образуется в анаэробных условиях в загрязненных водах.

Свинец (Pb) — мягкий, сильнотоксичный металл. Свинец устойчив к действию кислорода и воды, растворяется в азотной кислоте. Среднее содержание Pb в земной коре составляет $14 \cdot 10^{-4}$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$ %), почве — $1 \cdot 10^{-3}$ %, золе растений — $1 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах — 3 мкг/дм³. В организме человека содержится 120 мг свинца. Суточное потребление с пищей — 0,06–0,5 мг. Курильщики дополнительно получают 1 мкг свинца от каждой сигареты. Период полувыведения — 10 000 сут. ПДК рабочей зоны — 0,01 мг/м³.

Наиболее устойчивые валентности свинца II и IV. Образует амфотерные ионы и сплавы со многими металлами. Степень растворимости соединений различна: от нерастворимых (PbS и др.) до высокорастворимого Pb(NO₃)₂.

Все соединения свинца в природе двухвалентны, за исключением PbO₂, Pb₃O₄. Повышенная поляризация понижает растворимость его соединений. В сочетаниях с простыми анионами растворимость свинца увеличивается, с комплексными — понижается. Типична кристаллизация свинца с кальцием, хотя энергетически свинец сильнее и вытесняет кальций из соединений. Свинец образует соли соляной, угольной, серной, хромовой, молибденовой, фосфорной кислот. Известно 315 минералов Pb, из них халькогенидов более 139. Основные минералы — галенит (PbS), церуссит, англезит. Примеси элементов в галените: Sc, Te, Ag, Bi, Ni, Sb, Zn, Cu, Fe, As, Cd, Sn, In, Au, Ag, Re.

В зоне окисления галенита происходит следующая трансформация его соединений от кислых до щелочных: PbS (галенит) → PbSO₄ (англезит) → PbCO₃ (церуссит) → Pb₅(PO₄)₃Cl (пироморфит) → Pb₅(VO₄)₃Cl (ванадинит).

Барьеры для свинца — щелочной, сорбционный, термодинамический. Мигрирует в кислой среде окислительной и восстановительно-глеевой обстановок.

Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. В организме человека 95 % свинца сосредоточено в костной системе. Норма в костной системе — 6 мкг/г. Избыток влияет на развитие кариеса. Усиливает токсичность других металлов. При отравлении свинцом нарушается обмен гемоглобина, угнетается выделение Fe в порфириновое кольцо. Свинец образует с серой прочные связи в белках, происходит отравление ферментов. Наиболее токсичное органическое соединение — тетраэтилсвинец. Токсичная доза свинца — 1 мг/дм³, летальная — 10 г в сут.

Растения-концентраторы свинца: мхи, лишайники, черника, папоротник, хвощ, осока. Концентрируется в корнях. Растения аккумулируют 0,003–0,005 % от его валовой формы, норма — 5–10 мг/кг, токсичная доза — от 30 мг/кг. Свинец с возрастом накапливается в организме, что может способствовать развитию различных патологий. Коэффициент накопления свинца в растениях низкий (0,18).

В медицинской практике соединения свинца используются как вяжущее антисептическое средство и в составе свинцового пластыря.

Для почвы ПДК свинца составляет 20 мг/кг, с учетом фона — 6 мг/кг (растворимого) и 32 мг/кг (валового). Основной загрязнитель почв свинцом — автотранспорт. Свинец поглощается органикой, глинами, гидроксидами Fe, Mn, Al.

В зависимости от мощных источников выброса загрязнение свинцом прослеживается на расстоянии до 10 км. Содержание свинца в почвах около интенсивных магистралей достигает величин 40–3000 мг/кг.

Среди заболеваний населения имеются патологии, связанные с накоплением свинца.

8.3. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VA-ГРУППЫ

В VA-группе химические элементы N, P, As, Sb, Bi расположены в последовательности сверху вниз в Периодической системе. Атомы этих элементов имеют по пять валентных электронов на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня, из них в невозбужденном состоянии атома не спарены по три *p*-электрона. При возбуждении атомов происходит распаривание *s*-электронов и переход одного из них на *d*-подуровень, за исключением азота, внешние электроны которого не имеют низлежащего *d*-подуровня. Поэтому атомы химических элементов этой группы могут образовывать три, четыре и пять ковалентных связей. Атом азота является исключением и не может образовывать больше четырех ковалентных связей.

Химические элементы VA-группы проявляют степени окисления +1, +2, +3, +4, +5, –3. С увеличением радиусов атомов вниз по группе от азота к висмуту закономерно уменьшается энергия ионизации и относительная электроотрицательность, поэтому ослабляются неметаллические свойства этих элементов и для последнего в группе висмута характерно преобладание металлических свойств, а вверху группы азот и фосфор – типичные неметаллы. Мышьяк и сурьма, как переходные элементы в VA-группе, имеют амфотерные свойства. В оксидах элементов этой группы проявляется степень окисления +3 и +5. Для азота также характерна степень окисления +1, +2, +4. Оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_5$ элементов этой группы и соответствующие им гидроксиды HЭO_3 , $\text{H}_3\text{ЭO}_4$ проявляют кислотные свойства.

Азот имеет широкий спектр степеней окисления от –3 до +5. Наиболее характерными соединениями азота с разными степенями окисления являются: аммиак NH_3 и катион аммония NH_4^+ (–3), гидразин N_2H_4 (–2), гидроксиламин NH_2OH (–1), молекулярный азот атмосферы N_2 (0), оксид N_2O (+1), оксид NO (+2), оксид N_2O_3 и азотистая кислота HNO_2 с ее солями нитритами (+3), диоксид азота NO_2 (+4), оксид азота N_2O_5 и азотная кислота HNO_3 с ее солями нитратами (+5). Азот отличается по свойствам от своих групповых аналогов вследствие отсутствия в основном состоянии его атомов *d*-подуровня. Атом азота не может образовывать более четырех ковалентных связей, причем три из них за счет неспаренных электронов *2p*-подуровня образуются по обменному, а одна – по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов на *2p*-подуровне. Азот выполняет важную строительную функцию в белках, входит в состав природных нитратов, называемых селитрами калия, натрия, кальция.

Фосфор в природе образует апатиты и фосфориты, в организме выполняет энергетическую функцию.

Остальные элементы этой группы встречаются в природе редко с содержанием от 10^{-4} % мышьяка и 10^{-6} % висмута. Они входят в состав в основном сульфидов: аурипигмент As_2S_3 , реальгар As_4S_4 , антимонит Sb_2S_3 , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$.

Азот (N) относится к токсичным и жизненно необходимым неметаллам. Образуется множество органических и неорганических соединений. Основной компонент воздуха (массовая доля 76 %).

Среднее содержание азота в земной коре — $25 \cdot 10^{-4}$ ($2 \cdot 10^{-3}$) %, почве — 0,1–5,0 %, золе растений — 20 %, в речных водах — 1 мг/дм³. В организме человека содержится 2,1 (1,8) кг азота (около 3 %). Суточное потребление с пищей — 13–16 г. Период полувыведения — 90 сут.

Отличие азота от других элементов своей группы заключается в отсутствии *d*-орбиталей, малом размере атома и высокой электроотрицательности. Степень окисления изменяется от N^{5+} (N_2O_5) до N^{3-} (NH_3 — аммиак). Кислотные свойства максимальны среди элементов своей группы и снижаются от N^{5+} до N^{3-} . Координация азота с кислородом, водородом и фтором составляет 3. Окислительно-восстановительный потенциал основных соединений изменяется от положительных до отрицательных значений.

Количество соединений у азота, как и углерода, очень большое. Преобладают нитриды и нитраты. Чаще других в природе встречаются нитраты калия, натрия, кальция — селитры и аммиачные соединения (NH_4 — аммонийный азот). Известны многочисленные оксиды азота, галогениды, токсичные бензопиразины и бензонитрилы.

Молекулярный азот (N_2) инертен вследствие большой прочности его двухатомных молекул из-за тройной связи между атомами азота в молекуле и высокой энергетической связи среди газов — 940,5 кДж/моль. Поэтому при обычной температуре азот реагирует только с литием. В природе азот известен в виде комплексных кислородных ионов, редко — в виде $[\text{NH}_4]^+$ или $[\text{SCN}]$. Соли этих ионов известны лишь как современные образования, за исключением селитры. Самыми важными природными соединениями являются соли $[\text{NO}_3]$ в сочетании с K и Na, которые относятся к растворимым и подвижным. Концентрируются в условиях сухого пустынного климата.

Из соединений азота, в которых он проявляет степень окисления —3, практическое значение представляет аммиак и его производные — соли аммония и аминокислоты (строительные белки живых организмов).

Известно 42 минерала азота, из них 10 нитратов и 10 сульфатов. Геохимические барьеры для азота — биогеохимический, сорбционный.

В организме человека содержание азота в эритроцитах крови составляет 5,2 %, что в 4 раза больше, чем в плазме; в волосах и ногтях — около 15 %. Азот является составной частью аминокислот, белков, витаминов, гормонов. Образуется полярные связи с атомами водорода и углерода в биомолекулах. Аминогруппа $-\text{NH}_2$ с основными свойствами выполняет важную функцию в молекулах нуклеиновых кислот. Организм человека и животных должен получать часть необходимо-

го азота в виде аминокислоты, так как организм не в состоянии синтезировать все из них. Растения могут усваивать азот из почвенного раствора и элементарный газообразный азот из воздуха.

Растворимость азота в воде такая же, как и кислорода. При повышении его содержания в крови может возникнуть кессонная болезнь, которая считается профессиональной для водолазов при быстром подъеме с глубины. Пузырьки элементарного азота при резком падении давления выходят из крови и закупоривают мелкие сосуды, что может привести к параличу и смерти.

Наиболее токсичны среди азотистых соединений цианиды, меньше — оксиды азота, нитраты, нитриты. Оксид азота образуется при сжигании горючего в двигателях самолета. Он является одним из факторов, разрушающих озон.

Растения беднее азотом (1,5–3,0 % в сухом веществе), чем животные (7,5–10,0 %) и бактерии (9,6 %). Среди растений встречаются нитрофилы: амарантус (до 16 % NO_3 в сухом веществе), пырей, пшеница, табак, иван-чай, крапива, хмель, малина и др.

Дефицит азота (в виде белковых соединений) характерен для живых организмов большинства природных ландшафтов. По органам растений азот распределяется неравномерно. В картофеле, огурцах и кабачках он сосредоточен в кожуре, капусте — в кочерыжке и верхних листьях, моркови — в сердцевине. Допустимые уровни содержания нитратов для открытого грунта разные у каждого вида культур.

Основное количество техногенного азота попадает в атмосферу в форме его оксидов, создавая условия для формирования кислотных дождей и туманов, которые наносят ущерб строительным сооружениям. Кроме того, оксиды азота NO_2 и NO относятся к парниковым газам и могут влиять на климат. Избыток азота в водоемах приводит к их зарастанию.

Фосфор (P) — распространенный, жизненно необходимый, токсичный неметалл. Содержание фосфора в земной коре 0,1 (0,1) %, почве — $8\text{--}10^{-2}$ %, золе растений — 7 %, речных водах — 20 мкг/дм^3 .

В организме человека содержится 650 г фосфора. Суточное потребление с пищей — до 2000 мг. Период полувыведения — 2055 сут.

У фосфора высокая энергия ординарных связей (P–P), это дает большое число аллотропных модификаций. Наиболее распространен белый α -P, встречается также красный и черный фосфор. Белый фосфор химически активен и взаимодействует со многими металлами и неметаллами с выделением большого количества тепла. Образуются фосфи́ды (Ca_3P_2 и др.) и фосфаты — соли фосфорной кислоты. *В концентрированных растворах при кислой pH фосфаты формируют полифосфаты типа полимеров — структурные аналоги нуклеиновых кислот — зародыши жизни.* Такие условия были характерны на раннем этапе формирования Земли. Как и азот, проявляет валентность от III до V.

Известно большое число токсичных галогенидных соединений фосфора (фториды, хлориды, оксифториды, оксихлориды), а также сульфохлорид и гидрид.

Фосфор известен в природе в виде комплексного кислородного иона $[\text{PO}_4]^{3-}$. Соли трехосновной кислоты дают однозамещенные растворимые фосфаты и труднорастворимые двух- и трехзамещенные соли. Фосфорная кислота слабая и легко

вытесняется угольной и серной. Этим объясняется миграция фосфора и его солей, большая роль его в живом веществе, многочисленность и разнообразие фосфорнокислых соединений в зоне гипергенеза. Характерным осадителем фосфора являются карбонатные соединения.

Наиболее распространены в природе соединения фосфора гипергенного происхождения (50 %) — накопление их связано с биогеохимическими процессами. В 2 раза меньше их в гидротермальных жилах и пегматитах разных магм, на долю первично-магматических соединений приходится 5 %. Основные черты его миграции определяют два минерала — фосфорит и вивианит. Известно 239 минералов фосфора, из них 178 гидрофосфатов, 41 фосфат и 9 силикатов. Геохимические барьеры для Р — щелочной, карбонатный, сорбционный. Соединения растворимы и элемент подвижен в кислой среде.

Фосфор является составной частью нуклеиновых кислот, фосфолипидов, нуклеотидов (АТФ, АДФ), протоплазмы и клеток растительного и животного происхождения. Он регулирует процессы фотосинтеза, обмена азота, мембранные, буферные и другие реакции. Участвует в углеводном, жировом и азотном обмене растений, в составе костей. Фосфорная буферная система является основной в крови. Сахара и жирные кислоты не могут быть использованы клетками в качестве источников энергии без предварительного фосфорилирования. А. Е. Ферсман назвал его элементом жизни и мысли.

В организме человека 86 % фосфора входит в состав тканей костей и зубов. Нормальное соотношение Р : Са составляет 1 : 2. Участвует во всех физиологических процессах. В продуктах питания максимально накапливается в плавленом сыре (0,8 %), печени (0,5), овсе (0,4), яйце и рыбе (0,2 %).

Заболевания, вызванные недостатком фосфора: рахит, пародонтоз, снижение усвоения кальция. У растений замедляется рост, появляется крапчатость, увядание листьев, сокращение плодоношения. Доступность фосфора повышают витамин D и жиры.

Заболевания, вызванные избытком фосфора: нарушение всасывания магния и железа. Фосфор ухудшает состояние пресных озерных водоемов, вызывая их зарастание, как и азот. При этом снижается содержание кислорода, но увеличивается — хлорофилла.

Ряд соединений фосфора используется в качестве лекарственных препаратов. Фосфорорганические соединения, содержащие связь С—Р, являются сильными нервнопаралитическими ядами, входят в состав боевых отравляющих веществ.

Фосфор применяется в производстве удобрений, инсектицидов, синтетических моющих средств, при обработке металлов. Наибольшее количество фосфора поступает в природную среду при добыче, производстве и использовании фосфорных удобрений и инсектицидов. Он встречается в отходах металлургических и химических производств, органического синтеза, пластмасс, производства спичек, пиротехнических изделий.

Мышьяк (As) — редкий, физиологически активный, токсичный полуметалл. В природе известен стабильный ^{75}As (100 %). Среднее содержание мышьяка в земной коре — $1,5 \cdot 10^{-4}$ ($1,8 \cdot 10^{-4}$) %, почве — $5 \cdot 10^{-4}$ %, золе растений — $3 \cdot 10^{-5}$ %,

речных водах — 2 мкг/дм³. В организме человека содержится 18 мг мышьяка. Суточное потребление с пищей — 1 мг. Период полувыведения — 1–40 сут.

У мышьяка слабо выражены металлические свойства элемента, он характеризуется повышенной кислотностью, As⁵⁺ является ангидридом, а As³⁺ — слабым основанием. Мышьяк проявляет повышенное сродство к Cl, H, O, S, F. Входит в состав многих металлоорганических соединений. Такие арсины образуют устойчивые соединения с переходными металлами. Мышьяк трудно поддается десорбции, которая снижается со временем. Некоторые бактерии участвуют в метилировании и алкилировании мышьяка с образованием летучих форм.

Геохимия мышьяка более сходна с сурьмой и висмутом, чем с фосфором. Его свойства зависят от pH среды и термодинамических условий. В природе встречаются валентности III, V и заряды As³⁺, As³⁻, As⁵⁺, [AsO₄]³⁻.

Известны минеральные виды арсенатов с Fe³⁺, Cu, Pb, Zn, Co, Bi, U, Ca, Mg (около 60), многочисленны сульфоанионы (35). В гипергенной зоне ведущее место занимает As⁵⁺, однако более устойчивы соединения As³⁺. Мышьяк сорбируется глинами и илами, арсенаты мигрируют в океан. Известно 368 минералов мышьяка (преобладают гипергенные), из них 213 гидроарсенаты и арсенаты. Основное количество их представлено в силикатной форме. Формирование минеральных видов мышьяка в гипогенных условиях протекает в пневмолитах и гидротермалитах при температурах 400–250 °C.

Геохимический барьер для мышьяка — восстановительный сероводородный. Элемент слабо подвижен в любой обстановке.

Мышьяк концентрируется в печени, почках, селезенке, легких, костях, волосах. Содержание его в цельной крови — 2,5 мг. Много его в мозговой ткани и мышцах. Накапливается в организме постепенно и не выводится из него полностью, что используется в судебной медицине при определении отравления мышьяком. Мышьяк участвует в окислительно-восстановительных реакциях, может заменять фосфор. Активирует SH-содержащие ферменты (метилтрансферазы) и угнетает их при интоксикации. Предполагается участие мышьяка в нуклеиновом обмене, синтезе белка и гемоглобина. Он отключает систему восстановления ДНК в организме, что открывает путь к мутациям в клетках.

Естественные источники мышьяка: морская рыба (особенно печень), устрицы, креветки (147 мг/кг), лангусты, коровье молоко, рис коричневый. В морской воде содержится 2–5 мкг/дм³.

Заболевания, вызванные недостатком мышьяка: повышение содержания в организме Cu и Mn, нарушение функции хромосом и митохондрий, угнетение роста.

Заболевания, вызванные избытком мышьяка: депрессия, расстройство памяти, речи, слуха, зрения, обоняния, внимания; поражение кожи и ее придатков (волосы, ногти); рак гортани, легких и глаз; лейкоз; энтероколит; аномалии скелета и мочеполовой системы; замедление роста. Токсичная доза мышьяка — 5–50 мг, летальная — 50–340 мг. Соединения As(III) более токсичны, чем As(V). У мышьяка самая высокая патологичность (19 патологий).

Подвижность мышьяка в почвах прямо пропорциональна уровню его поступления и обратно — времени и содержанию железа и алюминия. Наиболее ток-

сичными в почве являются арсенат натрия и его оксид. Токсичность мышьяка может быть снижена внесением в почву FeSO_4 и CaCO_3 , фосфатных удобрений.

На растения мышьяк действует в основном как ингибитор обмена веществ, резко снижая урожайность, особенно при недостатке фосфора. Концентрируется в корневой системе растений. Наиболее богаты мышьяком морские животные и растения. Токсичность соединений для водных растений возрастает в ряду арсин $\rightarrow$ арсениты $\rightarrow$ арсенаты $\rightarrow$ органические соединения. Растения-концентраторы мышьяка: планктон, съедобные грибы. В растениях стимулирует фиксацию азота и рост ряда азотобактерий.

Мышьяк используется в сплавах, полупроводниках, пестицидах, стеклах. Входит в состав боевых отравляющих веществ (иприт, люизит). Основные источники загрязнения мышьяком следующие: добыча и обогащение руд мышьяка и других металлов, пестициды, удобрения, тепловые электростанции, металлургическая, машино- и приборостроительная, стекольная, химическая промышленность. Много мышьяка в пыли воздуха вышеперечисленных производств, сточных водах, бытовом мусоре.

Сурьма (Sb) – токсичный, редкий полуметалл. Среднее содержание сурьмы в земной коре равно $0,2 \cdot 10^{-4}$ ($3 \cdot 10^{-5}$) %, почве – 0,9 мг/кг, речных водах – 1 мкг/дм³. В организме человека содержится 8 мг сурьмы. Суточное потребление с пищей – 48 мкг (усваивается до 15 %). Период полувыведения – 40–730 сут.

Сурьма обладает амфотерными свойствами с валентностями III и V. Природные соединения принадлежат к различным группам: самородная сурьма и сплавы с серебром и мышьяком, сульфиды, оксиды, соли сурьмяной кислоты.

Сурьма относится к низкотемпературным элементам, и ее отложение в рудных жилах происходит в геофазах с интервалом температур 200–50 °С гидротермальных процессов. В чисто сурьмяных первичных месторождениях образуется антимонит (Sb_2S_3).

В зоне гипергенеза сурьмяные руды окисляются, образуя кермезит, оксиды и охры. Известно 150 минералов. Преобладают сульфиды. Геохимические барьеры сурьмы – кислородный, сорбционный. Сурьма слабо подвижна в любой среде.

Сурьма стимулирует некоторые биологические процессы, хотя ее не относят к жизненно важным элементам. Соединения Sb(III) имеют большее сродство к эритроцитам, Sb(V) – к плазме крови. Накапливается в почках, скелете, крови, волосах, щитовидной железе. Блокирует тиоловые группы, оказывает мутагенное действие. В биогеохимических провинциях с избытком мышьяка в организме человека увеличивается также количество сурьмы. Оба элемента накапливаются в щитовидной железе, угнетая ее функцию, и вызывают развитие эндемического зоба. Синергизм сурьмы и мышьяка связан с их способностью к образованию соединений с серосодержащими лигандами. При попадании большинства соединений сурьмы и висмута в пищеварительный тракт они не оказывают токсического действия, так как их соли подвергаются гидролизу с образованием слаборастворимых соединений, которые не всасываются желудочно-кишечным трактом.

Заболевания, вызванные избытком сурьмы: пневмония, фиброз костного мозга, рак легких. При острой интоксикации – лихорадка, снижение давления, дерматит, экзема. Токсичная доза сурьмы – 100 мг. Sb(V) менее токсична, чем Sb(III).

Концентрирует сурьму капуста. В растениях ведет себя аналогично фосфору. Повышенные дозы фосфора препятствуют поступлению сурьмы в растения. В наземных растениях содержание Sb составляет 0,06 мг/кг сухой массы. Концентрируется в корнях и вегетативных органах.

Используется для придания прочности другим металлам, в аккумуляторных батареях, подшипниках. Загрязняют природную среду сурьмой предприятия черной и цветной металлургии, производство цемента, кирпича, сжигание угля. Сурьма является элементом-спутником в отходах и выбросах многих производств, в минеральных удобрениях.

Висмут (Bi) — редкий, розоватый, хрупкий, токсичный металл, устойчив к действию кислорода и воды, растворим в концентрированной азотной кислоте. Среднее содержание висмута в земной коре составляет $0,48 \cdot 10^{-5}$ ($1,9 \cdot 10^{-5}$) %, почве — 0,2 мг/кг, золе растений — 1,0 мг/кг, речных водах — 0,1 мкг/дм³. В организме человека содержится 230 мкг висмута. Суточное потребление с пищей — 20 мкг. Период полувыведения — 5 сут.

Висмут имеет положительные и отрицательные заряды ионов и комплексные анионы с O, S, Se, Te. В геохимии преобладают устойчивые трехвалентные соединения сульфидов (Bi_2S_3), которые характеризуются высокой поляризацией, деполяризацией и контрполяризацией. Оксид Bi_2O_3 — типично основной, известен катион $[\text{BiO}]^+$, но он редко встречается в природе. Элемент образует соли преимущественно с анионами. Галоидные соединения висмута летучи. Распространены соли кислородных кислот с преобладанием карбонатов. Висмут имеет близкое сходство со свинцом. Соли сильных кислот висмута неустойчивы. Органические соединения висмута существуют только в анаэробных условиях.

Главными гипергенными минералами висмута являются карбонаты, серый бисмит и лимонно-желтая охра висмута. Эти вторичные минералы слабо мигрируют. Ближайшие его аналоги — Sb и Pb.

Известно более 140 минералов висмута. Преобладают халькогениды (105). Основные минералы — самородный Bi и галено-висмутин PbBi_2SO_4 . Устойчивы оксиды и сульфиды висмута. Неустойчивы его соли сильных кислот и органические соединения. В висмутидах главным породообразующим катионом является свинец, часто встречаются медь и серебро, иногда селен, мышьяк, сурьма. В интерметаллах чаще других встречаются Pd, Pt, Pb. Более 90 % висмута получают попутно из руд цветных и редких металлов. Сырьем служат свинцовые, частично медные и оловянные концентраты.

Геохимические барьеры — кислородный, карбонатный, щелочной. Частично мигрирует в сильноокислой среде.

В организме человека висмут концентрируется в печени, костях, мышцах, легких. Повышено поступление висмута у курильщиков. При попадании солей висмута в пищеварительный тракт они не оказывают токсического действия, так как подвергаются гидролизу с образованием слабо растворимых соединений, которые не всасываются желудочно-кишечным трактом. На этом основано применение висмута как лекарственного препарата. Всасывание висмута самое низкое среди полуметаллов.

Заболевания, вызванные избытком висмута: энцефалопатия, гингивит, стоматит. Токсичная доза — 300 мг. Дефицита висмута в организме человека не зарегистрировано.

Используется в электронике, сплавах, производстве катализаторов, лекарств, косметических средств и красителей. В медицине применяется в вяжущих, обволакивающих, анацидных (защита нервных окончаний) препаратах: бийохинол, бисмоверол, пентабисмол, викалин и др. Хлорид висмута (BiOCl) используется для образования искусственного перламутра.

Наибольшее количество висмута поступает в природную среду под воздействием техногенеза в виде пыли или со сточными водами, из отвалов производств при добыче, переработке и производстве. Висмут содержится в выбросах производств керамики, пластмасс, глазури, красок, медицинских препаратов, огнетушителей, полупроводников и гальваники.

8.4. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VIA-ГРУППЫ

В VIA-группу Периодической системы входят следующие химические элементы: O, S, Se, Te, Po. За исключением полония, эти элементы относятся к неметаллам. Общее название элементов VIA-группы — халькогениды (в переводе с греческого — образующие руды с медью).

Атомы химических элементов VIA-группы имеют по шесть валентных электронов на s - и p -орбиталях внешнего энергетического уровня. Из них две p -орбитали заполнены наполовину. Атомы O способны образовывать, как правило, две связи с атомами других элементов, а другие элементы этой группы — 2, 4 и 6 связей. В зависимости от состояния электронной оболочки у элементов VIA-группы бывают разные степени окисления. В соединениях с металлами и водородом они проявляют степень окисления -2 , в соединениях с кислородом и неметаллами S, Se и Te могут иметь степени окисления $+4$, $+6$, иногда $+2$ (OF_2).

Кислород по электроотрицательности ($-3,5$) уступает только фтору (-4), а во фтороксиде (F_2O) степень окисления кислорода положительна и равна $+2$. С остальными химическими элементами кислород проявляет отрицательную степень окисления, равную -2 . Исключением является перекись водорода и ее производные, в которых кислород имеет степень окисления -1 . В живых организмах O, S и Se образуют биомолекулы в степени окисления -2 . В группе по вертикали в ряду $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te} \rightarrow \text{Po}$ увеличиваются радиусы атомов и ионов, восстановительная активность, но понижаются энергия ионизации атомов, электроотрицательность и энергия сродства к кислороду. Эти свойства приводят к ослаблению неметаллических свойств халькогенов при переходе от кислорода к теллуру.

В соединении с водородом S, Se и Te образуют газы (H_2S , H_2Se , H_2Te) с неприятным запахом, за исключением кислорода, образующего воду H_2O . В водных растворах они проявляют слабокислотные свойства, но сила кислот возрастает в направлении теллура. Элементы S, Se и Te образуют два ряда кислотных оксидов: EO_2 и EO_3 и соответственно кислотных гидроксидов состава H_2EO_2 , H_2EO_3 .

Кислород (О) – самый распространенный, ведущий, жизненно необходимый, чрезвычайно реакционно-активный, парамагнитный неметалл. Образует оксиды со всеми химическими элементами, за исключением инертных газов.

Среднее содержание кислорода в земной коре 47,4 (46,5) %, гидросфере – 85,9 %, живом веществе – 70 %, почве – 0,2 мг/кг, золе растений – 1 мг/кг. В организме человека (70 кг) содержится около 43 кг кислорода. Суточное потребление с пищей – 2600 г у мужчин, 1800 г – у женщин. Период полувыведения – 14 сут.

Молекулы газообразного кислорода представлены дирадикалом O_2 , очень редко трирадикалом O_3 (озон). Окислительные реакции, сопровождающиеся выделением энергии (горение), характерны для органических соединений. Энергетические характеристики высоки, поэтому образуется прочная водородная связь в воде и ковалентная связь с другими элементами. В соединениях имеет отрицательный заряд, за исключением положительного заряда в связи с еще более сильным окислителем – фтором (OF_2).

Оксиды кислорода имеют кислую (высшие оксиды) или амфотерную (низшие оксиды) природу, и многие оксиды металлов мало растворимы в воде. Оксиды кремния, железа и алюминия (силикаты, алюмосиликаты), а также углерода и серы (карбонаты, сульфаты) являются главными минеральными составляющими Земли. Здесь кислород определяет возможность существования высших организмов. Наиболее распространена в природе связь кислорода и кремния (кварц).

Озон (O_3) – одна из аллотропных модификаций кислорода. Образуется из O_2 под действием электрического разряда в воздухе (молния в грозу) и ультрафиолетового излучения. Озон является более сильным окислителем, чем кислород. Окислительное действие озона на органические вещества связано с образованием радикалов, которые инициируют радикально-цепные реакции с биоорганическими молекулами. Такие реакции приводят к повреждению и гибели клеток, микроорганизмов. Это свойство озона используется для решения практических задач, а также для стерилизации питьевой воды и воздуха (процесс озонирования).

Кислород в свободном состоянии проникает в глубины гидро- и литосферы. Известно 2730 минералов кислорода, из них 850 силикатов (кварц и др.). Сырьевые ресурсы кислорода неограниченны. Основной источник – сжиженный воздух. В воде зимой растворено 4 мг/дм³, летом – 6 мг/дм³ кислорода. Геохимические барьеры – окислительный, органогенный. Относится к активным мигрантам.

В организме человека кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ – белков, жиров и углеводов, используется для дыхания, биологического окисления в свободном и связанном виде. При дыхании кислород проникает в кровь и соединяется с гемоглобином, образуя легко диссоциирующее соединение оксигемоглобин. В капиллярах кислород отщепляется от гемоглобина и диффундирует в клетки и ткани, где окисляет различные вещества. В результате образуется углекислый газ, который выдыхается, и вода. Создается запас энергии для других процессов. Регенерация кислорода совершается в растениях, таким образом, круговорот кислорода поддерживается на постоянном уровне.

Экологически значим недостаток кислорода. Живые организмы не выдерживают более чем 10 % изменения содержания O_2 в воздухе по сравнению с предыдущей (либо последующей) эпохой.

Норма концентрации озона в воздухе производственных помещений — 100 мкг/м^3 . При концентрации его в количестве 120 мкг/м^3 человек теряет работоспособность при нагрузке, при 160 мкг/м^3 — ухудшается функция легких, при 200 мкг/м^3 — появляются раздражение в горле и кашель. Среднесуточная концентрация озона в незагрязненных районах — $20\text{--}60 \text{ мкг/м}^3$. Озон защищает атмосферу от ультрафиолетового излучения.

В организме человека кислород подобен электричеству в электроприборах. Антиоксиданты (витамины С, Е, А и др.) не дают сжечь клетки, молекулы, выполняя роль защитных кожухов от его постоянно образующихся свободных радикалов.

Техногенез ведет к снижению свободного кислорода в атмосфере. Кислород используется для выплавки стали, при резке металлов, в химической промышленности и других видах производств.

Баланс фотосинтетического кислорода в атмосфере Земли определяют два фактора: первый — оптимальное развитие океанического планктона и растительности материков; второй — ограничение использования окисляющихся или горючих веществ.

Сера (S) — распространенный, жизненно важный, токсичный неметалл. Имеется несколько аллотропных модификаций, из которых наиболее устойчива к действию воздуха и воды S_8 . Среднее содержание серы в земной коре $2,6 \cdot 10^{-2}$ ($3,3 \cdot 10^{-2}$) %, почве — $8,5 \cdot 10^{-2}$ %, золе растений — 5 %, речных водах — $3,72 \text{ мг/дм}^3$. В организме человека содержится 98–140 г серы. Суточное потребление с пищей — 0,85–0,93 г при норме 0,90 г. Период полувыведения — до 140 сут.

В твердой и газовой фазах сера состоит из полимеров S_8 , S_6 , S_4 , S_2 , что сближает ее с С, N, Р. Она имеет заполненный $2d$ уровень и может образовывать устойчивые ковалентные связи. Типичные валентности: II, IV, VI. Менее устойчива II, более устойчива — VI.

Сера является активным кислотным элементом. Геохимия серы определяется сульфидно-сульфатными взаимопереходами, в которых могут участвовать сульфатредуцирующие бактерии. В земных условиях сера является концентратором солнечной энергии, поглощение которой происходит при восстановлении сульфатов, а также образовании H_2S и сульфидов, а ее выделение — при окислении сульфидов и элементарной серы.

Известны четыре минеральных типа серы: в самородном состоянии, сульфиды, сульфаты, сульфосоли. Растворимость соединений серы неодинакова. Кислые сульфиды легкорастворимы. Другие сульфиды труднорастворимы, за исключением щелочных металлов. Сульфаты легкорастворимы, за исключением соединений с Pb, Co, Sr, Ba. Образование серы в осадочных породах происходит в процессе восстановления сульфатов битумами. По геохимической значимости сера занимает второе место после O_2 .

Известно более 760 минералов серы. Преобладают сульфиды и сульфаты. Геохимические барьеры серы — испарительный, сорбционный. Мигрирует в кислой и окислительной средах.

В функциональном отношении сера сходна с азотом. Она определяет биологическую активность белков, сосредоточена в них, входит в состав инсулина. Основное количество серы сосредоточено в мягких тканях: мышцы, печень, кожа, кровь. Достаточное количество серы обеспечивает здоровую кожу, ногти. Серо-содержащие аминокислоты — цистин, метионин. Поддерживает баланс кислорода в головном мозге. В организме сера подразделяется на белковую и небелковую.

У микроорганизмов и растений из сульфатов почв образуются сераорганические аминокислоты, у высших животных органическая сера окисляется до сульфатной.

Наибольшее содержание серы установлено у лебедовых, крестоцветных, папоротников, хвощей, злаков, зонтичных. В пищевых продуктах содержание серы пропорционально количеству белков и повышено в мясных продуктах, рыбе, горохе.

Высокую токсичность имеет сероуглерод (CS_2), используемый в производстве искусственного волокна. Он растворяет жиры, смолы, фосфор, серу. Оксиды серы в атмосфере в избытке отрицательно влияют на легочную систему.

Заболевания, вызванные недостатком серы: образование цистиновых моче-вых камней.

Используется в химической промышленности. Выделяется загрязнитель сернистый газ. Сульфаты влияют на органолептические свойства воды, и концентрация SO_4^{2-} не должна превышать 500 мг/дм^3 .

Основными загрязнителями природной среды соединениями серы являются установки сжигания минеральных топлив (до 90 % и более), сернокислотные, суперфосфатные производства, цветная металлургия, железнодорожный транспорт, автотранспорт, крекинг углеводородов. По модулю техногенного воздействия сера занимает шестое место после углерода, натрия, хлора, кальция и железа.

Селен (Se) — очень редкий, летучий, токсичный, биологически необходимый неметалл серого цвета. Красный цвет имеет аморфный селен. Электропроводность меняется в зависимости от освещения. На воздухе горит, не взаимодействует с водой, растворяется в концентрированных щелочах и кислотах. Сходен с S и Te и относится к элементам сульфурофильной группы.

Среднее содержание Se в земной коре $5 \cdot 10^{-6}$ ($8 \cdot 10^{-6}$) %, почве — $1 \cdot 10^{-6}$ %, золе растений $3 \cdot 10^{-5}$ %, речных водах — $0,02 \text{ мкг/дм}^3$. В организме человека содержится 14 мг селена, максимум достигается в 18–20 лет и снижается к 60–70 годам. Суточное потребление с пищей — $0,15\text{--}0,2 \text{ мг}$. Период полувыведения для разных органов — от 11 до 100 сут.

Селен по своим свойствам примыкает к сере, поэтому широко распространен в сульфидных рудах меди и никеля. Типичны селениды (соединения H_2S) и селенаты $[\text{SeO}_4]^{2-}$. Наиболее устойчивы кислородные соединения четырехвалентного селена (SeO_2 — сильный окислитель), поэтому в зоне гипергенеза селенаты обычно превращаются в селениты и рассеиваются. Наиболее характерны селениды следующих металлов: Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , реже Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} .

В экзогенных условиях селенит-ион легко восстанавливается до элементарного селена, который сорбируется гидроксидами Fe, поэтому основная его масса накапливается на месте разрушения сульфидных минералов. Водородные соеди-

нения селена (H_2Se) газообразны и ядовиты, являются сильными восстановителями. Кислоты и оксиды селена — средние или сильные окислители.

Известно более 40 минералов Se, в том числе один самородный, большинство — селениды, 12 оксидов и других соединений (все 12 из зоны окисления). Геохимические барьеры Se — восстановительные сероводородный и глеевый. Элемент подвижен, в окислительной обстановке — слабоподвижен.

Селен концентрируется в сетчатке глаза. Выполняет роль кофактора одного из ферментов, который препятствует повреждению клеток свободными радикалами (побочными продуктами клеточного метаболизма) и способствует росту клеток, поэтому вместе с витамином E выступает как антиоксидант, замедляя старение. Выводит тяжелые металлы из организма (Cd Hg, As, Pb, Ag, радионуклиды). Замедляет течение рака, стимулирует иммунитет. Противодействует нарушениям хромосомного аппарата. Ускоряет процесс рассасывания и заживления омертвевшей зоны инфаркта миокарда. Он может замещать серу в активных центрах ферментов, что приводит к изменению течения биохимических процессов. Может также быть антагонистом серы.

Известно более 20 заболеваний, вызванных недостатком селена (болезнь Кашина — Бека, остеопороз с деформацией суставов и позвоночника, малый рост, гиперлордоз поясничного отдела позвоночника и др.). Содержание оптимизируется при употреблении препарата селенметионина по 50–100 мкг в сут., витамина E, ликвидации дефицита цинка. В живых организмах селенаты (M_2SeO_4) и сульфаты (M_2SO_4) — антагонисты, поэтому введение сульфатов приводит к выведению из организма избыточных соединений селена. Селенодефицитные территории выделены в Китае. Углеводы затрудняют усвоение селена.

Заболевания, вызванные избытком селена: потеря волос и разрушение ногтей, пожелтение кожи, повреждение зубной эмали, артриты, анемия, нервные расстройства, хронические дерматиты, усталость, потеря аппетита, увеличение селезенки. Токсичная доза элемента составляет 5 мг и проявляется при замене серы в аминокислотах. Избыток селена провоцирует 9 патологий.

Растения-концентраторы селена: кукуруза, проростки пшеницы, дрожжи, чеснок, лук, грибы (шампиньоны, боровики), помидоры, капуста брокколи, из рыб — корюшка, треска. Источниками селена также являются рис и другие крупы, морепродукты, черный хлеб, орехи (фисташки).

В кислых почвах Se с трудом усваивается корневой системой. В почвах автотрофные бактерии могут окислять Se, переводя его в растворимое состояние, а другие бактерии и актиномицеты восстанавливают его до элементарного состояния. Концентрация Se характерна для почв пустынных природных зон (концентратор — растение астрагал).

Используется в электронике и фотокопирующих устройствах, солнечных батареях, полупроводниках. Основные загрязнения природной среды селеном исходят от предприятий по производству селена, цветных металлов, фосфатных удобрений, стекла, фотоматериалов, полупроводников, керамики, эмалей, резино-технических изделий, светящихся составов.

Теллур (Te) — редкий, рассеянный, токсичный полуметалл, на воздухе не горит, не взаимодействует с водой и HCl, растворим в HNO₃.

Кларк теллура в земной коре равен $0,5 \cdot 10^{-6}$ ($3 \cdot 10^{-7}$) %, почве — $7,4 \cdot 10^{-5}$, гидросфере — $3 \cdot 10^{-7}$, живом веществе — $2 \cdot 10^{-6}$ %. В организме человека содержится 600 мг теллура. Суточное потребление с пищей — 0,6 мкг. Период полувыведения — до 38 сут.

Теллур резко отличается от серы и селена. Для него характерны наиболее устойчивые четные валентности. Большое число электронных оболочек и наличие незаполненной *f*-подгруппы обуславливают большие размеры атомов и ионов, малые значения энергетических показателей, более низкую термическую и химическую устойчивость многих его соединений.

В соединениях типа H₂Te теллур дает чисто металлические минералы. Из кислородных соединений более устойчив TeO₂. Теллур образует минералы с ограниченным числом халькофильных элементов большого атомного веса: Au, Hg, Pb, Bi, Ag, Cu, Ni. В природе распространена ассоциация Au–Bi–Te.

Основное соединение — теллурит (TeO₂) — встречается редко. Получают при очистке меди из анодного шлама. Концентрируется в золоторудных месторождениях. Теллур извлекают попутно при переработке сульфидных медных, отчасти свинцовых руд, а также золото-серебро-теллуриновых руд. Более 2/3 мирового производства получают при переработке халькопирита. При окислении сульфидных минералов Te осаждается с гидроксидами железа.

Известно более 110 минералов теллура. Преобладают теллуриды и сульфотеллуриды. Основная часть их приходится на различные соединения с Bi и благородными металлами, а остальная — на Cu, Fe, Ni, Co, Pb и др. Геохимический барьер теллура — кислородный. Мигрирует частично в щелочной среде.

Теллур обнаружен в живых организмах. Норма его в тканях и органах не установлена. Биологическая функция неизвестна. Аккумулируется в печени, почках, легких, мышцах. В организме он замещает серу в тиоловых группах, что приводит к снижению или угнетению деятельности ферментов.

Заболевание, вызванное избытком Te, — выпадение волос. Токсичная доза — 0,25 мг, летальная — 2 г. Концентратор теллура — чеснок.

Используется в сплавах, электронике, для получения химических реактивов, катализаторов. Техногенная миграция не изучена. Концентрация теллура отмечена в пыли свинцово-цинковых и медных перерабатывающих предприятий, в выбросах собственных производств, при электролитической очистке металлов, на резино-технических, стекольных и фарфоровых производствах.

Полоний (Po) — редкий, радиоактивный, сильнотоксичный металл. Период полураспада ²⁰⁹Po составляет 105 лет. В земной коре встречается в виде следов в урановых рудах. Получают при нейтронной бомбардировке висмута. В природе известны следы четырех радионуклидов α- и γ-типов с коротким периодом полураспада.

Полоний образуется при распаде ²²²Rn. Один из наиболее сильных α-радиоизлучателей. Имеет 27 радионуклидов, самый токсичный — ²¹⁰Po с периодом полураспада 138,4 дня.

Среднее содержание полония в земной коре: следы в урановых рудах — $2 \cdot 10^{-15} \%$, гидросфере — $2 \cdot 10^{-11} \%$, почве — $0,12 \cdot 10^{-3}$ Бк/м². В организме человека около 18,5 Бк полония, из них 11,8 Бк — в костях. Суточное потребление с пищей — 0,118 Бк. Период полувыведения — до 80 сут. В природные воды поступает в ультрамикроколичествах, в биосферу — аэральным путем.

Полоний склонен к образованию псевдоколлоидов, которые возникают при адсорбции его ионных форм на коллоидных частицах диоксида кремния, органических веществ. Адсорбция ионообменная.

Наиболее устойчив Po^{4+} . Способен к комплексообразованию с различными анионами. Концентратор — табак, поэтому полоний попадает в легкие курильщиков. Повышенное содержание его в лишайнике ягеле — основном корме оленей. Попадает из атмосферы.

В организме животных концентрируется в костях, в других органах — в десятки и сотни раз ниже. Повышено содержание полония у жителей северных районов, питающихся мясом оленей. Биологическая функция неизвестна.

Используется как источник тепла в космическом оборудовании и источник α -частиц для научных исследований. Техногенез Po связан с образованием антропогенных концентраций радия, урана и тория.

8.5. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VIIA-ГРУППЫ

В VIIA-группу входят следующие химические элементы: F, Cl, Br, I, At. Эту группу называют галогенами (в переводе с греческого — солепорождающие). На валентных орбиталях атомов галогенов находится по семь электронов: два на *s*- и пять на *p*-орбиталях. До завершения оболочки благородных газов недостает одного электрона. Поэтому галогены обладают большим сродством к электрону и являются сильными окислителями, образуя однозарядные галогенид-ионы. Все они являются типичными неметаллами и имеют большое сходство в химических свойствах при некоторых различиях (размеры атомных радиусов и строение внутренних электронных оболочек).

В ряду $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{At}$ увеличиваются радиусы атомов, уменьшается энергия ионизации и сродства к электрону, электроотрицательность. Меньшее сродство к электрону у фтора (328 кДж/моль), чем у хлора (349 кДж/моль), объясняется значительным электронным отталкиванием атомом фтора, что обусловлено его меньшими размерами. Тем не менее фтор является наиболее сильным окислителем среди галогенов. Все они в свободном состоянии энергично взаимодействуют с металлами, а продукты этого взаимодействия — вещества, проявляющие свойства типичных солей.

Высокие значения энергии ионизации, электроотрицательности и сродства к электрону делают эти элементы типичными неметаллами. С увеличением атомных и ионных радиусов сверху вниз по таблице вместе с увеличением атомных и ионных радиусов неметаллические свойства закономерно убывают.

Фтор, родоначальник группы, сильно отличается от своих групповых аналогов. Это обусловлено тем, что атом фтора, как и атом кислорода, не имеет вакантных *nd*-орбиталей, поэтому его степени окисления по сравнению с другими галогенами могут иметь только два значения: 0 (F_2) или -1 (во всех других соединениях). Фтор имеет также наивысшую электроотрицательность, равную 4 по шкале Полинга. Это значит, что среди других элементов Периодической системы ему нет равных по окислительной и химической активности. Ему уступает даже наиболее распространенный окислитель на Земле — кислород.

В свободном состоянии галогены существуют в виде двухатомных молекул (F_2 , Cl_2 , Br_2). Прочность связи $F-F$ невелика по сравнению с другими галогенами, что также является причиной высокой химической активности фтора.

Для галогенов характерно многообразие химических соединений. Элементарные галогены (нулевая степень окисления) представляют собой двухатомные неполярные молекулы. Появление нечетных положительных степеней окисления $+1$, $+3$, $+5$, $+7$ атомов Cl , Br , I , At связано с переходом электронов на *d*-орбитали. Например, атом хлора имеет один неспаренный электрон в нормальном состоянии и пять свободных *d*-орбиталей с низкой энергией. В зависимости от поглощаемой энергии атом может быть переведен в возбужденное состояние с тремя, пятью или семью неспаренными электронами. У фтора, наоборот, отсутствие низколежащих *d*-подуровней приводит к тому, что процесс возбуждения оказывается невыгодным. Поэтому для фтора характерна постоянная валентность, равная единице. Кислородные соединения галогенов термически нестабильны.

Фтор (F) — распространенный, сильнолетучий, токсичный неметалл. Среднее содержание F в земной коре — $9,5 \cdot 10^{-2}$ ($6,4 \cdot 10^{-2}$) %, почве — $2 \cdot 10^{-2}$ %, золе растений — $1 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах — $0,1$ мг/дм³. В организме человека содержится $4,6$ г фтора. Суточное потребление с пищей — $1,5$ – $1,8$ мг. Период полувыведения — до 1000 сут., для мягких тканей — 11 сут., для костей — 1450 сут.

Фтор имеет семь электронов на внешнем уровне. Для приобретения устойчивой электронной структуры ему достаточно присоединить один электрон. Это определяет высокую реакционную способность фтора и наличие его в природе в свободном состоянии в виде молекулы F_2 . Среди галогенов — это самый активный элемент с высокой электроотрицательностью. Наиболее характерная степень окисления -1 и $+1$. Является сильным окислителем и реагирует со всеми металлами и даже с инертными газами (XeF_2). В свободном состоянии молекула газа F_2 не реагирует с O_2 . При окислении сульфидных минералов осаждается с гидроксидами железа. Замещает гидроксильные группы. Наиболее устойчиво соединение CaF_2 , которое входит в состав костной системы. Токсичный газ HF_2 хорошо растворяется в воде, образуя агрессивную плавиковую кислоту.

В кислой среде фтор дает большое количество комплексных соединений с Al , Si , Fe , Ca , Mg , B , а при $pH < 2$ — с Ti , Zr , Hf , Sc , TR . Многие из этих соединений хорошо растворимы.

Радиус иона близок ионному радиусу кислорода и гидроксил-иона, поэтому в сложных комплексах может их замещать. Фтористые соединения труднорастворимы, поэтому флюориды резко отличаются от солей галогенов. Повышенное со-

держание F обнаружено в ряде термальных источников. В известняках F осаждается кальцием (CaF_2).

Известно 134 минерала фтора, из них 58 силикатов, 26 фторидов. Основные минералы — флюорит (CaF_2), фторапатит [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$], криолит [Na_3AlF_6]. Геохимические барьеры — органиогенный, испарительный. Подвижен фтор в любой геохимической обстановке.

В организме человека всасывается 60–97 % фтора, поступившего в желудочно-кишечный тракт. Фтор концентрируется в зубах, костях до 4 г, мышцах — до 6 мг, коже — 13 мг, хрящах — 200 мг/кг, крови — 0,3 мг. Фтор может быть конкурентом иода в синтезе гормонов щитовидной железы. С возрастом содержание F в костях увеличивается. Всасывание улучшается соляной кислотой, фосфатами, сульфатами, Fe^{3+} ; ухудшается — Ca, Mg, Al (альмагель и т. п.). Вместе с Ca и Mg образует центры кристаллизации апатита в костях, инициирует минерализацию, но не предупреждает переломы. Может замещать иод в щитовидной железе. По деструктивному действию на живое вещество фтор стоит на втором месте после ртути.

Заболевания, вызванные недостатком фтора: фтороз, кариес, остеопороз, ухудшение роста, заживления ран и переломов, иммунодефицит с хроническим тонзиллитом и аденоидами. Фтор предохраняет зубную эмаль от кариеса, входя в состав фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Фтор содействует осаждению кальция фосфата, ускоряя процесс образования прочных кристаллов. Для нормирования фтора в организме его добавляют в зубные пасты или фторируют питьевую воду, доводя содержание элемента до 1 мг/дм³. Однако при незначительном избытке фтора в питьевой воде (1,2 мг/дм³) зубная эмаль становится хрупкой и возникает заболевание флюороз (фтороз).

Заболевания, вызванные избытком фтора (при концентрации в питьевой воде 1,5–5,0 мг/дм³ или 0,1–0,5 ммоль/дм³): флюороз зубов, у детей ранняя дифференцировка скелета, у взрослых — сочетание остеосклероза с остеопорозом и остеомалицией; обызвествление связок, желче- и мочекаменная болезнь. Токсичная доза — 20–80 мг, летальная — 2 г. Природные формы фтора малодоступны для растений, а техногенная — активно захватывается.

Концентратором фтора среди растений является чай. Норма содержания для растений — 0,04–100 мг/кг сухого вещества, в кормах допускается 30–40 мг/кг сухого вещества. Источники фтора среди продуктов питания в порядке убывания: крупа перловая (1,15 мг/кг), гречневая (1,08), пшено (0,97), мясо птицы (0,9), творог (0,823), хлеб (0,76), картофель (0,54), капуста и морковь (0,5 мг/кг).

Используется в химической промышленности, как флюс в металлургии (CaF_2) и производстве алюминия (AlF_3). Основными промышленными источниками выбросов фтора в окружающую среду являются энергетические установки, металлургия, алюминиевая промышленность, производство фосфатных удобрений, кирпичное и стекольное производство.

Хлор (Cl) — распространенный токсичный неметалл. Тяжелый газ с резким запахом. Кларк хлора в земной коре — $1,3 \cdot 10^{-2}$ ($1,8 \cdot 10^{-2}$) %, в почве — $1 \cdot 10^{-2}$ %, золе растений — $1 \cdot 10^{-2}$ %, речных водах — 7,8 мг/дм³. В организме человека содержится 95 г хлора. Суточное потребление с пищей — 3,0–6,6 г. Период полувыведения — до 10–12 сут.

Химически хлор весьма активный элемент, сходный с фтором. Имеет большой размер иона. Обладает восстановительными свойствами. В природе встречается в виде неорганических и органических, простых и комплексных соединений. Наиболее устойчивы природная валентность I и заряды -1 , $+1$. Типична устойчивая связь Cl_2 . Его соединения с водородом легко растворимы в воде. Наибольшее сродство к нему проявляют S, Cu, Ag, Au, Tl, Hg, Pd, Pt, Cd.

Хлор входит в силикаты, фосфаты, титанаты и другие соединения, где является заменителем кислорода и гидроксила. В «железных шляпах» рудных месторождений он фиксирует Ag, Hg^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb, Bi. Из многочисленных кислородных соединений хлора в природе встречаются соли наиболее окисленных оксидов — Cl^{7+} , $[\text{ClO}_4]^-$ в условиях пустынь, в чилийской селитре. Они легко растворимы. Труднее растворимы перхлораты K, Rb, Cs. Типичны рассеяние, летучесть, легкая растворимость солей и подвижность ионов всех галогенов.

Основной геохимический цикл миграции хлора связан с гипергенными процессами в почвах, морях, озерах, солевых комплексах, растениях и его соединениях с Mg, Na, Ca, K.

Известно 135 минералов хлора. Преобладают гидрохлориды (68), силикаты (20), бораты (11). Основной минерал — галит (NaCl).

Геохимические барьеры — биогеохимический, испарительный. Хлор подвижен в любой геохимической обстановке.

Ион хлора в организме человека равномерно распределен во внеклеточной жидкости, концентрируется в железах желудка и активизирует фермент пепсиноген, преобразуя его в пепсин (катализатор гидролиза белков). Обеспечивает ионные потоки через клеточные мембраны. Под воздействием HCl образуются гормоны предстательной железы. Раствор 0,85 % NaCl используется как кровезаменитель. Хлор участвует в поддержании осмотического и артериального давления, кислотно-щелочного состояния организма, регулирует pH крови и ее состав. В соединении с K и Na выводит шлаки из организма, улучшает функцию печени.

Заболевания, вызванные недостатком ионов хлора: выпадение волос и зубов, истощение нервной системы, общая усталость. Наиболее токсичные соединения хлора: яд и лечебное средство сулема (HgCl_2), диоксины (ClO), пестициды ДДТ и диэлдрин, боевые отравляющие вещества (более 50). Хлор и его соединения в дозе 0,1–0,5 мг/кг разрушают структуру ДНК и хромосом. Элементарный хлор (Cl_2) является высокотоксичным газом, который применялся как отравляющее вещество в Первую мировую войну.

Наиболее богаты хлором растения пустынь, особенно солянка, солерос. В зонах достаточного увлажнения содержание хлора в растениях низкое, поэтому приходится использовать поваренную соль при приготовлении продуктов питания. Хлор влияет на органолептические свойства воды, и его содержание не должно превышать 350 мг/дм³.

Используется в химической промышленности, при производстве пестицидов, как отбеливатель. Избыточное содержание хлора характерно для мест добычи и переработки соли, получения целого ряда токсичных хлорорганических соединений. Фреоны разрушают озоновый слой Земли, а диоксины и ДДТ (дуст) провоцируют раковые заболевания. ПДК газообразного хлора в воздухе составляет 0,001 мг/л.

Бром (Br) — редкий, летучий, биологически активный, токсичный неметалл. Жидкость с резким запахом. Среднее содержание брома в земной коре составляет $0,37 \cdot 10^{-4}$ ($2,4 \cdot 10^{-4}$) %, почве — $5 \cdot 10^{-4}$ %, золе растений — $1,50 \cdot 10^{-2}$ %, речных водах — 20 мкг/дм³. В организме человека содержится 200 мг брома. Суточное его потребление с пищей — 6,5–7,5 мг. Период полувыведения — до 8–18 сут.

Характерно образование двухатомных молекул брома (Br₂). Основные степени окисления: Br⁻¹ (бромиды), Br⁺¹ (гипобромиды), Br⁺³ (бромиты), Br⁺⁵ (броматы), реже Br⁺⁷ (перброматы). Бром взаимодействует с Al, Mg, K, Na, Fe, Zn, Bi, Sb и другими с образованием растворимых соединений. Бромид-ион может замещать ионы хлора и иода.

По свойствам бром ближе примыкает к хлору, но уступает ему по своей реакционной способности. Бромная кислота сильнее соляной. Бром мигрирует в виде растворимых соединений. В редких случаях образует твердые соединения бромистого серебра в «железных шляпах» серебряных месторождений. Кислородные соединения непрочны. Бромиды встречаются совместно с хлоридами и накапливаются в остаточных щелоках соляных растворов с калием и магнием. Как примесь имеется в поваренной соли.

Известно 4 редко встречающихся минерала Br: эмболит, бромаргирит, иодобромит, бромирит. Как примесь имеется в природных рассолах, соляных озерах, морской воде. Основные его соединения — с S, Se, Te, P, As, Sb. Геохимические барьеры Br — органогенный, испарительный. Подвижен в любой геохимической обстановке.

Бром легко всасывается в желудочно-кишечном тракте. Он концентрируется в щитовидной железе, гипофизе и других железах внутренней секреции, в крови и волосах. Накопление брома увеличивается при дефиците хлора. Он является составной частью желудочного сока. Оптимальная доза успокаивает центральную нервную систему и восполняется морской водой при купании. Соединения брома усиливают активность коры надпочечников.

Заболевания, вызванные избытком брома: ринит, бронхит, энтерит, конъюнктивит, неврологический синдром, сонливость, атаксия, снижение функций органов чувств, бред с галлюцинациями, раздражения слизистых оболочек и кожи. Токсичная доза брома — 3 г, летальная — 35 г. Для удаления избытка брома из организма вводят NaCl до 25 г в сутки и назначают обильное питье воды.

Признаки заболеваний при дефиците брома не установлены.

Содержание брома в почвах колеблется от 5 до 40 мг/кг. Больше его в почвах, развитых на вулканических породах, или в прибрежно-морских районах, на торфяниках и солончаках.

В медицине бром применяется как успокаивающее средство в транквилизаторах (KBr, NaBr, бромкамфора), противорвотных (бромпирид) и дофаминпрепаратах (бромкриптин).

В культурных растениях содержание бора колеблется от 0,002 до 120 мг/кг сухого вещества. Растения-концентраторы брома: наземные растения (15 мг/кг) — редька, огурцы, фасоль, клевер, грибы; морские растения (740 мг/кг). В листьях растений его содержание больше, чем в корнях. Чувствительны к повышенной концентрации картофеля, шпинат, сахарная свекла, лук; устойчивы — морковь, табак, помидоры, сельдерей, дыня.

Используется в качестве добавок к топливу, пестицидам, ингибиторам горения, в фотографии. Токсична тяжелая жидкость брома — бромоформ, колибромированные дифенилы в химическом синтезе и огнезащите. Техногенная концентрация брома связана с добычей и переработкой солей К и Mg, наблюдается при использовании нефтяных и рассольных вод, при сжигании топлива и в природных газовых аномалиях.

Иод (I) — очень редкий, токсичный, биологически важный и незаменимый тяжелый неметалл. Среднее содержание иода в земной коре составляет $0,14 \cdot 10^{-4}$ ($4,7 \cdot 10^{-5}$) %, почве — $5 \cdot 10^{-4}$ %, золе растений — $5 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах — 7 мкг/дм³.

В организме человека содержится 11–20 мг иода, в щитовидной железе — 16–40 ммоль/кг сухого вещества. Суточное потребление с пищей — 0,1–0,2 мг, потребность человека в иоде — 60–200 мкг в сут. Период полувыведения — до 100–120 сут.

Относительно низкая электроотрицательность иода делает неустойчивыми соединения I^- и обуславливает образование I_2 . Среди галогенов он относительно инертный элемент. Низкие энергетические показатели и самый большой среди галогенов ионный радиус препятствуют его химической связи с другими элементами, поэтому основное количество иода в геохимических системах находится в виде несвязанных иодид или иодид-бромид ионов. Этим обусловлены его широкое рассеяние и высокая подвижность.

Иод характеризуется высокой поляризуемостью, образует сильный по своим кислотным свойствам анион. Энергия решеток минералов с этими анионами наименьшая из всех известных в геохимии. Он образует комплексные анионы — иодаты $[IO_3]^-$, $[IO_4]^-$. Известны соединения иода с Ag, Cu, Hg, Ca, Na, Mg, Pb, NH_4 . Большая часть его находится в рассеянном состоянии. Элемент накапливается в остаточных соляных водах и озерах, в продуктах жизнедеятельности водных растений, в нефтяных водах и грязевых вулканах, в пустынных областях. Соли иода легко растворимы, кроме соединений с Cu, Ag, Pb.

Известно 9 минералов иода. Преобладают иодиды Cu, Ag и Br. Источник иода — минерализованные подземные воды: иодо-бромные, иодные, нефтяных и газовых месторождений. Геохимический барьер иода — органогенный. Элемент исключительно подвижен в любой геохимической обстановке.

Основной потребитель иода — щитовидная железа. Имеется в мышечной, костной ткани и крови. Ведущие функции иода — регулирование скорости биохимических реакций, обмена веществ и витаминов, температуры тела, роста и развития организма, индуцирует повышенное потребление кислорода тканями.

Иод регулирует функцию щитовидной железы, сжигает жир. Для синтеза тироксина используется активный иод. Некоторые иодиды представляют собой сложный анион I^{3-} , который занимает место активного иода и может вызывать зобогенный эффект с гипотиреозом.

Блокируют транспорт иода в щитовидную железу Br, At, тиоционат, селеноцианид, нитраты, перхлорат, перренат, роданиды, резорцин, салицилаты, пертехненат; из растений — капуста, брюква, рапс, горчица белая и черная, клевер белый, маниок, кукуруза, батат, просо, бобы. Антагонисты иода: Hg, Sb, As, S, F. Иод улучшает рост, активизирует умственную активность, положительно влияет на функцию волос, кожи, зубов, ногтей.

В Беларуси отмечается дефицит иода, вызывающий многочисленные тяжелые заболевания: эндемический зоб (увеличение щитовидной железы), гипотериоз (недостаточность функции щитовидной железы), недоразвитие скелета у детей, генетические дефекты и др. Из лекарственных препаратов используются стабилизаторы рН и ионных равновесий (иод, микроиод, иодиол, иодонат, иодопи-рон, иодовидон).

Облучение радионуклидом ^{131}I приводит к появлению злокачественной опухоли щитовидной железы, а также лейкоза и лимфом.

Заболевания, вызванные избытком иода: тиреотоксикоз, триада Базедова, токсическая аденома щитовидной железы, аллергия. Токсичная доза иодидов — 2 мг, летальная — 35 г.

Содержание иода в почвах колеблется в основном от 0,1 до 40 мг/кг. В подвижную форму переходит 1–25 % от общего его количества. Иод поступает с поваренной солью, морской рыбой (сельдью, пикшей, треской), морскими водорослями, креветками, омарами, устрицами, молоком.

Растения-концентраторы иода: водоросли, морские губки. Для наземных растений нормальным считается содержание в листьях 40 мг/кг, избыточным — более 40 мг/кг, недостаточным 2–5 мг/кг сухой массы. В морских растениях его содержание может достигать 1500 мг/кг. Из пищевых продуктов больше иода в фасоли, ячмене, ржи, свекле, чесноке, грибах, печени, морских рыбах.

Иод используется как дезинфицирующее и фармакологическое средство, в пищевых добавках, красителях, катализаторах, фотографии.

Большое количество техногенного иода поступает при сжигании угля, нефти, газа, торфа. Радионуклиды образуются на различных этапах ядерного цикла при добыче и переработке сырья, изготовлении концентратов топлива, при эксплуатации реакторов, переработке отходов атомных станций.

Астат (At) — очень редкий, тяжелый, радиоактивный неметалл. Астат не изучен из-за короткого периода полураспада. Получают искусственным путем для исследования при нейтронной бомбардировке ^{209}Bi . Для астата типичны промежуточные свойства между неметаллами (близок к ^{131}I) и металлами (Po, Pb). Растворяется в органических растворителях и имеет малую летучесть. В водном растворе восстанавливается SO_2 и окисляется Br_2 , осаждается сероводородом.

Общее содержание его в земной коре до глубины 1,6 км оценивается в 70 мг. В организме связывается с белками и накапливается в щитовидной железе.

Геохимический барьер — восстановительный сероводородный.

Биологическая роль астата и содержание его в организме человека неизвестны.

8.6. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VIIIА-ГРУППЫ

В VIIIА-группу входят инертные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Гелий — единственный *s*-элемент в *p*-группе инертных газов. Все эти газы бесцветны и состоят из одноатомных молекул. Они растворяются в воде. Отличаются высокой электро-

проводностью и светятся при электрическом разряде: гелий — желтым, неон — красным, аргон — синим, криптон — зеленовато-лиловым, ксенон — фиолетовым, радон — ярко-белым цветом. По мере увеличения порядкового номера от неона к радону в 2 и более раза возрастают их атомная масса и плотность. Гелий как начальный элемент в группе в 5 раз отличается от соседнего неона малыми величинами по атомной массе и плотности.

Химически инертные газы неактивны. Получены фторидные и кислородные соединения ксенона, которые неустойчивы и полностью гидролизуются, а также фторидные — криптона.

Инертные газы широко используются в промышленности и лабораторной практике, их избыток приводит к отравлению организма. Биологическая функция не изучена, экологических проблем эти элементы не создают, кроме радиоактивного радона с его повышенным содержанием в бетонных зданиях, но превышения предельно допустимой дозы он не создает.

Гелий (He) — инертный газ, один из важнейших элементов Вселенной. Объем гелия в атмосфере — $5,2 \cdot 10^{-4} \%$ (5,2 мг/т). Время нахождения в атмосфере — 10^7 лет. Состоит из однородных молекул газа. Слабо растворяется в воде. Элемент имеет самую высокую прочность ядра (α -частица). Является продуктом α -распада многих тяжелых элементов и термоядерных реакций. Степень окисления нулевая. Слабо растворяется в природных водах.

Кларк гелия в земной коре — $0,8 \cdot 10^{-6} \%$ ($6 \cdot 10^{-5}$ г/см³). Элемент попутной добычи газов (7 % в природном газе). Много его содержится в подземных водах при низкой температуре и в незначительных концентрациях в застойных водах. Источниками и месторождениями гелия могут быть углеводородные газовые струи, радиоактивные минералы, минеральные источники, глубинные дислокации, замкнутые куполовидные структуры. Собственные минералы не установлены. Концентрация гелия возрастает в зонах тектонических разломов.

В организме человека гелий хорошо всасывается в желудке. Заболевание, вызванное избытком гелия, — асфиксия (удушье). Период полувыведения — 7–60 мин.

Гелий используется при водолазных работах на больших глубинах, в аэростатах и приборах для низкотемпературных исследований. Добыча газа ведется интенсивно, поэтому его содержание в природной среде увеличивается.

Неон (Ne) — очень редкий, бесцветный, инертный газ, практически без запаха. Взаимодействует с газообразным фтором. Объем в атмосфере составляет $1,2 \cdot 10^{-3} \%$ ($2 \cdot 10^{-3} \%$ по массе). Время нахождения в атмосфере — 10^7 лет. Инертность неона высока, и в этом отношении он может конкурировать только с гелием. Легкий газ, но тяжелее гелия в 5 раз. Элемент представлен одноатомными молекулами газа, инертен, химических соединений нет. Неон хорошо растворяется в воде, легче воздуха, поэтому быстро улетучивается из атмосферы Земли в космос.

Элемент представлен тремя стабильными изотопами: ²⁰Ne (90,48 %), ²²Ne (9,251 %), ²¹Ne (0,27 %). Степень окисления нулевая. Среднее содержание неона в земной коре $7 \cdot 10^{-9} \%$ ($7,7 \cdot 10^{-8}$ г/см³). Биологическая функция не установлена.

Получают неон из атмосферного воздуха. Используется в осветительных приборах. Не токсичен, но избыток его может вызвать асфиксию.

Аргон (Ar) — очень редкий, бесцветный, инертный и распространенный газ без запаха. Объем в атмосфере — 0,934 % (1,286 % по массе). Общие ресурсы — $6,59 \cdot 10^{19}$ г. Хорошо растворим в воде и органических растворителях. Природный аргон образуется в результате распада ^{40}K . Биологическая функция неизвестна. Среднее содержание Ar в земной коре — $1,2 \cdot 10^{-4}$ % ($2,2 \cdot 10^{-5}$ г/см³). Практически не вступает в химическое взаимодействие с другими элементами. Образует неустойчивые соединения — клатраты. Хорошо растворим в воде.

Используется для создания инертной атмосферы в лампах накаливания и высокотемпературной металлургии, в геохронологии (K—Ar метод). Аргон получают из атмосферы. Мировое производство его составляет 700 000 т/год. Присутствует в вулканических газах.

Криптон (Kr) — очень редкий, инертный, бесцветный газ без запаха. В атмосфере содержание криптона — $1,14 \cdot 10^{-4}$ об. %. Реагирует с фтором, но KrF_2 неустойчив в воде. Кларк криптона в земной коре — $1 \cdot 10^{-9}$ % ($4,2 \cdot 10^{-9}$ г/см³), гидросфере — $6,7 \cdot 10^{-12}$ %. Образует клатраты.

Криптон получают из атмосферного воздуха. В атмосфере представлен одноатомной молекулой. Мировое производство — 8 т/год. Избыток радиогенного ^{82}Kr типичен для минералов селена.

Попадает в организм через легкие и распределяется по всем органам. Концентрируется в легких и жировой ткани, костном мозге. В организме человека содержится около 383 кБк криптона. Биологическая функция не установлена. Избыток его в организме вызывает асфиксию. Используется криптон в электровакуумной и световой технике, ^{85}Kr — в качестве индикатора износа деталей, как световой эталон длины (1 м — длина, равная 1 650 763,73 длины волны оранжево-красной линии атомного спектра ^{86}Kr).

Ксенон (Xe) — очень редкий, инертный газ. В земной коре его содержание составляет $9 \cdot 10^{-10}$ %, в атмосфере — $9 \cdot 10^{-6}$ % по объему, общее количество — $2,02 \cdot 10^{15}$ г. Атом состоит из девяти стабильных изотопов и большого числа радионуклидов с коротким периодом полураспада (от нескольких минут до девяти суток). Химически более активен, чем криптон. Известны соединения ксенона с фтором и кислородом. Наиболее устойчив XeF_4 . В природных условиях соединения ксенона неизвестны.

В организм человека попадает с воздухом атмосферы через дыхательные пути, ведет себя аналогично криптону, растворим в крови и жировой ткани. Полное выведение из организма происходит через 10–30 ч. Может входить в белковые молекулы и обладает сильным анестезирующим действием на человека. Биологическая функция неизвестна.

Техногенное загрязнение связано с выбросами ядерных реакторов. ПДК ксенона в легких — 3 мЗв, крови — 1, мышцах — 3 и жировой ткани — 3 мЗв в неделю при преимущественном накоплении в жировой ткани.

Радон (Rn) — тяжелый, бесцветный и радиоактивный газ, токсичен. В некоторых местностях уровень содержания радона в воздухе превышает допустимый. Встречаются радоновые воды, которые используются для лечебных целей. Его среднее содержание в атмосфере — $5 \cdot 10^{-18}$ % (500 т), $6 \cdot 10^{18}$ %, больше всего — в воздухе над почвой (1 атом/мл воздуха). В помещениях радона больше, чем в ат-

мосфере. Элемент суперактивен биологически, экологически, радиотоксикологически. Обеспечивает 30 % естественного облучения на Земле. Обуславливает естественную радиоактивность воздуха. Наиболее мощный источник естественной радиации.

Кларк радона в земной коре — $n \cdot 10^{-16}$ %, атмосфере — $7 \cdot 10^{-17}$ %, в речных и питьевых водах содержится 0,37–3,7 Бк/дм³, артезианских — 10–40 Бк/дм³, лечебных — более 100 кБк/м³.

Образует клатраты и соединения с фтором, имеет высокую растворимость в воде и органических растворителях (углеводороды, жировые кислоты). Сорбируется углем, силикагелем. Радон сорбируется на поверхности тел и прочно удерживается органическими и неорганическими составами, при нагревании он десорбируется. В норме оказывает сильное стимулирующее биологическое действие, высокое его поступление губительно для жизни.

В организм радон поступает с воздухом и водой, распределяется равномерно, быстро выносится с выдыхаемым воздухом. Накапливается в жировой ткани, костях и надпочечниках. Основная патология при избытке радона — возникновение рака легких, он усиливает также действие других канцерогенов. Лечебными для организма считаются воды, содержащие более 100 кБк/м³. В некоторых районах радоном обогащены артезианские воды.

Строительные материалы могут быть сильным источником радона (в 1000–5000 раз больше по сравнению с фоном). Радон накапливается в помещениях с пластиковыми материалами и красками на эпоксидной основе. Источник получения — ²²⁶Rn. ПДК ²²²Rn в воздухе рабочих помещений — $3 \cdot 10^{-11}$ Ки. Он превращается в ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb, ²¹⁰Bi. Средняя концентрация радона в воздухе жилых помещений составляет 25 Бк/м³. Его выделяет бетон и бытовой газ при сгорании. При этом риск заболевания раком легких составляет 3–4 случая на 1000 человек, при 200 Бк/м³ — 30–40 случаев.

Основные источники техногенного поступления радона: добыча и переработка радиоактивных руд, нефтедобыча, строительные материалы: гранит, кирпич, кальций-силикатный шлак, пластик, краски на эпоксидной основе. На верхних этажах зданий эмиссия радона ниже, чем в подвалах и на первом этаже.

Глава 9

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ *f*-БЛОКА

Химические элементы *f*-блока образуют две самостоятельные группы:

- редкоземельные элементы — Y, La, лантаноиды — Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; к ним иногда относят Sc;
- трансурановые элементы — Ac, актиноиды — Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Ku, Ns.

Скандий (Sc), иттрий (Y) и лантан (La) находятся в третьей группе Периодической системы, а лантаноиды и актиноиды вынесены за ее пределы. Это подчеркивает их групповое сходство, но не индивидуальные особенности. Они по структуре *s*-уровня сходны с *s*-элементами второй группы (Ca, Ra и др.). Заряд в ионизированном состоянии определяется количеством электронов на *s*- и *f*-уровнях, иногда *s*-, *f*- и *d*-уровнях. Это связано с сильным экранированием глубоких валентных орбит вышележащими и создает преобладание сходных свойств.

В природе они распространены рассеянно и не вызывают экологических проблем, за исключением районов с повышенным фоном радиоактивности. Биологическая функция этих элементов не установлена. Техногенез элементов не изучен.

Лантаноиды. По строению электронных оболочек лантаноидов от La до Nd выделена октаэдрическая симметрия, от Pm до Cd и от Tb до Er — тетраэдрическая, у Tm, Yb, Lu — октаэдрическая. С этим связано некоторое отклонение физических свойств у отдельных элементов. Существует несколько классификаций лантаноидов по их электронному строению и свойствам. Целесообразно лантаноиды разделить на две подгруппы: цериевая — а) La, Ce, Pr, Nd; б) Pm, Sm, Eu (Gd); иттриевая — а) Tb, Dy, Ho, Er; б) Tm, Yb, Lu. Все лантаноиды — серебристо-белые металлы, тугоплавки (804–1545 °C). Сложным является процесс разделения лантаноидов из-за близости их свойств. В свободном состоянии актиноиды весьма активны химически. Легкие лантаноиды окисляются на воздухе при комнатной температуре.

Сложность систематики лантаноидов связана с химическими различиями в земной коре. Все они активны и разлагают воду, легко растворяются в разбавленных кислотах, проявляют основные свойства, являются комплекссообразователями, их соли почти не подвергаются гидролизу. Однако растворимость их соединений, основность, pH начала гидролиза, потенциалы ионизации элементов нерегулярно возрастают от La к Lu. При общей групповой валентности лантаноидов III элементы Ce, Pr и Tb устойчивы в состоянии IV, а Sm, Eu, Yb — в состоянии II. Для образования химических связей лантаноиды используют только свои наиболее удаленные от ядра электроны, занимающие подуровень *6s* и *5d*.

Элементы иттриевой подгруппы по сравнению с цериевой устойчивее на воздухе. Сродство к кислороду понижается с возрастанием порядкового номера. Все элементы не взаимодействуют со щелочами, соединяются с галогенами. Гидроксиды выпадают в виде аморфных осадков.

Распространенность лантаноидов в земной коре убывает с увеличением атомного номера, содержание четных лантаноидов выше, чем нечетных. В одном и том же минерале в различных условиях залегания могут присутствовать разные лантаноиды.

Лантаноиды относятся к числу редких рассеянных элементов, но сопутствуют друг другу. Их содержание в земной коре — в пределах 10^{-3} – 10^{-5} мас. %. Распространенность лантаноидов убывает с возрастанием их атомной массы, более распространены элементы с четным порядковым номером. Наиболее важными минералами у лантаноидов являются монацит (смесь фосфатов La, Ce, Pr, Nd и др.), церит и гадолинит (силикаты этих элементов).

Актиноиды. К актиноидам относятся 14 элементов, следующих за актинием и принадлежащих седьмому периоду. У актиноидов заполняется электронными $5f$ -подуровень. Закономерности формирования электронной структуры атомов этих элементов во многом аналогичны лантаноидам, например актиноидное сжатие. Свойства актиноидов изучены недостаточно. Проявляемые актиноидами степени окисления разнообразны (+3, +4). Лучше изучены U, Np, Pu, Am, Cm. Все актиноиды радиоактивны. В природе встречаются U, Th, Pa, остальные актиноиды получены искусственным путем.

Актиноиды представляют самостоятельную группу f -элементов, имеющих лишь некоторое электронное сходство с лантаноидами. Наибольшее различие лантаноидов и актиноидов заключается в устойчивости их ядер — радиоактивности и токсичности. Природные лантаноиды, кроме прометия, нерадиоактивны и считаются общетоксичными металлами. Все актиноиды сильно радиоактивны и являются супертоксичными. Биологические функции многих актиноидов малоизвестны, за исключением тория, урана и продуктов их распада.

Кроме актиноидов в продуктах их искусственного распада присутствуют другие радиоактивные изотопы. Общее число искусственных радионуклидов превышает 1800, а природных известно 70. Последние называют естественными радиоактивными элементами. Для них характерны α -распад и электронный захват. Спонтанное деление при самопроизвольном распаде ядер встречается реже и наблюдается у тяжелых элементов. Ионизирующая способность нейтронов и α -частиц примерно в 1000 раз выше, чем у γ -квантов, и в десятки тысяч раз больше по сравнению с β -частицами.

Под действием ионизирующих излучений происходят физические, химические и биологические превращения. Физические превращения создают условия для свечения люминесцентных веществ, ионизации газов, появления вторичной наведенной γ -активности. Химические превращения приводят к нарушению кристаллической решетки, выделению тепла, изменению механических свойств поверхности диэлектриков, электрического сопротивления минералов, к радиолитическим химическим реакциям, активации и ингибированию микробиологической деятельности. Биологические превращения приводят к разрушению тканей, мутации, канцерогенным и антиканцерогенным эффектам.

Воздействие ионизирующего излучения определяется активностью источника, типом излучения, величиной поглощенной дозы, продолжительностью облучения, радиочувствительностью органов.

Представление о разовой суммарной степени облучения человека дает шкала Н. Ф. Реймерса: 450 бэр — тяжелая степень облучения, при которой погибает 50 % людей; 100 — нижний уровень развития легкой степени лучевой болезни; 75 — кратковременные незначительные изменения состава крови; 30 — облучение при рентгеноскопии желудка; 25 — допустимое разовое аварийное облучение персонала; 10 — допустимое разовое аварийное облучение населения; 5 — допустимое облучение персонала в нормальных условиях за год; 3 бэр — допустимое облучение при рентгенографии зубов; 500 мбэр — допустимое облучение населения в нор-

мальных условиях за год; 100 мбэр — фоновое облучение за год; 1 мбэр — просмотр одного хоккейного матча по телевизору.

Последовательность расположения актиноидов в Периодической системе: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Ku, Ns. Актиний рассматривается вместе с химическими элементами третьей группы.

Торий (Th) — радиоактивный высокотоксичный металл, рассеян в природе. Распространен в природе ^{232}Th (100 %) с наиболее длительным периодом полураспада ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет) — это второе место после урана. Распад идет с образованием α - и γ -частиц. Торий обеспечивает 60 % природного γ -излучения — естественно-радиационного фона.

Среднее содержание тория в земной коре — $12 \cdot 10^{-4}$ ($1 \cdot 10^{-3}$) %, почвах — 9 мг/кг (колебание 1–35), биосфере — $7,6 \cdot 10^{-4}$ % (7,6 мг/кг). В организме человека содержится 30 мкг тория. Суточное потребление с пищей — 3 мкг. Период полувыведения — 14 лет.

Ряд радиоактивного распада тория: $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{228}\text{Ra} (^{228}\text{Ac}) \rightarrow ^{228}\text{Th} \rightarrow ^{224}\text{Ra} \rightarrow \rightarrow ^{220}\text{Rn} (^{216}\text{Po})(^{212}\text{Pb}) \rightarrow ^{212}\text{Bi} \rightarrow ^{212}\text{Po} (^{208}\text{Tl}) \rightarrow ^{208}\text{Pb}$. Он геохимически сходен с La, Gd, Lu, Ac, Ra, Pa, U. По энергии образования изолированных атомов торий ближе к Zr, Hf, U. Многие соли тория и его комплексные соединения хорошо растворимы в воде и кислотах, нерастворимы фосфаты, хроматы, молибдаты, оксалаты. Более устойчивая степень окисления +4, менее устойчивая +3 и +2.

Концентрации тория изменяются в широких пределах в зависимости от петрохимического состава пород. Торий защищен оксидной пленкой; он взаимодействует с водяным паром и — медленно — с кислотами. Его сплавы могут быть твердыми.

Основной источник тория — монацитовый песок, включения в пегматитах, цирконе и сфене. Соли тория сильно гидролизуются, выделяя гидрат ThO_2 . Большинство из них устойчивы и труднорастворимы. В качестве примесей торий входит в оксиды, силикаты. В земной коре торий находится в рассеянном состоянии, его в 2 раза больше, чем урана. Накапливается механически или абсорбционно.

В экзогенных условиях элемент встречается в виде россыпей ториевых и торийсодержащих минералов. Наиболее высоко содержание ThO_2 в торIANите (от 58 до 93 %), в ураносодержащих минералах его количество изменяется от 1 до 25 % в монаците. Известно 27 ториевых минералов, ведущий — торIANит $(\text{ThU})\text{O}_2$. Металлогенический потенциал — не менее 25 млн т.

Геохимический барьер для тория — кислородный. Элемент слабоподвижен в большинстве геохимических обстановок. Частично мигрирует в сильноокислой среде.

В организме человека всасываемость тория из желудочно-кишечного тракта низкая, элемент концентрируется в костях. Инъекции оксида тория вызывали анемию, лейкопению, остеосаркому и др. В организме торий образует прочные белковые и другие органические комплексы, долго задерживается в легких и лимфатических узлах.

Растения легко поглощают растворимые соединения тория. Его концентрируют мидии и моллюски.

Используется торий в ядерных топливных элементах, газонепроницаемых оболочках. Большое количество тория поступает в атмосферу и гидросферу при добыче и сжигании ископаемого топлива, при производстве и применении фосфатных удобрений, при добыче, обогащении и переработке урановых, редкометалльных руд и производстве строительных материалов.

Уран (U) — радиоактивный, относительно редкий, с высокой радиационной опасностью и токсичностью металл, занимающий ведущее положение среди радиоактивных элементов по длительности периода полураспада — ^{238}U ($4,46 \cdot 10^9$ лет). Природный уран состоит примерно на 99,275 % из U-238.

Кларк урана в земной коре — $2,4 \cdot 10^{-4}$ ($2,6 \cdot 10^{-4}$) %, в почве — 1(2) мг/кг, наземной растительности — $8,0 \cdot 10^{-7}$ %, биосфере — $1,9 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах — 1,0 (0,4–0,5) мкг/дм³.

Химически уран весьма активен, имеет переменную валентность III, IV, V, VI, устойчивые соединения образуются с ураном IV и VI. Последние различаются между собой по свойствам. U^{+4} имеет много общего в свойствах с Th^{+4} , TR^{+4} (Pr, Tb), TR^{+3} (Nd, Ho) и элементами иттриевой группы. У U^{+6} большой размер комплексного катиона $(\text{UO}_2)^{+2}$. Он способен образовывать собственные урановые минералы и имеет сходство с W^{+6} и Mo^{+6} .

В геохимии ведущее положение занимает устойчивый ион U^{6+} , в который переходят ионы четырехвалентного урана. Лишь один минерал уранинит (смоляная руда) отнесен в своей основе к U^{+4} . Однако соединения типа UO_2 быстро окисляются в кислых растворах, переходя в промежуточный оксид, который называется закись-окись урана (U_3O_8) либо урановая смоляная руда.

В природе известно около сотни минералов, содержащих в узлах своих решеток ионы урана. Среди них на долю минералов урана с высшей степенью окисления приходится 75 %. Это гидраты, соединения с сильными кислотами, комплексные кислоты. Шестивалентный ион урана является амфотерным оксидом. С сильными кислотами он представляет типичное основание, со слабыми — образует комплексные анионы, которые могут нейтрализоваться сильными катионами. Типичные ионы урана — $[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{UO}_4]^{2-}$.

Ряд соединений урана летучи (карбиды, галогены, ураниловые соединения), поэтому в период выделения летучих комплексов элемент уходит в пневматолиты, где дает начало образованию урановых смолков при наличии висмута, серебра, никеля, кобальта вместе с карбонатами железа, кальция и магния. Высоко содержание урана в кислых гранитных породах.

Радионуклиды ^{238}U , ^{235}U , ^{232}U в ходе α -распада дают длинные цепочки короткоживущих промежуточных продуктов распада — радиоактивные семейства. В обоих рядах в конечном итоге образуются стабильные изотопы свинца.

Высокая концентрация урана отмечена в фитопланктоне и водорослях. В геологическом времени уран мог оказывать существенное влияние на развитие всех организмов. Интервал содержания урана в наземной растительности составляет 5–69 мкг/кг сухого вещества (среднее — 38). Пищевые продукты по накоплению урана образуют следующий ряд убывания: хлеб > молочные продукты > мясо > > картофель и овощи > яйцо > молоко.

По величине поглощенных доз облучения органы животных и человека можно расположить в следующий ряд: щитовидная железа > органы дыхания > желудочно-кишечный тракт > печень > почки > скелет > мышцы. Радиация нарушает все известные типы иммунитета. Радиационные поражения носят генетический характер и передаются из поколения в поколение, иногда с увеличивающимся эффектом.

Вопрос о необходимости урана для живых организмов пока остается открытым. Он может влиять на обмен веществ, угнетая деятельность ферментов. Выявлено положительное влияние радиации на устранение микробной и другой биологической загрязненности. В геологическом прошлом содержание урана в породах и почвах было значительно выше, чем в настоящее время, поэтому повышенный радиационный фон мог влиять на эволюцию живых организмов, создавая мутации в их генетическом аппарате.

Для ядерной энергетики важное значение имеет ^{235}U с самым высоким значением ядерной энергии (числа распадов). Загрязнение вод, почв и атмосферы ураном может происходить через отходы при несоблюдении правил хранения, в местах добычи и переработки руд и концентратов.

Более детально с геохимией, экологией и биологическими функциями элементов можно ознакомиться в [25–27].

Глава 10

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛАБОРАТОРИИ

Со времени образования твердой оболочки Земли распределение химических элементов изменилось. Характер геохимических явлений не раскрыт полностью, так как в лабораторных условиях сложно исследовать реакции, протекающие в земной коре в зависимости от периодической смены температуры и давления.

В полевых условиях отбираются образцы почв, растений и вод в соответствующую тару весом, определяемым условиями отбора. В зависимости от метода определения и цели исследования химических элементов растения весом 50–300 г заворачивают в бумагу, образцы почв весом 50–300 г – в полиэтиленовые мешочки, а воды объемом 1 дм³ – в пластмассовые бутылки. Образцы растений и почв предварительно высушивают до воздушно-сухого состояния и заворачивают для постоянного хранения. В воду добавляют несколько капель толуола для прекращения биохимических процессов и фильтруют, посуду плотно закрывают. Основные методы определения элементов представлены в табл. 14.

Эмиссионная спектроскопия используется для определения более 70 элементов. Наиболее распространена она при проведении аналитических работ. Метод

высококочувствительный. Аппаратура включает источник энергии, спектрограф и устройство для регистрации и оценки относительной интенсивности спектральных линий. Приборы разнообразны по конструкции.

Таблица 14

Основные методы определения элементов [26]

Метод	Определяемые элементы	Сущность метода	Чувствительность метода
Эмиссионно-спектральный анализ	Более 70 элементов	Основан на интенсивности спектральных линий	$0,1-n \cdot 10$ мг/кг
Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	Be, Co, Cr, Cd, Ni, Mn, Hg, Pb, Zn, Ag, Mo и др., всего 65 элементов	Основан на переводе образца в атомный пар и измерении степени поглощения атомами исследуемого элемента излучения стандартного источника света	1–3 мг/л, реже 0,1 мг/л
Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)	Ag, As, Au, B, Bi, Cl, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb, Sb, Sc, Te, W, Tl, Zn	Разновидности ААС	—
Плазменно-эмиссионная спектрометрия (ПЭС)	Щелочные металлы Al, Ta, лантаноиды Re, Ru (всего 24 элемента)	—	Зависит от минерализации подземных вод
Спектрофотометрический (СФ)	Hg, As	—	0,08–20,00 мг/л
Колориметрический	Mo, As, Ni, Pb, Ag, Ti, Ge, Au, Co, P, W, Hg, U, Cr, B, Cu, Zn, V, F	Основан на переводе определенного компонента в окрашенное соединение и установлении его концентрации по интенсивности или оттенку окраски	Вариации чувствительности всего метода — $n-0, n$ мкг/л, в том числе: 1 мкг/л, в том числе: 1,0–0,1 мкг/л; 100–200 мкг/л
Фотометрический	V, P, Mn, Na, K, Rb, Cs, Sr	Основан на способности вещества к избирательному поглощению энергии световых волн	Органические соединения — 0,04–20,00 мг/л; неорганические — 0,02–10,00 мг/л

Продолжение табл. 14

Метод	Определяемые элементы	Сущность метода	Чувствительность метода
Полярографический	Отдельные элементы: F, Cu, Cd, Se, Sb, Pb, Zn, Co, Mo, Mn, Ni, или несколько в одной пробе: Cu и Zn, Co, Zn, Cd, Ta; остаточное количество пестицидов	Основан на получении и интерпретации кривых «ток — напряжение», электрохимический	Неорганические и органические соединения 0,05—1,00 мг/л, 0,0n — n · 10 ⁻⁴ мкг/л при амальгамной полярографии с накоплением (АПН)
Люминесцентный (флуорометрический)	Be, Ga, In, Se, U	Основан на наблюдении люминесценции излучения растворов при возбуждении УФ-светом	0,н мкг/л
Активационный (нейтронный)	As, F, V, Cr, Co, Cu, Ni, Mn, Se, Sb, Hg, Ti, Zn	Основан на изучении ядерных реакций — облучение исследуемого образца медленными нейтронами в реакторе	0,0n—0,00n мкг/л
Хроматографический: а) газовой хроматографии; б) жидкостной; в) тонкослойный; г) ионообменный	Be, F, Cr, As, карбонил, Ni, CO ₂	Основан на разделении на составляющие компоненты сложных смесей	0,1—3,0 мг/м ³
	Остаточное количество пестицидов	—	Предел обнаружения для различных ингредиентов существенно колеблется
Потенциометрический	H, NH ₄ , Ag, Pb, Cd, Ca, Mg, Cu, J, Br, Cl, F, SO ₄ , HS, S, BF ₄ , NO ₂ , NO ₃ и др.	Основан на том, что мембранные электроды из специальных (для данного элемента) веществ избирательно реагируют на этот элемент в присутствии других ионов	0,0n
Кинетический	J, V, Au, Co, Mn, Mo, Re, Se, Ag, U	Основан на зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ	0,н—0,000n мкг/л

Окончание табл. 14

Метод	Определяемые элементы	Сущность метода	Чувствительность метода
Рентгеноспектральный	—	Основан на использовании рентгеновских спектров элементов	n мг/кг

Для качественной оценки используется небольшое количество пробы (1–5 г), которая переводится в водный, кислотный или щелочной раствор. Для детального ознакомления с микрохимическими реакциями на 21 элемент следует изучить работу У. Энерглин, Л. Брили «Аналитическая геохимия» (Л., 1975). Рассмотрим сущность отдельных видов анализа.

Пламенная фотометрия используется для анализа растворов и вод. Раствор вводится в пламя газа. Он излучает лучи характерного цвета, интенсивность которых изменяется в зависимости от количества введенного элемента. Это оптический анализ. Приборы различны по конструкции.

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия. Анализируемый раствор распыляется в лучах в виде аэрозоля, и измеряется степень поглощения атомов исследуемого элемента излучения стандартным источником света. Абсорбционный метод дополняет эмиссионный, но имеет преимущества из-за более высокой чувствительности и установления микроколичества элемента. Таким методом можно установить более 60 элементов.

Рентгеноспектральный анализ слабочувствителен, определяется элемент с количеством более 0,1 % в породе. Анализируются металлы в виде порошка, раствора или плавки. При воздействии рентгеновских лучей на образец появляется вторичное излучение. Полученный спектр идентичен спектру при бомбардировке электронами.

Рентгеноструктурный анализ используется для установления кристаллической структуры, идентификации веществ и определения состава смесей, содержания минералов в глинах. Разработано несколько методов определения.

Флуоресцентный метод измеряет интенсивность флуоресценции растворов. Это достигается путем облучения раствора пробы монохроматическим светом и наблюдения испускаемого излучения под прямым углом к падающему лучу. Вещество поглощает свет выборочно. Для определения движения подземных вод включается красящее вещество желтого цвета – флуоресцин.

Хроматография основана на графическом использовании цвета при идентификации соединений, изолированных процессами диффузии. Выделяют абсорбционную и распределительную хроматографию (бумажная тонкослойная, колончатая, парофазная (газовая)). Используют для качественного и количественного разделения органических и неорганических веществ.

Пирохроматография используется для определения углеводов с высокой температурой кипения.

Активационный (нейтронный) метод основан на изучении ядерных реакций – производится облучение исследуемого образца медленными нейтронами в реакторе.

Колориметрический метод использует перевод определенного компонента в окрашенное соединение и устанавливает его концентрации по интенсивности или оттенку окраски.

Полярографический (электрохимический) метод основан на получении и интерпретации кривых «ток–напряжение».

Кинетический метод опирается на зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

При наличии выбора приборов для анализа применяют тот метод, который характеризуется высокой *точностью, чувствительностью и производительностью*.

Часть II

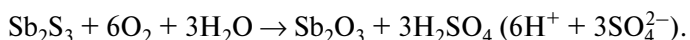
ВИДЫ
МИГРАЦИИ
ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ



11.1. КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Важнейшими геохимическими особенностями среды являются кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия.

Кислотно-щелочные условия (рН). Эти условия определяются наличием свободных ионов H^+ и OH^- в растворе в результате слабой диссоциации молекул воды: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Основания и кислоты в воде являются дополнительным источником этих ионов. Возможно образование иона водорода в реакциях между минеральными соединениями:



Кислотно-щелочные условия характеризуются концентрацией (активностью) ионов водорода в растворах через водородный показатель рН. Численно эта величина равна отрицательному десятичному логарифму концентрации H^+ . Водные растворы могут иметь величину рН от 0 до 14.

Кислые условия (реакция с $\text{pH} < 7$) формируются в гумидном климате (лесные зоны, тундра), где много органических кислот. Органические кислоты выделяются корневой системой, образуются в процессе почвообразования (гуминовые и фульвокислоты) и приносят ион водорода. Кислые условия также создаются в отдельных зонах мантии и земной коры.

Щелочные условия (реакция с $\text{pH} > 7$) с концентрацией OH^- формируются в аридном климате, где мало органических кислот и много щелочей, которые диссоциируют по схеме $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$. Отдельные очаги мантии и земной коры имеют щелочную реакцию.

Нейтральные условия (реакция с $\text{pH} = 7$) создаются в зоне степей и саванн, где складывается равновесие между кислыми и щелочными продуктами реакций при непромывном водном режиме (количество испаряющейся воды равно количеству выпадающих осадков). В земной коре и мантии нейтральная реакция характерна для мест концентрации карбонатов.

В зависимости от величины pH некоторые гидроксиды химических элементов осаждаются из разбавленных растворов (табл. 15), т. е. имеют свой интервал осаднения (Mg^{2+} 10,5–11; Al^{3+} 4,1–6,5).

Например, если ион Fe^{3+} в форме гидроксида осаждается при pH 2, то Fe^{2+} лишь при pH 5,5. Это положение используется для индикации поведения отдельных элементов и восстановления палеогеохимических условий (табл. 15).

Таблица 15

**Значения pH осаднения гидроксидов некоторых элементов
из разбавленных растворов (0,025–0,0025) [24]**

Элемент	pH	Элемент	pH	Элемент	pH	Элемент	pH
Fe^{3+}	2	Al^{3+}	4,1	Cd^{2+}	6,7	Pr^{3+}	7,1
Zr^{4+}	2	U^{6+}	4,2	Ni^{2+}	6,7	Hg^{2+}	7,3
Sn^{2+}	2	Cr^{3+}	5,3	Co^{2+}	6,8	Ce^{3+}	7,4
Ce^{4+}	2,7	Cu^{2+}	5,3	Y^{3+}	6,8	La^{3+}	8,4
Hg^{+}	3	Fe^{2+}	5,5	Sm^{3+}	6,8	Ag^{+}	7,5–8
In^{3+}	3,4	Be^{2+}	5,7	Zn^{2+}	7	Mn^{2+}	8,5–8,8
Th^{4+}	3,5	Pb^{2+}	6	Nd^{3+}	7	Mg^{2+}	10,5

Большинство катионогенных элементов образуют наиболее растворимые соединения в кислых, а анионогенные (Cr, Se, Mo, V, Ag, Si и др.) — в щелочных водах. Для Na, K, Cu, Rb, Cs, Sr значение pH влияет не на осаднение, а на их сорбцию и растворимость солей. В гидротермальных условиях при повышении температуры величина pH понижается до более кислой, а pH 7 будет соответствовать щелочным условиям. Поэтому в очень кислых водах в растворе существуют ионы Co^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sc^{3+} . В ландшафтных условиях они осаждаются. Наоборот, ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} могут находиться в растворе при pH 8. В осажденное состояние их переводят сероводород, фосфорная кислота, карбонаты и арсенаты.

Для большинства металлов образование комплексных ионов повышает pH осаднения гидроксида и вообще растворимость.

В условиях гумидного климата (зоны тундры и лесные) кислая среда активизирует растворение минеральных соединений, а химические элементы (прежде всего щелочные, щелочноземельные и галогены) выносятся за пределы нижней границы ландшафта.

В зонах аридного климата (сухие степи, полупустыни, пустыни) со щелочной средой продуктивность растительности незначительна, поэтому снижается количество органических кислот, которые нейтрализуются обилием щелочных и щелочноземельных металлов. Щелочная реакция вод при достаточном количестве влаги в период дождей активизирует миграцию небольшого количества химических элементов (V^{5+} , Cr^{6+} , As, Se, Mo, Si). Поэтому зоны с аридным климатом создают условия для концентрации химических элементов.

Нейтральные условия в луговых степях и типичных саваннах, на карбонатных породах ослабляют миграцию большинства элементов.

Кислотно-щелочные условия участвуют в формировании не только геохимической зональности, но и геохимических барьеров (кислый, нейтральный, щелочной). По сочетанию различных комбинаций pH и Eh строятся поля устойчивости минералов.

Окислительно-восстановительные условия (Eh). Окисление происходит, когда атом отдает электрон, поэтому такие химические элементы называются восстановителями (например, Fe^{2+}). Присоединение атомом электрона характеризует восстановление, а химический элемент является окислителем (Fe^{3+}). Таким образом, один и тот же химический элемент с переменной валентностью может быть как окислителем (Fe^{3+}), так и восстановителем (Fe^{2+}). Окисление и восстановление приводят к изменению величины заряда иона и изменению его способности к миграции или концентрации. В окислительно-восстановительных реакциях принимают участие 34 элемента. Окисление приводит к концентрации солей тяжелых металлов и легколетучих элементов (H, N, S).

Важнейшими окислителями в природе являются O, F, H_2O , SO_4^{2-} , CO_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{4+} , важнейшими восстановителями — H_2 , H_2S , Fe^{2+} , Mn^{2+} , органические соединения. Реакции окисления и восстановления протекают одновременно, однако в геохимии отдельно выделяют окислительную и восстановительную обстановки. Их определяют количественно по величине Eh (окислительно-восстановительный потенциал). В природных водах Eh колеблется в пределах от +0,7 до –0,5 В. Поверхностные воды имеют Eh от +0,15 до 0,70 В, трещинно-грунтовые Eh > 0, подземные — Eh < 0.

Морфологическим индикатором окислительной обстановки является красный цвет породы и его оттенки до бурого. Этот цвет образуют соединения окисленного железа(III). Восстановительную обстановку характеризует сизый (зелено-голубой) цвет породы, который образуют соединения восстановленного железа(II) из-за недостатка кислорода. Окисление приводит к осаждению химических элементов с переменной валентностью, а восстановление — к их миграции. Исключение из правила составляют V, Cr, Mo, которые, наоборот, мигрируют при окислении. Во влажных природных зонах преобладает восстановление, в сухих — окисление. Для окислительных условий величина Eh изменяется от 0,2 до 0,8 В, для восстановительных — от –0,2 до +0,2 В.

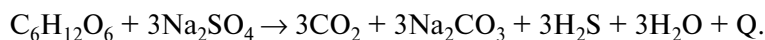
А. И. Перельманом выделены окислительно-восстановительные условия, которые влияют на формирование геохимических обстановок: окислительной, восстановительно-глеевой и восстановительно-глеевой сероводородной. В основу их положено поведение кислорода, железа и сероводорода. Сочетания pH и Eh формируют классы водной миграции и поля устойчивости минералов.

Окислительная обстановка морфологически определяется в породах по желтой, красной, бурой или красно-бурой окраске соединений Fe^{3+} . Типоморфный (типичный преобладающий) химический элемент (геохимический диктатор, по А. И. Перельману) — свободный кислород, который формирует обстановку и определяет условия миграции элементов. Однако окисление может происходить в природных водах без O_2 в присутствии сильных окислителей, например $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Катионогенные элементы переменной валентности (Fe, Mn, Co) при окислении переходят в осадок, анионогенные (V, Mo, Se, S, U, Re) — мигрируют.

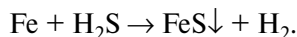
В условиях щелочной среды окисление происходит при Eh 0,15 В, в условиях кислой среды — при Eh 0,15–0,50 В.

Для *восстановительно-глеевых условий* характерна зелено-голубая окраска, которая специфична для соединений Fe^{2+} , типоморфных газов — CO_2 , CH_4 . Окисление осуществляют микроорганизмы, которые используют кислород органических и минеральных соединений. В условиях анаэробно-глеевых микроорганизмы трансформируют органическое вещество и делают его агрессивным в отношении первичных и вторичных минералов, развивается глеевый процесс. Водой выносятся восстановленные катионогенные элементы. Анионогенные элементы осаждаются. Ускоряется разложение минеральной части почвы. В щелочной среде Eh — менее 0,15 В, в кислой — менее 0,5 В.

Восстановительно-глеевая сероводородная обстановка формируется преимущественно в условиях щелочной среды ($\text{pH} > 7$) при значительном содержании сульфат-иона и органического вещества. Сильные окислители отсутствуют. Типоморфное соединение — H_2S . Величина Eh ниже нуля. Микроорганизмы окисляют органические соединения частично за счет восстановления сульфатов:



В результате *десульфуризации* образуется H_2S , который вступает во взаимодействие с металлами и переводит их в осадок:



Геохимические обстановки могут чередоваться по вертикальному профилю. Они формируют соответствующие геохимические барьеры по осаждению химических элементов: окислительный, восстановительно-глеевый и восстановительно-глеевый сероводородный.

По сочетанию кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий и наличию типоморфных элементов (геохимических диктаторов) А. И. Перельман выделил *классы водной миграции* элементов (табл. 16).

Таблица 16

Основные классы водной миграции химических элементов
(А. И. Перельман) [6]

Щелочно-кислотные условия	Геохимическая обстановка		
	окислительная	восстановительно-глеевая	восстановительно-глеевая сероводородная
Сильнокислые: $\text{pH} < 4$	Сернокислый (H^+ , SO_4^{2-})	Сернокислый глеевый (H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	Сернокислый сульфидный (H^+ , SO_4^{2-} , H_2S)
	Солянокислый (H^+ , Cl^-)		
Кислые: $\text{pH} 4-5$	Кислый (H^+)	Кислый глеевый (H^+ , Fe^{2+})	Кислый сульфидный (H^+ , H_2S)
Слабокислые: $\text{pH} 5,1-6,5$	Кислый кальциевый (H^+ , Ca^{2+})	(H^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+})	—

Окончание табл. 16

Щелочно-кислотные условия	Геохимическая обстановка		
	окислительная	восстановительно-глеевая	восстановительно-глеевая сероводородная
Нейтральные: pH 6,6–7,4	Кальциевый (Ca^{2+})	Карбонатный глеевый (Ca^{2+} , Fe^{2+})	Карбонатный сульфидный (Ca^{2+} , H_2S)
Слабощелочные, щелочные: pH 7,5–9	Кальциево-натриевый (Ca^{2+} , Na^+)	—	—
	Гипсовый (Ca^{2+} , SO_4^{2-})	Гипсово-глеевый (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	—
	Соленосный (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-})	Соленосный глеевый (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	Соленосный сульфидный (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2S)
Сильнощелочные: pH 9–11	Содовый (Na^+ , OH^-)	Содовый глеевый (Na^+ , OH^- , Fe^{2+})	Содовый сероводородный (Na^+ , OH^- , H_2S)

Среди типоморфных элементов, формирующих классы, выделяются катионы H^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} ; анионы SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- ; H_2S . Они определяют условия миграции элементов при определенном сочетании щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий, поэтому называются геохимическими диктаторами. Например, для кислых условий роль геохимического диктатора выполняет ион водорода, для щелочных — ион натрия, для восстановительно-глеевых — ион двухвалентного железа.

Сернокислый (H^+ , SO_4^{2-}) класс водной миграции формируется при сильно-кислой реакции среды и окислительной геохимической обстановке ($E_h > 0,2 \text{ В}$). Встречается среди участков с сульфидными породами, которые постепенно окисляются с образованием серной кислоты. Некоторые вулканические извержения богаты H^+ , Cl^- , поэтому выделяется *солянокислый класс*. С уменьшением кислотности до pH 4–5 типоморфным элементом является ион водорода и господствует *кислый* (H^+), при слабокислой реакции — *кислый кальциевый* (H^+ , Ca^{2+}) класс. В условиях нейтральной реакции среды (pH 7) и окислительной обстановке ($E_h > 0,2 \text{ В}$) выделяют *кальциевый* (Ca^{2+}) класс. Слабощелочные и щелочные условия и окислительная обстановка в зависимости от наличия соединений типоморфных ионов могут формировать *кальциево-натриевый* (Ca^{2+} , Na^+), *гипсовый* (Ca^{2+} , SO_4^{2-}) или *соленосный* (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) класс. Редко встречается *содовый* (Na^+ , OH^-) класс при сильнощелочной реакции.

В восстановительно-глеевой обстановке ($E_h 0–0,2 \text{ В}$) при смене кислотно-щелочных условий выделяются те же классы, что и в окислительной, но с добавлением типоморфного элемента Fe^{2+} — индикатора глеевой обстановки. В название классов включается термин *глеевый*. Например, *кислый глеевый* (H^+ , Fe^{2+}), *кисло-кальциево-глеевый* (H^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}) или *гипсово-глеевый* (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Fe^{2+}) класс.

Восстановительно-глеевая сероводородная обстановка ($E_h < 0 \text{ В}$) формирует те же классы, что и окислительная, но с добавлением H_2S как типоморфного соединения, например *сернокислый сульфидный* (H^+ , SO_4^{2-} , H_2S) или *карбонатный сульфидный* (Ca^{2+} , H_2S) класс.

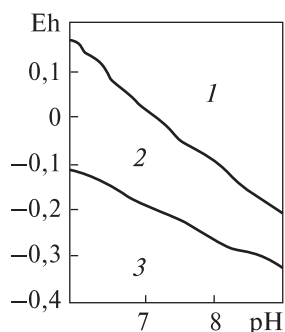


Рис. 11. Поля устойчивости минералов железа: 1 – гематит; 2 – сидерит; 3 – пирит

По классу водной миграции можно устанавливать миграцию, концентрацию или рассеяние других элементов в зависимости от их внутренних свойств и действующих внешних факторов в различных геосферах и природных зонах.

Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия примечательны в геохимии и геологии тем, что их сочетания устанавливают *поля устойчивости минералов*, т. е. влияют на образование тех или иных минералов.

Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст [28] для заданной температуры, концентрации раствора и давления составили Eh–pH-диаграммы полей устойчивости минералов для ряда элементов. Из диаграммы для соединений железа (рис. 11) можно заключить, что в зависимости от сочетания геохимических параметров Eh и pH в морской воде при температуре 25 °С и достаточной концентрации железа происходит образование *различных устойчивых минералов*: гематита (Fe_2O_3), сидерита (FeCO_3) или пирита (FeS_2).

Eh–pH-диаграммы могут служить (с использованием поправочных коэффициентов) информационным материалом для прогнозирования минералообразования, а также для реконструкции палеогеохимической обстановки по зафиксированным минералам. Например, пирит устойчив при Eh более 0,15 В и pH 6–8 и неустойчив при Eh – 0,12 В и pH 6–7, так как происходит его окисление и переход в растворимый сульфат Fe_2SO_4 . В тундре и северной тайге устойчивость пирита определяет низкая температура.

11.2. СУЩНОСТЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МИГРАЦИЮ ЭЛЕМЕНТОВ

Для большинства природных процессов фотохимическая (световая) реакция является толчком, после которого течение реакции уже не зависит от действия света. Свет представляет собой одновременно волну и частицу. Луч света – это электромагнитное излучение с определенной длиной волны, частотой колебаний, массой и энергией фотона. Кванты (фотоны) являются материальными частицами, которые переносят энергию света.

Каждому фотону соответствуют определенные длина и частота волны. При попадании световой частицы в атом фотон полностью передает ему свою энергию. Иногда запаса энергии фотона бывает достаточно, чтобы расщепить молекулу на отдельные атомы. Это может привести к перегруппированию атомов и образованию нового соединения. Число атомов или молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных ими квантов света. Обычно за фотохимической реакцией следуют темновые реакции, в результате которых на один поглощенный фотон приходится несколько молекул продукта реакции. Например, в реакции синтеза хлороводорода на один поглощенный фо-

тон приходится до 100 тыс. прореагировавших молекул в результате протекания цепной реакции. Иногда фотохимические процессы идут без поглощения излучения. Исследования показали, что для осуществления таких реакций необходимы специальные соединения — сенсibilизаторы, которые поглощают световую энергию. Например, хлорофилл является сенсibilизатором фотохимических реакций образования органических веществ в зеленых растениях.

Внешние факторы (свет, температура, влага и др.) в сочетании с внутренними и средой создают условия, при которых происходит трансформация природных соединений, перегруппировка атомов и ионов, установление определенного равновесия на основе элементарных физических, химических и биохимических процессов природы. Все вместе взятое приводит к формированию более сложных процессов, которые действуют в определенных условиях геосфер и создают разнообразные соединения органической и неорганической природы, соответствующие определенным участкам или регионам Земли.

По мере накопления геохимической информации обосновывались все новые и новые процессы. Сделаны попытки их классификации в рамках геохимии, ландшафтоведения, почвоведения, геологии и других научных дисциплин.

Геохимический процесс — это физико-химические природные реакции, в результате которых распределяются атомы и соединения в пространстве и во времени ради достижения равновесия, характерного для данных гидротермических условий земной среды.

Геохимические процессы протекают в определенных кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условиях.

В научной литературе выделяются процессы в определенных средах, зонах и сферах, которые различаются по направлению физико-химических реакций и по месту воздействия. Одни процессы характерны для гипогенных условий: магматические, метаморфические, гидротермальные; другие — для зоны гипергенеза (ландшафтных условий): химическая денудация, сорбция, фотосинтез, биохимические, фотолиз и т. д.); третьи протекают во всех геосферах: изоморфизм, метасоматоз, диффузия, гидролиз, радиолиз и др. Некоторые процессы направлены на концентрирование ряда химических элементов (сорбция, фотосинтез, кристаллизация, метасоматоз) или на их рассеивание (гидролиз, химическая денудация, изоморфизм, диффузия).

Зону поверхностных изменений в земной коре — биосферу — А. Е. Ферсман назвал зоной гипергенеза. В зоне гипергенеза выделяют геохимические процессы, воздействующие в целом на определенную систему. Рассмотрим результаты этих процессов.

Собственно гипергенез — изменение первичной горной породы путем ее выветривания при выходе на поверхность. Происходит физическое и химическое изменение, перераспределение под влиянием силы тяжести или водных потоков и формирование осадочных пород с частичным концентрированием элементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg и др.).

Сингенез — накопление осадков на дне водоема. Здесь встречаются редкие и концентрированные элементы типа Fe, Mn в виде железо-марганцевых конкреций, отложения карбонатов, фосфоритов, илов.

Диагенез — начальная стадия изменения рыхлых осадков и переход в осадочные горные породы. На этой стадии процесса происходит уплотнение породы, выщелачивание легкомигрирующих солей, обезвоживание, частичная перекристаллизация и цементация осадков.

Катагенез — химическое, минералогическое преобразование пород под влиянием взаимодействия петрографически и геохимически разных отложений осадочных пород вне зоны диагенеза и метаморфизма.

Эпигенез — совокупность вторичных процессов изменений, происходящих в сложившихся осадочных породах. Возможно концентрирование отдельных элементов в результате произошедших изменений.

Галогенез — осаждение солей из природных водоемов. Протекает в зоне аридного климата (оз. Эльтон, Баскунчак). Концентрируются хлориды, сульфаты, карбонаты Na, K, Ca, Mg.

Гидрогенез — процесс проникновения воды в литосферу и изменения горных пород. Приводит к рассеиванию химических элементов, образует в карбонатах карстовые пустоты, суффозионные западины, производит нивелирование рельефа.

Механогенез — отложения химических элементов в результате механического перемещения породы под влиянием центробежных сил и существенных углов уклона в рельефе. Откладываются относительно дифференцированные по размерам частицы делювия (у подножия холмов) и пролювия (у подножия склонов гор), в которых возможно концентрирование отдельных элементов.

Педогенез — формирование почв и почвенных горизонтов с участием физико-химических и биохимических процессов. Происходит концентрирование в гумусовом горизонте почв C, N, H, O, Mn, Fe, а также редких и рассеянных элементов. Органическое вещество может быть источником образования CH_4 , H_2S в анаэробных условиях.

Биогенез — образование живого вещества, концентрирование в нем химических элементов. При отмирании в зависимости от условий образуются гумус, торф, сапропель, каустобиолиты, фитолитарии и др.

В современных условиях выделяют *техногенез* — процесс, направленный на концентрирование разнообразных химических соединений и элементов в ходе производственной деятельности человека. Техногенез, как правило, имеет и положительные, и отрицательные стороны для существования самой природы.

Вышеперечисленные процессы учитываются геологами и географами при исследовании зоны гипергенеза.

Рассмотрим геохимические процессы, определяющие миграцию химических элементов в ландшафтах.

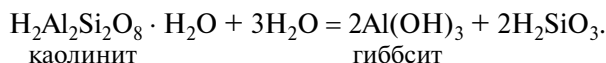
Растворение — процесс перехода вещества из твердой или газообразной фазы в жидкую, сопровождающийся разрушением кристаллической структуры твердой фазы. Этим он отличается от процесса выщелачивания (экстракции), представляющего собой избирательное извлечение какого-либо компонента из твердого вещества с сохранением кристаллической структуры. Не существует надежных и простых правил, позволяющих предсказать растворимость каждого соединения. Для предсказания образования осадка в конкретных условиях используется

произведение растворимости (ПР). В насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Величина ПР у разных веществ индивидуальна: $1,3 \cdot 10^{-4}$ для CaSO_4 (хорошо растворимо); 10^{-19} — CaCO_3 (средне растворимо); 10^{-52} — HgS (переход в осадок). *Чем больше произведение растворимости веществ, тем более растворимо соединение.*

Гидролиз тесно связан с геохимической деятельностью вод и приводит к трансформации первичных и вторичных (глинистых) минералов. В ходе процесса протекает обменная реакция между водой и минеральным видом в присутствии катализатора CO_2 . С гидролизом связан распад минералов, органических соединений до конечных устойчивых продуктов в гипергенных условиях — оксидов и гидроксидов. При гидролизе ион водорода вытесняет из первичных минералов (полевых шпатов, слюд и др.) катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и др.), которые мигрируют в океан или в местные понижения, а также более глубокие зоны литосферы. Пример гидролиза полевых шпатов с образованием каолинита:



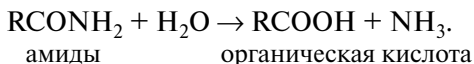
Каолинит может перейти в гиббсит:



Замещение каолинита гиббситом происходит в кислых условиях.

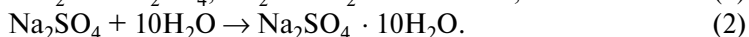
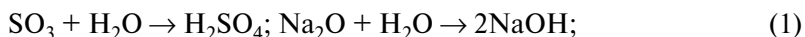
В результате действия гидролиза при определенных значениях pH остается слабая алюмокремниевая кислота (глинистый минерал). Например, каолинит устойчив в сильнокислой и кислой средах, монтмориллонит — в нейтральной и щелочной, гидрослюды — в слабокислой среде умеренного климата. При нарушении условий глины распадаются на простые и устойчивые оксиды и гидроксиды. На гидролиз 1 т минералов расходуется 0,2–0,5 т воды при ее интенсивной циркуляции. Эти реакции типичны для силикатных минералов.

Органические соединения гидролизуются с участием ферментов гидролаз. Они катализируют не только гидролитический распад белков, углеводов и жиров, но и синтезируют их в определенных условиях. В ходе гидролиза образуются органические кислоты, CO_2 , NH_3 , H_2 и другие простейшие продукты распада:



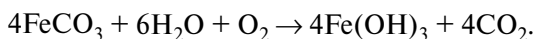
Амидогруппа аспарагина гидролизуеться с образованием аспарагиновой кислоты, из глутамина образуется глутаминовая кислота.

Гидратация — процесс присоединения молекул воды к молекулам, ионам или коллоидным частицам:



Прочность связи воды с веществом в обоих случаях неодинакова. Вода может входить в состав вещества в конституционной форме, образуя новое соединение с новыми свойствами. Такая гидратация приводит к образованию щелочей и кислот (1). Многие неорганические и органические соединения образуют с водой кристаллогидраты, которые представляют собой индивидуальные химические соединения (2). Иногда гидратация изменяет окраску минералов. Например, в зависимости от степени гидратации оксидов железа окраска соединений приобретает различные оттенки красного цвета — от светлых до темных тонов. Ионы с большим радиусом присоединяют меньшее количество молекул воды при условии одинаковой валентности: ион лития меньше иона калия, но в воде движется медленнее, так как гидратирован сильнее. С повышением температуры гидратация ионов уменьшается, а скорость их движения увеличивается. Многозарядные ионы перемещаются медленнее в связи с активной гидратацией. Гидратация часто сопровождается гидролизом, окислением, карбонатизацией.

Гидратация некоторых соединений может происходить с участием бактерий:



Она сопровождается увеличением объема минерала. При образовании гипса из ангидрита происходит увеличение объема на 30 %. Сильно увеличивает объем при поглощении воды монтмориллонит и вермикулит. Действие воды на некоторые силикаты приводит к возникновению цеолитов — обводненных силикатов Na и Ca, образующихся преимущественно за счет фельдшпатов. Однако в большинстве случаев цеолиты возникают в вулканических районах за счет действия поствулканических термальных растворов на первичные силикаты.

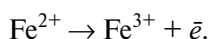
Полное обезвоживание соединений, или *дегидратация*, происходит при повышении температуры до 200 °C и давления. Обезвоживание возможно в живых организмах при низких температурах под влиянием катализаторов. Дегидратация коллоидных частиц торфа приводит к необратимым изменениям их водных свойств. Торф распыляется и теряет смачиваемость, поэтому не может быть источником элементов питания для растений.

Сорбция (поглощение) — процесс присоединения иона или комплексного соединения коллоидной частицей с помощью энергии поверхностного натяжения или химической реакции. Она характерна для глинистых минералов, илов, сапропелей, торфа, гумуса. Происходит на границе двух фаз: твердой и жидкой, жидкой и газовой. Сорбция лежит в основе питания организмов, обоняния животных и человека, воздействия химических веществ на микробы. Она подразделяется на *физическую* (*адсорбция*, *абсорбция*) и *химическую* (*хемосорбция*). *Адсорбция* — обменное присоединение иона или вещества поверхностью коллоидной частицы. *Абсорбция* — процесс, при котором ионы поглощаются всей массой сорбента, входя внутрь коллоидной частицы, и находятся частично в необменном состоянии. Если в ходе сорбции происходит образование нового минерала, такой процесс называется *хемосорбцией*: $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$. Она сопровождается выделением тепла. Границу между физической и химической сорбцией провести трудно. Ионы, способные к обмену, слабо удерживаются и в кристаллической структуре минерала.

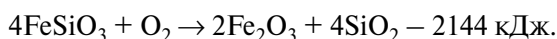
Процесс, противоположный сорбции, — *десорбция* — выведение сорбированного иона с поверхности коллоидной частицы. Десорбированные ионы мигрируют с водой или потребляются корневой системой растений.

При формировании месторождений сорбированные элементы являются сопутными, но их концентрация может достигать таких величин, когда получение их технологическим путем оказывается полезным и экономически выгодным мероприятием (получение рассеянных элементов из золы угля, торфа, горючих сланцев). Наиболее энергично сорбируются многовалентные катионы: $R^{3+} > R^{2+} > R^{+}$. Среди ионов с одинаковой валентностью энергия поглощения растет с ростом атомной массы и радиуса иона ($Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < Rb^{+} < Cs^{+}$). Торф сорбирует до 10 % U. Обменная сорбция подчиняется закону действующих масс. Она тем интенсивнее, чем выше концентрация катионов в водах. В земной коре преобладают отрицательно заряженные коллоиды — глинистые минералы, частично гумус, гель кремнекислоты, гидроксиды марганца. Менее распространены положительно заряженные коллоиды: гидроксиды Fe, Al, Ti, Zr. Они способны сорбировать Cl^{-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^{-} , VO_4^{3-} . Сорбенты выполняют роль сорбционных геохимических барьеров. Для редких элементов это важнейший путь перехода в твердую фазу или в живые организмы.

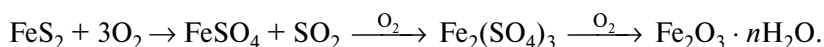
Окисление — процесс соединения элементов в минералах и породах с кислородом. Один из атомов минерала отдает электрон кислороду. Реакция окисления обычно протекает в водной среде, где растворен кислород. Элементы с переменной валентностью переходят в состояние более высокой валентности:



При окислении железистых силикатов с Fe^{2+} возникают продукты разложения с Fe^{3+} . В результате зеленоватая и черная окраска первичных силикатов меняется на красную и бурую:



Энергия окисления железа велика, и структура силикатов распадается в изверженных породах одной из первых. Легко окисляются сульфиды, превращаясь в сульфаты. В реальной обстановке окисление представляет собой сложный многостадийный процесс:

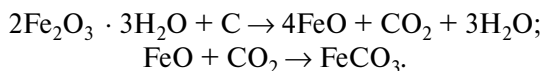


Лимонит выступает в качестве конечного продукта реакции и в зоне окисления сульфидных руд образует иногда скопления в виде «железной шляпы». Железосодержащие силикаты и карбонаты также образуют конечный продукт — лимонит.

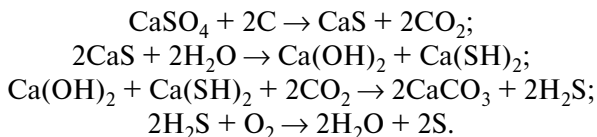
Восстановление — процесс, противоположный окислению, протекает в зонах, где отсутствует свободный кислород; атомы или ионы присоединяют электроны, происходит понижение валентности. Восстанавливаются минеральные и органические соединения.

Органическое вещество при разложении соединяется с O_2 , включая химически связанный. Некоторые бактерии также усваивают кислород для своей жизнедея-

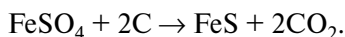
тельности из природных соединений различного генезиса. Наиболее распространено в природе восстановление железа, что приводит к зеленовато-голубоватой окраске пород:



Если же в восстановлении участвуют бактерии, то углерод соединяется с кислородом в ходе биохимических процессов:



Сульфиды железа в угольных пластах и битуминозных сланцах также являются продуктом восстановления сульфатных растворов углистым веществом:

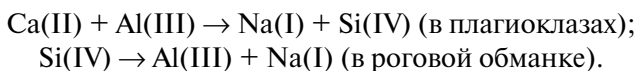


Моносulfид железа (FeS) через некоторое время превращается в FeS₂. Этот процесс происходит также в морских илах с образованием пирита. Другие металлы в процессе восстановления, как и железо, переходят в более низкое валентное состояние, которое характерно для гипогенных условий.

Изоморфизм — это взаимное замещение химических элементов в кристаллических структурах с образованием смешанных кристаллов при близости объемных размеров структурных единиц и их химической природы. Термин введен Э. Митчерлихом в 1819 г. и означает равенство кристаллографических форм химически сходных веществ.

Иногда трудно установить изоморфный характер примесей. Только правильный расчет кристаллохимической формулы минерала позволяет установить явление изоморфизма. Переход от механических включений к изоморфным может осуществляться без какой-либо резкой границы. На основании изоморфизма появилась возможность предсказывать ассоциации элементов в земной коре, направлять поиски, совершенствовать химическую технологию извлечения элементов.

Различают *изоморфизм замещения (изовалентный и гетеровалентный)* и *внедрения*. Изовалентный изоморфизм замещения — это замена одних химических элементов другими с такой же валентностью, например $\text{Mg}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{II})$ (протекает в оливинах, пироксенах, амфиболах и др.). При гетеровалентном изоморфизме заменяются химические элементы с разной валентностью, но сумма валентностей взаимозаменяющихся элементов одинакова:



Если в решетке кристалла имеются свободные места, выравнивание зарядов при гетеровалентном изоморфизме идет за счет присоединения дополнительных ионов. По В. М. Гольдшмидту, изоморфные замещения возможны, когда радиусы ионов и атомов различаются не более чем на 15 % от размера меньшего радиуса. При тем-

пературах, близких к точке плавления минералов в мантии, эта величина достигает 30 %, т. е. изоморфная смесимость возрастает. Новейшие исследования указывают на изоморфную смесимость при различии в величине ионных радиусов на 40–60 %. Например, изоморфизм Si^{4+} (ионный радиус 0,039 нм) и Al^{3+} (0,057 нм) в алюмосиликатах протекает при $\Delta R = 46$ % или Si^{4+} и Ti^{4+} (0,064 нм) при $\Delta R = 64$ %.

По Е. С. Макарову, химически индифферентные элементы, которые не образуют между собой химических соединений в минералах, изоморфны: Zr^{4+} и Hf^{4+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} , Si^{4+} и Al^{3+} , Na^+ и Ca^{2+} . Химически неиндифферентные Au и Al, имеющие почти одинаковые атомные радиусы (0,144 и 0,143 нм) и изоструктурность (кубическая гранецентрическая структура типа меди), образуют AuAl_2 и другие соединения. Не изоморфны в ионных кристаллах Ga^{3+} и As^{3+} , хотя имеют близкие ионные радиусы (0,062 и 0,058 нм), так как образуют ионно гомеоплярные соединения типа GaAs.

Изоморфизм протекает при условии сходной природы межатомной связи (тип химической связи). Одинаковы структура и тип химической связи у карбонатов (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 , CoCO_3 , ZnCO_3), поэтому они изоморфны. Отсутствует изоморфизм у Cu и Na, NaCl и PbS. У меди и натрия одинаковый ионный радиус 0,098 нм, однако в соединениях меди и свинца связь ковалентная, а у натрия — ионная. Имеется тенденция изоморфного замещения элементов, расположенных в периодической таблице по диагонали. Например, в минералах лития присутствует изоморфный магний, в минералах кальция — иттрий.

Ионы меньшего размера легче замещают ион большего размера; ионы с более высоким зарядом предпочтительнее замещают ионы с более низким зарядом ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$). Эти явления *полярного изоморфизма* А. Е. Ферсман объяснил с энергетических позиций: вхождение в кристалл иона более высокой валентности и малого радиуса «энергетически выгодно», так как сопровождается большим выделением энергии, повышает энергию решетки.

Важное значение в изоморфизме имеет форма взаимозаменяющихся ионов, что позволяет сохранить форму кристалла равновесной.

Максимальное количество изоморфных примесей в минерале составляет его *изоморфную емкость*. Она значительно колеблется в зависимости от структуры минерала, температуры, давления и других внешних условий. С понижением температуры изоморфная смесимость уменьшается, поэтому K^+ и Na^+ изоморфны в магматических минералах и неоморфны в гипергенных. Изоморфизм в зоне гипергенеза играет меньшую роль, чем в магматических и гидротермальных процессах.

В минералах установлено большое число элементов примесей, причем часть из них входят в состав собственных минералов или газовой-жидких включений. Например, в касситерите примеси Fe, Mn, Ti, W, Ta и Nb в основном связаны с ультравключениями минералов, а V, Cr, In и другие элементы входят изоморфно в структуру минерала. Бор и уран в составе минералов и пород находятся в свободном пространстве решетки независимо от других атомов. Это явление называется *эндокрипцией*. Так же ведут себя и другие неметаллы, т. е. элементы с малыми радиусами ионов и высокими потенциалами ионизации. Например, бор в полевых шпатах, слюдах, доломите, ангидрите является случайным элементом. Поэтому вхождение атома бора в решетку этих минералов носит название эндокрипции,

т. е. увлечения рассеянного бора из минералообразующих растворов в решетку минерала-хозяина при кристаллизации.

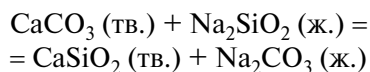
Сочетания разных элементов в минерале, минералов в породе, связанных общими условиями формирования, образуют *парагенетические ассоциации* элементов и минералов. В парагенезе один или несколько элементов являются основными. Причины парагенезиса: свойства атомов, химическое сродство, сорбция, концентрирование элементов, давление, температура и др. Знание парагенных ассоциаций необходимо для учета минерального сырья, питательных веществ. Примеры парагенных ассоциаций: латериты – Fe, Cr, Ni, Co; пегматиты – K, Rb, Li, Cs, Be, TR, Zr, Nb, Ta, Fe, B; экзогенные урановые руды – Mo, Se, V, Re. Пространственная ассоциация элементов и минералов, не связанных генетически, называется *парастерезисом*.

Метасоматоз – замещение одних компонентов породы другими с изменением ее химического состава, когда растворение старых минералов и отложение новых происходит почти одновременно без изменения объема породы. Химические компоненты могут перемещаться посредством диффузии, путем инфильтрации либо и тем и другим способом. Направление и интенсивность просачивания определяются градиентом давления. Это явление было названо «фильтрационным эффектом Коржинского» и проявляется в порах и микротрещинах размером менее $n \cdot 10^{-7}$ см. Интенсивность метасоматических процессов усиливается при увеличении различия в составе раствора и породы. Реакция метасоматоза установлена растровым электронным микроскопом. Соединения, выпадающие на одной стороне плоскости реакционной щели, воспроизводят особенности строения поверхности замещаемого минерала, образующего противоположную плоскость щели (рис. 12). Известны случаи метасоматоза между минеральными и органическими соединениями. Железо и кремний могут закрепляться в стенках растительных и животных клеток.

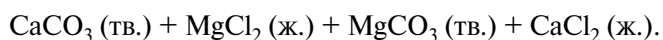
В процессе метасоматоза происходит перестройка кристаллохимической структуры многих силикатов, карбонатов. Иногда один минерал проходит несколько стадий преобразования, например: мусковит → гидрослюда → каолинит. Результатом метасоматоза может быть обмен $\text{Na} \leftrightarrow \text{K}$ в силикатных породах, возможно образование новой породы. Процесс

совершается путем необратимых химических реакций между твердой фазой (тв.) породы и жидкой фазой (ж.).

Пример реакции замещения кальцита волластонитом:



или известняка магнезитом:



По В. В. Добровольскому (1983), в гумидных областях развит *гипергенный метасоматоз*, в ходе ко-

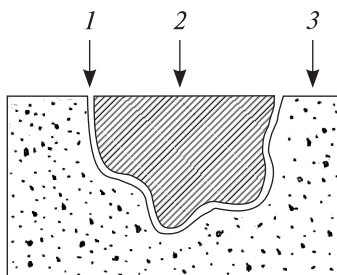


Рис. 12. Гипергенный метасоматоз:

1 – зона миграции и водообмена; 2 – новообразование; 3 – замещаемое вещество

торого коллоидные гидроксиды Fe и Mn замещают глинистые минералы, обломочные силикаты и алюмосиликаты, а местами и кварц. В аридных районах метасоматоз меньше распространен. Здесь кальцит замещает глинистые минералы, обломочные минералы изменены слабо. При гипергенном метасоматозе одна часть замещаемых веществ поглощается коллоидами, образуя различные примеси (SiO_2 , Al_2O_3 и др.), другая — переходит в подземные и поверхностные воды.

Химическая денудация — растворение и вынос карбонатов — важный процесс формирования рельефа. Она активнее проявляется на карбонатных породах. Результатом ее деятельности является образование карстов, суффозионных западин, понижений рельефа местности. По своим масштабам она сопоставима с общей интенсивностью всех процессов механической денудации.

Доля химического выноса в денудационном снижении рельефа может достигать 70–80 %. В лесной зоне подземное растворение пород немного уступает поверхностному (10,8 и 14,8 т/км² в год соответственно), в степной, наоборот, различия очень велики (7,0 и 13,9 т/км² в год), в тундре — 2,0 и 3,0 т/км² в год соответственно. (В. И. Мозжерин, А. Н. Шарифуллин, 1988).

По Г. А. Максимовичу (1953), эти показатели выше. Средняя химическая денудация поверхности суши составляет 12 мкм (0,001 мм) в год, для СНГ — 7 мкм. По природным зонам химическая денудация выглядит следующим образом (табл. 17).

Таблица 17

Химическая денудация природных зон

Природная зона	Вынос, т/км ² в год	Понижение рельефа, мм/год
Тундра	10	4
Тайга	32	13
Степь	40	16
Пустыня	27	11
Субтропики	29	12

Химическая денудация наиболее активна в ландшафтах с гумидным климатом и высоким содержанием карбонатных пород.

Радиолиз — процесс радиационно-химического разложения воды и вещества в результате воздействия энергии радиоактивного распада атомных ядер (α -, β -, γ -излучение). Продуктами радиолиза являются H_2O_2 , гидроксоний H_3O^+ , гидроксил OH^- . Возникает неравновесная обстановка с сильными окислителями и восстановителями.

Процессы, происходящие в облучаемой среде, можно разделить на три основные стадии. На первой стадии (физической) происходит столкновение быстрой заряженной частицы (α , β) с молекулами среды. В результате кинетическая энергия частицы передается молекулам, что приводит к изменению их энергетического состояния. Энергия разделяется на различные молекулярные (атомные) уровни. Возникает большое число «активированных» молекул, находящихся в раз-

личных состояниях возбуждения. Время протекания первой стадии: 10^{-15} – 10^{-12} с. На второй стадии молекулы в возбужденном состоянии нестабильны и происходит их распад либо они вступают во взаимодействие с окружающими молекулами. Образуются промежуточные частицы радиационно-химических реакций: ионы, атомы и радикалы. Длительность второй стадии: 10^{-13} – 10^{-11} с. На третьей стадии (химической) образовавшиеся активные частицы продолжают взаимодействовать с окружающими молекулами и друг с другом. Образуются конечные продукты радиационно-химической реакции, многие из них представляют собой радикалы, которые приводят к разрушению клеток и заболеваниям организма. Длительность третьей стадии: 10^{-11} – 10^{-6} с.

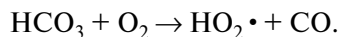
Для образования заметного количества продуктов радиолиза в природных условиях необходимы сотни тысяч и даже миллионы лет. С действием атомарного кислорода связывают гематизацию пород, окисление нефти. Метан под воздействием α -излучения полимеризуется с образованием сложных углеводородов. Под влиянием радиолиза бензол превращается в фенол, в газовых залежах образуются CO_2 , CO , формальдегид и другие соединения.

В минералах радиолиз приводит к образованию *плеохроичных ореолов* — колец сплошного потемнения. Предполагают, что радиолиз конституционной воды приводит к окислению Fe^{2+} . Возможны и другие реакции.

С радиационным воздействием связывают частичную потерю минералами кристаллической структуры — *метамиктные изменения*. Эти явления установлены в цирконах, торите, браннерите и других радиоактивных минералах.

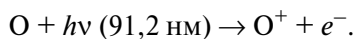
При спонтанном делении радиоактивных элементов вновь образуются ядра, которые обладают большой кинетической энергией. Пути их следования в виде тонких каналов — *треков* — видны под микроскопом. Метод треков позволяет определить содержание урана в минералах и его пространственное распределение. Треки образуются также за счет космических лучей, они обнаружены в минералах метеоритов.

Фотолиз — фотохимическая реакция, которая протекает в тропосфере, когда космические лучи и солнечная радиация (кванты света) взаимодействуют с молекулами верхней части атмосферы и образуют продукты внутримолекулярной реакции. Для того чтобы произошла фотохимическая реакция, молекула газа должна поглотить энергию в ультрафиолетовой или видимой части спектра. Поглощенная энергия возбуждает электрон, и он переходит на орбиталь более высокой энергии. Этой энергии достаточно для разрыва связи в молекуле и ее разрушения. Под влиянием фотолиза разрушаются также вредные вещества атмосферы при участии свободных радикалов (обозначены жирной точкой) и электронно-возбужденных частиц:

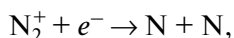


Если поглощенная энергия невелика, то молекулы реагента переходят в возбужденное активное состояние (ионное):

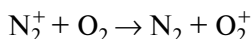




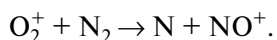
Как видно из значений длин волн, при которых происходят реакции, молекулярный азот имеет более высокую энергию ионизации. Образующиеся ионы участвуют далее в диссоциативной рекомбинации молекул:



а также в реакции переноса зарядов:



и с разрывом связи (обмена атомом):



В процессе первоначального формирования атмосферы фотолиз выполнял важную функцию по образованию кислорода атмосферы — окислителя элементов.

В геологической истории кислород как окислитель участвовал в формировании руд железа и марганца в гипергенных условиях, а также определял миграцию и концентрирование элементов с переменной валентностью.

Фотосинтез — это фотохимическая реакция с участием кванта света, при которой реализуется процесс синтеза простейших органических соединений под влиянием хлорофилла зеленых листьев растений и микроорганизмов с использованием энергии солнечного света, воды и углекислого газа атмосферы. Скорость фотохимической реакции тем больше, чем больше интенсивность излучения.

Растения в ходе роста и развития потребляют химические элементы из почвы, породы. После отмирания и погружения в воду или заиления они подвергаются разложению, на больших глубинах — обугливанию и образованию месторождений каустобиолитов: газа, нефти, битума, каменного угля, горючих сланцев. В геологической истории фотосинтез появился при достаточном количестве кислорода в атмосфере, когда стало возможным развитие зеленых растений. Образование каустобиолитов — процесс геологически длительный, наиболее качественные и большие месторождения их связаны, как правило, с палеозоем и мезозоем.

В промышленных масштабах из углей извлекают Ge, Ga, U, разработана технология выделения Pb, Zn, Mo, изучается вопрос получения Au, Ag, Hg. Из золы энергетических углей можно добывать около половины потребляемых редких металлов.

Хемосинтез — окисление органических соединений микроорганизмами: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$.

Биохимический процесс представляет собой реакции, связанные с обменом веществ в живых организмах или трансформацией минералов и отмерших организмов при участии микроорганизмов. В живых организмах биохимическая реакция проходит ряд промежуточных этапов, или ступеней. На каждом этапе могут происходить лишь небольшие изменения внутренних связей атомов в молекуле или переносы небольших групп атомов от одной молекулы к другой. Биохимические реакции протекают с поглощением, переносом и выделением энергии.

У гетеротрофных организмов источником энергии являются окислительно-восстановительные процессы. Активация биохимических реакций осуществляется с помощью *ферментов*, которые помогают возникновению биохимических реакций и увеличивают их скорость, не влияя на энергетический баланс. Каждый фермент долго образует временные связи с молекулами реагирующих веществ. Фосфаты участвуют в накоплении и передаче энергии между соединениями.

В клетках бактерий образуется большое количество разнообразных ферментов и ферментных систем, находящихся в тесном взаимодействии друг с другом. Они используются для синтеза и разложения углеводов, белков, жиров, кислот и других соединений.

Грибы разлагают весьма стойкие органические соединения. В кислородной среде они полностью окисляют органическое вещество до CO_2 и H_2O , в бескислородной (анаэробной) — накапливаются не полностью окисленные продукты обмена. Биохимическая активность грибов, как и бактерий, регулируется ферментами, в состав которых входят микроэлементы.

Одни почвенные водоросли способствуют ускорению выветривания горных пород, другие своими кислыми выделениями растворяют известняки.

Высшие растения являются основным источником почвенного органического вещества, которое в процессе разложения оказывает биохимическое воздействие на минеральную породу. Корневая система растений биохимически активна и своими выделениями способна растворять некоторые минералы.

Почвенная фауна (беспозвоночные, насекомые, нематоды и др.) способствует развитию процессов синтеза и разложения органических веществ, повышению ферментативной активности, гумификации растительных остатков.

Таким образом, в основе всех геохимических процессов лежит закон дифференциации вещества Земли, определяющий зональность распределения химических элементов во всех измерениях и на всех уровнях организации вещества. Рассеянное состояние элементов преобладает над концентрированным. На природные процессы накладываются техногенные, которые усиливают концентрацию химических элементов [29].

11.3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

Научное понятие «геохимический барьер» ввели В. Крумбайн и Р. Гаррельс в 1952 г. Учение о геохимических барьерах в дальнейшем разрабатывал А. И. Перельман. Формирование барьеров связано с изменениями физико-химических условий, в которых многие элементы теряют свою подвижность за счет образования труднорастворимых соединений. Формирующиеся новообразования влияют на ландшафтно-геохимическую среду и протекающие в ней процессы, в значительной мере определяя ее эволюцию.

Развивающиеся во времени почвенно-геохимические барьеры занимают в ландшафте определенное пространство в соответствии с рельефом, пестротой почвообразующих пород и другими факторами почвообразования. Картографирование площадных проявлений барьеров, характеризующих тенденции развития

аккумулятивно направленных процессов в ландшафтах, отражает эволюционные изменения их вещественного состояния. Особую актуальность изучение почвенно-геохимических барьеров приобретает для мониторинга антропогенной динамики геосистем, изменения их состояния под влиянием техногенных потоков.

Геохимический барьер — это участки резкой смены геохимической обстановки, которая приводит к осаждению мигрирующих химических элементов. Например, граница между кислой и щелочной реакциями среды, окислительной и восстановительной обстановками, между песчаной и глинистой породами.

Выделяют три группы барьеров: механический, биологический и физико-химический.

Механический барьер создается в результате смены рыхлых пород плотными, поры которых по размерам меньше, чем диаметр ионов мигрирующих соединений. В результате происходит прекращение миграции механическим путем. Этот барьер задерживает практически все химические элементы, образующие слаборастворимые соединения, группу благородных металлов: Au, Pt, Ta и др.

Биологический (биогеохимический) барьер — накопление живыми организмами в течение жизни некоторых химических элементов. Часть из них идет на построение клеток и после отмирания организмов возвращается в почву или породу; при анаэробных условиях служит источником образования горючих полезных ископаемых (каустобиолиты) и источником энергии при сжигании, а их зольные отходы — маркером наличия многих редких и рассеянных элементов (Ge, Sc, В и др.).

Физико-химические барьеры формируются в местах смены физических и химических условий миграции элементов. Среди них различают окислительный, восстановительно-глеевый и восстановительно-глеевый сероводородный. В зависимости от величины pH формируются кислый, щелочной, нейтральный барьеры; испарительный — в условиях аридного климата; сорбционный — при залегании органики, глины; сульфатный — при наличии в воде сульфат-иона; термодинамический — при резком изменении температуры воды на определенном участке.

Окислительный барьер формируется на границе смены восстановительной обстановки на окислительную. В результате окисления все металлы с переменной валентностью (Fe, Mn, Co и др.) осаждаются, за исключением V, Cr, Mo.

Восстановительно-глеевый барьер препятствует миграции восстановленных анионогенных соединений и единичных катионогенных металлов: U, Se, V, Mo, Cr, Re и др.

Восстановительно-глеевая сероводородная обстановка задерживает миграцию металлов путем образования с ними сульфидов Fe, Cu, Zn, Pb, Sn, V, Ni, Co и др.

Кислый барьер формируется на границе участков с нейтральной или щелочной реакцией почвогрунтов. Он аккумулирует небольшую группу элементов: Si, Mo, Se, U, Ti, Zr. Их соединения в кислой среде слаборастворимы и осаждаются.

При встрече со щелочным барьером в условиях щелочной реакции осаждаются катионогенные элементы: Fe, Ca, Mg, Mn, Sr, V, Cr, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd.

На нейтральном барьере с нейтральной реакцией среды приостанавливается миграция Ca, Ba, Sr, Fe.

Сульфатный барьер характерен для пород с водами, обогащенными сульфат-ионом (SO_4^{2-}). Здесь осаждаются щелочноземельные элементы (Ba, Ca, Sr).

Испарительный барьер формируется в условиях аридного климата и проявляется в почвенном профиле и верхней части пород. При продвижении растворов вверх по профилю в ходе испарения происходит постепенное выпадение в осадок вначале карбонатов, затем сульфатов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов K, Na, Ca, Mg, а также сопутствующих им в растворах элементов.

Сорбционный барьер активизируется в тех ландшафтах, где в почвах и породах много гумуса, органики, физической глины и коллоидных частиц. На этом барьере сорбируются все элементы, часть из которых прочно закрепляется химическим путем (хемосорбция). При минерализации органики элементы освобождаются и при наличии воды продолжают миграцию.

Термодинамический барьер характерен для глубинных зон коры выветривания, где могут соседствовать контактные зоны с холодной и горячей водой. При понижении температуры растворимость воды снижается и избыточные элементы переходят в осадок.

Глава 12

ВОДНАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Выделяют несколько видов миграции химических элементов в зависимости от формы движения материи. С участием воды и атмосферы протекают механическая и физико-химическая миграции. Деятельность живых организмов характеризует биогенную миграцию. Производственная деятельность человека определяет техногенную миграцию. Ниже в отдельных главах рассмотрим последовательно водную, биогенную, атмосферную и техногенную миграции.

12.1. СВОЙСТВА И СОСТАВ ВОДЫ

Вода является универсальным растворителем и самой важной средой для миграции химических элементов. Гидросфера составляет 7–8 % земной коры, или $1,5 \cdot 10^{18}$ т. По подсчетам В. М. Гольдшмидта, на 1 см² суши Земли приходится: морской воды – 278,1 кг, континентального льда – 4,5, пресной воды – 0,1, водяных паров – 0,003 кг.

В природе вода встречается в трех агрегатных состояниях: газообразном (H₂O), жидком (2H₂O), твердом (3H₂O). Чистая вода состоит из водорода (протий ¹H) и кислорода (¹⁶O).

Изотоп водорода дейтерий (D) образует тяжелую воду (D₂O), содержание которой незначительно ($3 \cdot 10^{-6}$ % от общего объема воды). Тяжелая вода замедляет биологические процессы в живых организмах, избыток ее может привести к их аномальному развитию. Больше ее содержится в поверхностных водах ландшафтов с аридным климатом.

Изотоп водорода тритий (Т) радиоактивен (период полураспада 12,26 лет). Тритий возникает в стратосфере при взаимодействии космических лучей и солнечной радиации с ядрами химических элементов. Здесь же образуется тритиевая вода (T_2O). Содержание ее в гидросфере ничтожно, T_2O выпадает с атмосферными осадками.

Основной состав природной воды представлен обычной водой ($^1H_2^{16}O$) с небольшим количеством тяжелого кислорода ($^1H_2^{18}O$). Химическая связь в воде между кислородом и водородом водородно-ковалентная, поэтому диссоциация ее на ионы слабая. Молекула воды поляризована, у нее три полюса зарядов: отрицательный, обусловленный избытком электронной плотности, и два положительных, обусловленных ее недостатком.

Химический состав природной воды зависит от ее происхождения, а также растворимости и состава дренируемых пород.

Способность воды хорошо растворять многие минералы и породы обусловлена полярностью ее молекул и образованием объемной системы водородно-связанных структур. Они делают воду реакционным соединением с хорошей растворяющей способностью по отношению к полярным и ионогенным соединениям. Большой дипольный момент, высокая диэлектрическая постоянная ускоряют ее растворяющую способность. Вода обладает амфотерными свойствами, выступая в роли кислоты и основания, а также в роли окислителя, восстановителя. Она может гидратироваться, гидролизовать минеральные и органические соединения.

Для воды характерны некоторые аномальные явления, обусловленные также полярностью ее молекул и образованием объемной системы водородно-связанных структур: теплоемкость, скрытая теплота плавления и испарения, поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная. Эти аномалии определяют многие положительные особенности физиологических, геохимических и геофизических явлений в природе и живых организмах. Например, высокая теплоемкость воды стабилизирует температуру воздуха у поверхности Земли. Вода — хороший растворитель по отношению к полярным и ионогенным веществам. В воде растворяются почти все природные соединения. Вода образует кристаллогидраты со многими солями. Масса 1 мл очищенной речной воды принята за единицу массы (1 грамм).

Структура жидкой воды изучена недостаточно. Известна ажурная структура льда, поэтому лед менее плотный и более легкий. Связанная вода более агрессивна, так как имеет рН 3,6, а окислительно-восстановительный потенциал при повышенной плотности отрицателен. Свободная вода представляет собой нейтральный и активный растворитель. Рост температуры ослабляет структуру воды, а рост давления усиливает ее. При высоком давлении водяной пар ведет себя как жидкая вода, молекула которой ассоциирована. Такие газовой-жидкие растворы с включением других элементов относят к флюидам.

С разложением и синтезом воды связаны преобразования пород и минералов. Взаимодействие воды с породами (гидролиз) приводит к разложению ее молекул и связыванию их разными минералами — глинами и карбонатами. Разложение воды протекает также под воздействием радиации (радиолиза).

Синтез воды характерен для зоны метаморфизма и делает ее более агрессивной. Это приводит к выщелачиванию пород. Агрессивность воды повышается под воздействием растворенных в ней газов: O_2 , CO_2 , H_2S и др.

Большинство металлов в воде находятся в форме гидроксокомплексов, полимерных ионов, комплексных соединений с анионами. В воде мигрируют недиссоциированные молекулы. Например, в нейтральных водах на один ион Fe^{3+} приходится $3 \cdot 10^5$ ионов $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $6 \cdot 10^6$ ионов $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $9 \cdot 10^6$ ионов $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^+$.

Геохимия вод невозможна без участия растворенного органического вещества. Его ориентировочные запасы в подземных водах составляют более $2,5 \cdot 10^{12}$ т. Это в 10 раз больше запасов нефти и в 2,5 раза больше запасов торфа.

Таким образом, минерализация воды, агрессивность, химический состав, органическое вещество, диэлектрическая проницаемость, температура, давление, pH и Eh, другие свойства воды — мощные геохимические факторы миграции химических элементов в ландшафте. Ниже рассмотрим важнейшие свойства воды.

Растворимость воды определяется величиной *диэлектрической постоянной* («ди» — два, т. е. плюс и минус, силы взаимодействия между ионами), которая характеризует силу притяжения противоположных электрических зарядов в воде. Она самая высокая в воде (81). Чем больше сила взаимодействия двух электрических зарядов, которые находятся в жидкости на определенном расстоянии, тем меньше диэлектрическая постоянная. Это значит, что два заряда в воде притягиваются друг к другу с силой, равной 1/81 от силы их притяжения в вакууме. Высокая диэлектрическая постоянная воды в сочетании со стремлением молекул воды присоединиться к ионам обеспечивает необычайную способность воды к растворению веществ, особенно с ионной связью. Растворитель с высокой диэлектрической постоянной хорош для жизни организма как оптимальный изолятор и аккумулятор тепла.

П р и м е ч а н и е. Диэлектрическая проницаемость среды представлена безразмерной величиной (коэффициентом). Это физическая величина, характеризующая свойство изолирующей (диэлектрической) среды и показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов меньше, чем в вакууме. Для серной кислоты диэлектрическая проницаемость составляет 84–100, перекиси водорода — 128, сополимеров — 100 000. Она учитывается при изготовлении изоляционных материалов. Высокая диэлектрическая проницаемость позволяет снизить габариты конденсаторов.

Большинство органических соединений не имеют ионной связи и поэтому не растворяются в воде, но хорошо растворимы в жидкостях с низкой диэлектрической постоянной (2–10), например в бензине.

С повышением *температуры* воды растворимость минералов увеличивается, а газов — уменьшается.

Чем выше *концентрация* воды, тем меньше растворяется минералов и органических соединений.

Повышение содержания *углекислого газа* и *кислорода* в воде увеличивает растворяющую способность воды, как и наличие иона водорода и других ионов. Наиболее высока растворимость глинистых сланцев и базальтов, слабее растворяются габбро, сиениты, кристаллические сланцы.

Геохимическая деятельность воды определяется суммой растворенных ионов в литре воды — *общей минерализацией*. Она колеблется в пределах 0,02–400 г/л (г/дм³) и выше. Общая минерализация выражается в миллиграммах, граммах на кубический дециметр или в промилле. Высокая минерализация вод понижает растворимость

дренируемых пород. Воды, характеризующиеся предельными значениями минерализации (ультрапресные и рассолы), отрицательно действуют на развитие живых организмов. Существует несколько классификаций вод по степени минерализации. Для изучения природной среды лучше подходит классификация А. М. Овчинникова (1949) (приводится по: [29]) (табл. 18).

Таблица 18

Классификация вод по степени минерализации

Воды	Минерализация, г/дм ³
Ультрапресные	< 0,2
Пресные	0,2–1,0
Солоноватые	1,0–3,0
Соленые	3,0–35,0
Рассолы	> 35,0

Ультрапресными, как правило, бывают атмосферные осадки, поверхностные воды тундры, влажных тропических и экваториальных лесов, некоторых районов северной тайги. Пресные воды характерны для южной и средней тайги, широколиственных лесов, лесостепи, степей, высокотравных саванн. Солоноватые, соленые воды и рассолы типичны для ландшафтов с аридным климатом, для вод морей и океанов.

Концентрация ионов в воде, соотношение катионов и анионов положены в основу классификации вод по *химическому составу* (О. А. Алекин, 1946) (приводится по: [29]). По содержанию преобладающих анионов природные воды делятся на три *класса*: гидрокарбонатные (HCO_3^-), сульфатные (SO_4^{2-}), хлоридные (Cl^-). По преобладающему катиону каждый из указанных выше классов делится на три *группы*: кальциевые, магниевые, натриевые воды.

Название вод в зависимости от химического состава дается по ведущим катионам или анионам. Вначале называют анионы, затем катионы. Например, в составе *гидрокарбонатно-кальциевых* вод содержится катионов $\text{Ca}^{2+} - 79,3 \text{ мг/дм}^3$, $\text{Mg}^{2+} - 12,9$, $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - 14,2 \text{ мг/дм}^3$ и анионов $\text{HCO}_3^- - 145,0$, $\text{SO}_4^{2-} - 38,1$, $\text{Cl}^- - 10,2$, $\text{NO}_3^- - 0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Для более точного определения химического состава вод следует использовать другие единицы измерения: миллиграмм-эквивалент (мг-экв.), грамм-эквивалент и процент-эквивалент (%-экв.).

Второй по содержанию анион или катион включается в название, если он уступает первому не более чем на 10 %-экв. В названии химического состава воды он ставится перед первым катионом (если это катион) или анионом (если это анион). Например, в составе *сульфатно-гидрокарбонатно-магниевых-кальциевых* вод следующее содержание ионов: $\text{HCO}_3^- - 45 \text{ \%}-\text{экв.}$, $\text{SO}_4^{2-} - 40$, $\text{Cl}^- - 10$, $\text{Ca}^{2+} - 40$, $\text{Mg}^{2+} - 31$, $\text{K}^+ - 12 \text{ \%}-\text{экв.}$

Для наглядного изображения и определения состава воды в гидрохимии используется формула Курлова. В числителе приводятся выраженные в процент-эк-

вивалентах анионы, в знаменателе — катионы. В формулу включают лишь те ионы, содержание которых выражается количеством, превышающем 5 %-экв. Перед дробью дается величина минерализации (в г/дм³). Например,

$$M0,5 \frac{HCO_3 70, SO_4 16, Cl 10}{Ca 62, Mg 16, K 11}.$$

Для перевода содержания элемента или соединения из г (мг)/дм³ в г-экв. (мг-экв.)/дм³ необходимо разделить величину содержания химического элемента (соединения) в г (мг)/дм³ на молекулярную массу элемента (соединения). Например, содержание HCO_3^- составляет 0,145 г/дм³, или $2,38 \cdot 10^{-3}$ г-экв./дм³. Величину в грамм-эквивалентах получаем путем следующего расчета: $0,145/61,018 = 2,38 \cdot 10^{-3}$.

Процент-эквивалент для определенного иона вычисляется по формуле

$$a = 100 / \sum a + \sum k,$$

где a — содержание данного иона; $\sum a$ — сумма анионов; $\sum k$ — сумма катионов, мг-экв/дм³.

Ионы и соединения, содержащиеся в воде, влияют на окисляемость, жесткость, агрессивность, цветность воды.

Окисляемость воды — это количество кислорода (O_2), расходуемого на окисление органических веществ, содержащихся в одном дм³ воды (1 мг кислорода или 4 мг $KMnO_4$ соответствует 21 мг органических веществ). В зависимости от используемого окислителя различают перманганатную ($KMnO_4$) и бихроматную ($K_2Cr_2O_7$) окисляемость. По перманганатной окисляемости можно косвенно судить о количестве легкоокисляющихся органических соединений, по бихроматной — о количестве всех органических веществ, за исключением некоторых неучитываемых белковых соединений. О наличии органических веществ в воде дает представление *цветность* воды, выраженная в градусах. Однако на цветность воды могут влиять некоторые неорганические соединения.

Жесткость воды определяется по сумме ионов кальция и магния и выражается в миллиграмм-эквивалентах (1 мг-экв. жесткости соответствует содержанию в 1 л (дм³) воды 20,04 мг иона Ca или 12,6 мг иона Mg). По величине общей жесткости различают следующие категории природных вод: очень мягкие ($Ca^{2+} + Mg^{2+} < 1,5$ мг-экв./дм³), мягкие (1,5–3,0), умеренно жесткие (3,1–6,0), жесткие (6,1–9,0), очень жесткие ($> 9,0$ мг-экв./дм³). В некоторых странах жесткость измеряется в градусах: 1 мг-экв. соответствует 2,8°. Лучшим качеством обладает вода с жесткостью не более 7 мг-экв./дм³. Мягкая вода действует агрессивнее на металлы, чем жесткая.

Жесткие воды дают осадок карбонатов на поверхности приборов, технических сооружений, на стенках клеток живых организмов, поэтому при использовании такую воду необходимо предварительно умягчать (осаждавать карбонаты кипячением, отстаиванием, использованием химических осадителей).

Агрессивность воды — способность растворять породы, строительные материалы. Различают пять видов агрессивности: *углекислотная, выщелачивающая, общекислотная, сульфатная, магниевая*.

Углекислотная агрессивность разрушает породу (бетон) путем растворения в ней извести угольной кислоты. При содержании $\text{CO}_2 < 15 \text{ мг/дм}^3$ вода считается неопасной с любым содержанием HCO_3^- и Ca^{2+} в породе. Углекислотная агрессивность возможна в песчаных породах.

При выщелачивающей агрессивности (низкое содержание гидрокарбоната) растворяется карбонатная пленка. Вода обладает агрессивностью при содержании HCO_3^- менее 2 мг-экв./дм³ (157 мг/дм³).

Общекислотная агрессивность обусловлена концентрацией иона водорода (H^+), выраженной величиной pH. Порода растворяется быстрее при $\text{pH} < 5$ в глинах и $\text{pH} < 7$ в песках. Вода менее агрессивна при $\text{pH} > 7$.

Сульфатная и магниезиальная агрессивность проявляются проникновением ионов с водой в породу и развитием коррозии. Оба вида агрессивности выражены при содержании $\text{SO}_4^{2-} > 300$ и $\text{Mg}^{2+} > 500 \text{ мг/дм}^3$. Агрессивность воды проявляется развитием коррозии на металлах, особенно при воздействии растворенного кислорода.

12.2. ФОРМЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ

В природных водах химические элементы и их соединения мигрируют в *ионной, коллоидной, взвешенной* (суспензии органических, неорганических и органико-минеральных веществ), *газообразной* формах, а также с *живыми организмами* (растения, животные, бактерии, водоросли). Размеры ионов не превышают 1 нм, у коллоидных частиц составляют от 1 до 100, суспензии — более 100 нм. Для природных вод характерна ионная форма миграции химических элементов.

Мигрирующие с водой ионы могут быть простыми (K^+ , Na^+), сложными (SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), комплексными $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

В зависимости от знака заряда различают следующие комплексы: анионные — $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$, катионные — $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, смешанные — $\text{K}^+[\text{BF}_4]^{2-}$, аквакомплексы — $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, нейтральные — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. К комплексным соединениям относится большинство минералов, для которых наиболее обычны анионные комплексы — все силикаты, бораты, фосфаты, сульфаты, некоторые галогениды (авогадрит $\text{K}[\text{BF}_4]$), сложные оксиды и др. В структурах минералов известны катионные комплексы, лигандами в которых выступают анионы O^{2-} , гидроксил-ионы, молекулы воды. Комплексная форма активна в миграции, сами соединения многообразны, и их число значительно больше других неорганических веществ. Неионная форма миграции преобладает в органических соединениях (фульвокислоты с катионами).

Таким образом, в комплексных соединениях в узлах кристаллов находятся сложные частицы, способные к самостоятельному существованию в кристалле и растворах.

В структуре комплексного соединения различают: центральную частицу, или *комплексообразователь* (ион или нейтральный атом); *лиганды* — атомы, молекулы

или ионы, связанные с комплексообразователем. Чем больше заряд комплексообразователя, ионный или атомный радиус, тем больше его координационная емкость. Для характеристики координационной емкости служит координационное число — число лиганд, связанных с центральной частицей.

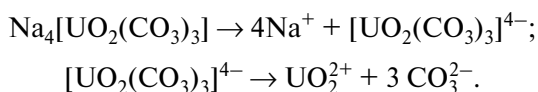
Рассмотрим конкретный пример: в соединении $K_4[Fe(CN)_6]^{4-}$ Fe^{2+} — комплексообразователь; CN — лиганды (их шесть); 6 — координационное число; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ — внутренняя сфера с зарядом -4 ; ионы K_4^+ — внешняя сфера. Если в комплексообразовании участвует нейтральный атом, то у элемента ставим нуль: $[Fe^0(CO)_5]$. В роли комплексообразователей выступают преимущественно *d*-элементы, и по своей способности они образуют ряд $d, f > p > s$.

Основные правила номенклатуры комплексных соединений следующие: в первую очередь называют катион, который ставится впереди; название комплексной частицы начинается с лигандов с указанием числа ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д., затем называется комплексообразователь (русское или латинское название), а в скобках римскими цифрами указывается его валентность.

П р и м е р ы: $Na_2[RtCl_6]$ — натрия гексахлоро(IV)платинат;

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — гексааква(III)хрома хлорид.

Несколько органических радикалов, соединяясь с ионом металла, образуют хелатные комплексы. Хелаты сравнительно устойчивы в водных растворах, распад некоторых из них в воде повышает их миграцию. Комплексные ионы могут диссоциировать на более простые:



По К. Б. Яцимирскому [приводится по: 6], химические элементы можно расположить по убывающей устойчивости комплексов, в состав которых они входят, следующим образом:

$Ti > Bi > Sb > Fe > Cr > Al$ (трехвалентные);

$Hg > Pd > Cd > Pb > Cu > Zn > Ni > Co > Fe > Mn > Mg$ (двухвалентные);

$Au > Ag > Cu > Na$ (одновалентные).

Максимальной устойчивостью к комплексообразованию обладают элементы VIII-й группы Периодической системы, минимальной — I-й и группы инертных газов. Элементы других групп образуют комплексы с промежуточным положением. По мере повышения концентрации водного раствора ионы усложняются от простых до комплексных. Форма миграции зависит от реакции и окислительно-восстановительного потенциала.

Коллоидная форма миграции характерна для равнинных рек, бассейны которых сложены глинисто-суглинистыми отложениями с гумусом. Коллоиды сорбируют ионы химических элементов и таким образом выносят их за пределы ландшафта. По генезису коллоиды бывают минеральные (глинистые частицы), органические (гумус), органо-минеральные (соли гумусовых кислот и др.). По стро-

ению различают аморфные (органические) и кристаллические (минеральные) коллоиды. Минеральные коллоиды (оксиды железа, алюминия, глины) более устойчивы в ландшафтных условиях. Форма коллоидов разнообразна: шар, иглока, пластинка и др.

Коллоидные водные растворы термодинамически неустойчивы, так как частицы имеют большую удельную поверхностную энергию натяжения. Понижение свободной энергии происходит за счет агрегации, слипания коллоидов.

Коллоидная миграция различна в ландшафтах с гумидным и аридным климатом. В условиях влажного климата при промывном водном режиме и активной эрозии ландшафты обедняются элементами питания за счет выноса их с коллоидами в систему «река — океан». Эта величина исчисляется тоннами в год с гектара площади. В условиях сухого климата коллоиды коагулируются, осаждаются и являются источником элементов питания.

Миграция вещества во взвешенном состоянии в виде суспензии характерна для поверхностных вод. Суспензия влияет на оптические и акустические свойства воды, цвет и прозрачность. Количество взвешенного материала зависит от скорости перемещения воды и наличия в окружающих ландшафтах дисперсионного материала. В зависимости от размеров частиц суспензия разделяется на три группы: тонкодисперсную (частицы видны только под микроскопом), грубодисперсную (видны невооруженным глазом) и муть.

Суспензия представлена минеральными и органическими частицами, коагулированными коллоидами, детритом (клетки фитопланктона, пыльца, различные частицы органического происхождения).

Миграция живых организмов в водах происходит в пассивной (планктон) или активной (нектон) форме. Многие виды животных и рыб перемещаются на тысячи километров, при отмирании пополняя места обитания химическими элементами.

Газообразная форма миграции в воде представлена растворенными газами: O_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 и др. Поступление газов в воду осуществляется путем диффузии, при дыхании водных организмов, фотосинтезе водорослей, извержении подводных вулканов.

12.3. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ВОД

Природная вода — главный геохимический агент перераспределения химических элементов в земной коре, который участвует в разложении и осаждении минералов путем растворения, гидролиза, гидратации, седиментации и других процессов. В биологических системах происходит постоянный обмен веществ с внешней средой при активном участии воды. Природные воды, независимо от их происхождения, всегда взаимосвязаны посредством круговорота со всеми компонентами ландшафта. При избытке влаги полнее протекают процессы выщелачивания, растворения, гидролиза. В сухом жарком климате при недостатке влаги перенос веществ ограничен. Малорастворимые соединения, которые при обилии влаги переходят в раствор, в аридном климате остаются нерастворенными.

Вода вместе с растворенным веществом относится к сложной, химически активной системе. Она взаимодействует со многими металлами, неметаллами и их оксидами.

Воды ландшафта по особенностям их геохимической деятельности можно разделить на следующие группы: речные, почвенные, грунтовые, озерные, морские, атмосферные, биогенные.

Речные воды участвуют в механическом переносе химических элементов и их соединений в океан или внутренний водоем. Они также разрушают минералы и формируют аллювиальные отложения в поймах и руслах рек. Для горных рек характерна миграция химических элементов в форме суспензии, для равнинных — в форме коллоидов и ионов.

В зависимости от степени растворимости компоненты речных вод делятся на четыре группы. Первая включает соли хлоридов, которые мигрируют в ионной форме. Вторую группу образуют карбонаты щелочных, щелочноземельных металлов, алюминий, кремний. Они мигрируют в ионном и взвешенном состоянии. В третью группу входят соединения Fe, P, Mn, V, Cu, Cr, Ni, Co и др., которые мигрируют в ионной, коллоидной и суспензионной форме. Ряд химических элементов данной группы переносятся как примесь с коллоидными, минеральными и органическими веществами. Четвертую группу образуют кварц, силикатные и алюмосиликатные минералы, которые переносятся в основном в виде взвеси и грубозернистого материала (Н. М. Страхов, 1962).

Величину речного стока и эрозионную деятельность поверхностных вод определяют химический состав пород и их устойчивость к растворению, рельеф, климат, растительность. В зависимости от их сочетания устанавливается географическая закономерность гидрохимического состава вод, их гидрологического режима и стока. Например, воды тундры и тайги переносят больше органического вещества, чем воды сухих степей и пустынь. Минерализация речных вод, а также общий вынос вещества реками повышаются в направлении от тундры к пустыне. Общий сток растворенных веществ в океан, по О. А. Алекину (1970), составляет свыше 3200 млн т. Вынос веществ за год определяется по материкам следующим образом: Азия — 1455 млн т, Северная Америка — 624, Африка — 507, Европа — 373, Южная Америка — 348, Австралия — 63 млн т.

Химический состав *почвенных вод* по ландшафтным зонам соответствует составу речных вод. Однако содержание органических соединений, поступающих при разложении органического вещества и с выделениями продуктов метаболизма корневой системы растений, в почвенных водах выше. Геохимическая деятельность почвенных вод заключается в формировании почвенного профиля путем перераспределения химических элементов или выноса за его пределы.

В почвенном профиле формируются новообразования, представляющие собой морфологически оформленные соединения определенного генезиса и состава. Среди новообразований в типах почв имеются зональные различия. Марганцовисто-железисто-гумусовые конкреции и прослои (ортштейны, ортзанды, рудяк и т. д.) типичны для таежных ландшафтов с подзолистыми почвами. Карбонатные конкреции (белоглазка, журавчики, желваки) специфичны для почв лесных

ландшафтов, саванн, полупустынь. Новообразования кремнезема характерны для почв ландшафтов с гумидным и аридным климатом, а латеритов — для почв тропической и экваториальной зон.

Направленность движения почвенных вод носит сезонный характер, но для каждого типа почв характерен свой водный режим, а следовательно, направление миграции и аккумуляции. При промывном водном режиме воды с растворенным веществом движутся вниз по профилю, при выпотном — вверх по профилю, при непромывном — остаются на месте. Геохимическая деятельность почвенных вод усиливается за счет биохимических процессов, особенно активных в перегнойном горизонте.

Минерализация *грунтовых вод* в зоне гипергенеза в 3,5 раза выше, чем речных. С глубиной, как правило, минерализация их увеличивается. Грунтовые воды связаны с почвенными и являются источником речных и почвенных вод.

Геохимическая деятельность грунтовых вод имеет два направления: участие в формировании коры выветривания и подземном химическом стоке.

Формирование коры выветривания имеет зональный характер. По специфике геохимических и почвенных процессов выделяют следующие типы коры выветривания (в их названии отражен основной химический состав пород): литогенная (обломочная) кора выветривания тундры; сиаллитово-глинистая — таежной зоны; сиаллитово-карбонатная — степной зоны; сиаллитово-хлоридно-сульфатная — зоны пустынь; сиаллитово-ферритовая и аллитная — влажных субтропиков и тропиков.

На устойчивость минералов, составляющих кору выветривания, влияет характер системы «порода — вода». Эта неравновесная система приводит к разрушению минералов и образованию устойчивой (равновесной) породы. В тундре и северной тайге грунтовые воды образуют равновесную систему с каолинитом и гидрослюдой, реже — с монтмориллонитом и гиббситом. В зоне тропического климата зависимость между составом грунтовых вод и продуктов выветривания контролируется концентрацией кремнезема и степенью кислотности. При низких концентрациях кремнезема в растворе более устойчива гидрослюда, а при высоких — монтмориллонит. Низкая концентрация кремнезема и сильноокислая реакция среды приводят к формированию устойчивых минералов — каолинита и гиббсита. Высокое содержание кремнезема и щелочная реакция делают устойчивым монтмориллонит [30].

Сильно выражена неравновесность системы «порода — вода» при низкой минерализации грунтовых вод. Это относится к ландшафтам с гумидным климатом. В ландшафтах с аридным климатом, щелочной реакцией и высокой минерализацией грунтовых вод неравновесность системы меньше. Вторичные минералы равновесны и устойчивы только с тем раствором, в котором произошло их образование. При изменении свойств воды равновесие может нарушиться, если поле устойчивости минерала недостаточно широко. Углекислый газ, органические соединения и карбонаты, растворимые в воде, препятствуют установлению равновесия. Вода, участвуя непосредственно в разложении минералов, переходит в конституционную форму. Например, на гидролиз 1 т анортита с образованием

каолинита требуется 0,2 т воды, или 20 % веса; преобразование 1 т калиевой слюды в гиббсит требует 0,45 т воды.

Следующая сторона геохимической деятельности грунтовых вод — подземный химический сток — грандиозна по масштабу. В ландшафтах с аридным климатом химический сток выше, так как в них более высока минерализация грунтовых вод.

Озерные воды занимают небольшую площадь (1,8 % поверхности) суши и 0,02 % от объема вод Мирового океана. Минерализация и химический состав озерных вод различны, и в этом отношении они ближе к подземным водам. Это связано с тем, что озеро представляет собой сложную динамическую систему, где содержание и распределение элементов зависят от окружающих ландшафтов, состава пород, климата, почвообразования, растительности, возраста и проточности озера, донных отложений, водных организмов и влияния человека.

Геохимическая деятельность озерных вод обусловлена процессами гидрогенеза, сингенеза, галогенеза, что приводит к формированию терригенных и хемогенных (или) осадков.

В пределах границ бывшего СССР выделено четыре типа илов, относящихся к ландшафтным зонам. В лесной зоне преобладают сапропелевые илы с содержанием органических веществ 85–90 %, в лесостепи Западной Сибири — силикатно-карбонатно-сапропелевые илы с содержанием органики 20–32 %. Для степей и полупустынь характерны силикатно-карбонатно-сероводородные илы. В различных ландшафтных зонах встречаются карбонатно-силикатные илы с содержанием органического вещества 4–15 %. Химический состав озерных отложений сложный и разнообразный в пределах одной ландшафтной зоны, водоема.

В Беларуси, по данным О. Ф. Якушко [31], максимальная минерализация (до 400 мг/дм³) отмечается в озерах, котловины которых лежат среди моренных отложений. По химическому составу преобладают гидрокарбонатно-кальциевые воды, редко — гидрокарбонатно-магниевые.

Воды океана представляют основную часть гидросферы. Объем вод Мирового океана составляет $1,37 \cdot 10^9$ км³, масса — $1407 \cdot 10^{15}$ т. Существует три источника поступления химических элементов в океан: материковый сток, атмосфера, дно океана. Между водными мигрантами в океане существует подвижное равновесие. Из водной массы океана часть солей осаждается на дне, часть переносится на сушу через атмосферу при испарении. Все виды поступления главных ионов за год составляют $4,9 \cdot 10^9$ т. При испарении из океана в атмосферу ежегодно поступает $5 \cdot 10^9$ т солей, из них $4,5 \cdot 10^9$ возвращается с атмосферными осадками, а $0,5 \cdot 10^9$ переносится на сушу.

Геохимические процессы в морской воде ограничены узкими пределами кислотно-щелочных условий благодаря буферной емкости углекислотной системы ($2\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$), регулирующей величину щелочности воды в пределах pH 6,8–8,4. Окислительно-восстановительные условия осадкообразования в нормально аэрированной морской воде достаточно стабильны и характеризуются сравнительно высокой величиной Eh (+0,48).

Процессы диагенетического преобразования осадков в основном имеют микробиологическую природу и протекают с участием аэробных, анаэробных, гетеротрофных и автотрофных микроорганизмов.

Биогенные воды формируются за счет почвенных, грунтовых, отчасти атмосферных вод. Состав вод живых организмов зависит от физиологических функций органов. Вода в тканях и клетках необходима для поддержания процессов гидролиза, гидратации, диссоциации веществ, окисления, биохимических процессов и фотосинтеза. Оводнение клеток и межклеточных структур происходит под влиянием осмотического давления в тканях живых организмов. В растениях оно колеблется в пределах 5–20 атм. (у растений пустынь до 170 атм.), в организме человека около 7,7 атм.

В ходе транспирации через корневую систему воды выводят продукты диссимиляции из организма. В живых организмах единственным неорганическим соединением, находящимся в жидком состоянии при обычной температуре и давлении, является вода. Удаление воды приводит к гибели или прекращению процессов обмена.

Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер. В питании океана терригенным, вулканогенным и биогенным осадочным материалом более 75 % приходится на терригенный материал, в структуре которого преобладает речная взвесь (около 73 % приходится на взвешенный сток рек, 26,4 % — на растворенный сток); 6,3 % — эоловый материал (атмосферный перенос). Эта масса приносится реками к морю, с потерями вещества в зонах смешения «река — море», названных зонами маргинального фильтра.

Перемещение и аккумуляция осадочного материала на барьере «река — море» (маргинальном фильтре) регулируются гравитационными силами и электрохимическим взаимодействием. Границу речных и морских вод определяет соленость 2 ‰, при которой происходит переход гидрокарбонатного речного типа вод в хлоридно-натриевый морской. При солености 2–6 ‰ воды выступают как электролит, активизируя процессы флокуляции (образуются железоорганические флокулы, на которых сорбируются элементы) и коагуляции растворенных, коллоидных и взвешенных частиц. При повышении минерализации воды усиливается десорбция химических элементов в связи с комплексообразованием. В этом интервале солености отмечаются максимальные скорости осадконакопления. Например, в устье р. Енисей скорость накопления осадочного материала в маргинальной зоне — 5 мм/год, на других участках — 0,21–4,9 мм/год (А. Ю. Опекунов, 2002).

Закономерности распространения и осаждения химических элементов на барьере «река — море» рассмотрим по данным исследования В. В. Гордеева, А. П. Лищина [32].

В водах рек химические элементы находятся в истинно растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. На практике выделяют растворенную и взвешенную части. Их делят с помощью фильтров 0,2–0,7 мкм, чаще 0,40–0,45 мкм. Через фильтр вместе с растворенной проходит коллоидная форма миграции 0,2(7) — 0,001 мкм.

В растворенной форме все элементы можно разбить на 5 групп в соответствии с величинами нормализованных к Na отношений $C_{\text{река}}/C_{\text{земная кора}}$, называемых

индексом мобильности (М). Максимум у химических элементов с высокой мобильностью:

- группа 1 ($M \geq 1$) – Cl, Br, Pd, S, Ag, Se, B, Au, Cd, Ca, K, Mo, As, Sb;
- группа 2 ($M \leq 1-0,1$) – Mg, Sr, Os, U, Sn, F, W, Li, Mn, P, Ba, Cu;
- группа 3 ($M 0,1-0,01$) – Si, Ni, Yb, Ca, Rb, V, Co, Cr, Zn, Hf, Ge, Hg, Pb, Tm, Eu, Cs, Th;
- группа 4 ($M 0,01-0,001$) – Be, Y, Ga, La, Fe, Lu, Er, Gd, Se, Pr, Ho, Ta, Al, Tb;
- группа 5 ($M \leq 0,001$) – Zr, Ti, Ni.

В глобальном плане речные взвешенные формы близки к составу осадочных пород. Взвеси рек тропического пояса обогащены Al и Fe и обеднены Ca, Mg, Na, K. На химический состав речных взвесей влияют литология, климат, растительность, эрозия, рельеф и – в современных условиях – антропогенный фактор. В них повышено содержание Pb, Cd, Cr, Cu, Zn.

По соотношению химических элементов в речных водах «царствуют» взвешенные формы элементов. Растворимые формы преобладают для Cl, I, S, Na, Ca, Br, Sb.

Химический состав океанической воды представлен консервативными химическими элементами Cl, Na, SO_4 , Mg и др., биогенными – N, P, Si, микроэлементами. Элементы литогенного типа осаждаются (Al, Zr, Sn, PЗЭ). Состав океанической взвеси близок к составу глин и сланцев. В океане растворенные формы преобладают над взвешенными, только для Fe (54 %), Al (50 %), Pb (42 %) их значения близки между собой.

Зона маргинального фильтра – это эффективная ловушка для химических элементов на границе «река – океан» и потеря их для океана. Здесь химические элементы осаждаются с участием бактерий. Растворенные формы элементов в этой зоне флокулируют, на них сорбируются микроэлементы. Поэтому чистый сток в океан элементов оказывается ниже общего (валового) речного стока. Это снижение следующее (%):

- ≤ 50 – Na, Ca, Sr;
- 50–80 – K, Mg, C, Mn, Cu, Zn, U, Mo, B, F;
- 80–90 – Al, Si, PЗЭ, Ni, Pb, Co, V, Li, Rb, Cs.

Эндеогенный источник поступления химических элементов в океаническую воду.

По всей территории дна Мирового океана разбросаны высокотемпературные гидротермальные источники. Они выбрасывают рудоносные растворы, обогащенные Fe, Mn, Cu, Zn, Pb и др. Ежегодный высокотемпературный поток гидротермальных растворов в океан оценивается в $1,1 \pm 0,2 \cdot 10^{14}$ кг/год. Для элементов Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd гидротермальный поток превышает речной. Ими обогащаются Fe–Mn-конкреции океана.

12.4. ОЦЕНКА ВОДНОЙ МИГРАЦИИ

Водная миграция химических элементов в почве и коре выветривания может быть оценена путем сопоставления химического состава вод с составом пород, дренируемых этими водами.

А. И. Перельман [6] предложил оценивать интенсивность водной миграции на основе расчета ее коэффициента (K_x), который представляет собой отношение содержания элемента в минеральном остатке воды (M_x) к его содержанию в водовмещающих породах или к кларку земной коры (n_x) с учетом минерализации воды (a):

$$K_x = \frac{M_x \cdot 100}{an_x}.$$

В трещинных водах гранитоидов (табл. 19) количество Zn, Cu и Mo меньше, чем Si и Ca. Из этого не следует, что микроэлементы мигрируют с меньшей интенсивностью. По величине K_x видно, что Zn мигрирует интенсивнее Si и Cu. Интенсивность миграции Ca почти такая же, как и Mo, и оба элемента мигрируют несколько слабее Zn. Таким образом, элементы образуют следующий ряд интенсивности миграции: $Zn > Ca > Mo > Cu > S$.

Таблица 19

**Интенсивность миграции элементов
в трещинных водах гранитоидов (минерализация 0,5 г/л)**
(А. И. Перельман, 1989)

Элемент	Гранитоиды, %	Воды, г/л	K_x
Si	32,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,08
Ca	1,60	$7 \cdot 10^{-2}$	8,70
Zn	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10,00
Mo	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	8,00
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,26

Интенсивность миграции химических элементов зависит от многих причин: химической связи и свойств самих элементов, выветривания породы.

С. Л. Шварцев [30] подсчитал K_x для некоторых распространенных и редких элементов в подземных водах. Наибольшая интенсивность водной миграции у Cl – 644, Br – 203, I – 99; сильная интенсивность у Mo – 4,4, Na – 4,2, Ca – 3,3, Mg – 2,3, F – 1,6, Sr – 1,2. Другие элементы, мигрирующие средне или слабо, имеют величину K_x меньше единицы.

Для материковых кислородных вод с активной циркуляцией А. И. Перельман рассчитал ряды миграции элементов по величине K_x (табл. 20) и объединил их в четыре группы. Отсюда видно, что типичные анионы входят в состав лишь первой группы с очень сильной миграцией.

В застойных и океанических водах величина K_x используется для определения степени концентрации и рассеяния элементов. Очень сильная и сильная концентрации характерны для Cl, Br и S (табл. 21).

Коэффициент водной миграции можно использовать для расчета накопления или рассеяния элемента во времени.

Таблица 20

Ряды миграции элементов в зоне гипергенеза
(А. И. Перельман, 1989)

Интенсивность миграции	K_x	Состав ряда в порядке убывания кларка земной коры
Очень сильная	$n \cdot 10 - n \cdot 100$	S, Cl, B, Br, I
Сильная	$N - n \cdot 10$	Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se, Au
Средняя	$0, n - n$	Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Tl, Ra
Слабая и очень слабая	$0, 0n$ и меньше	Al, Fe, Ti, Zr, Th

Таблица 21

Интенсивность концентрации и рассеяния элементов в океанических водах
(А. И. Перельман, Е. Н. Борисенко, 1989)

Интенсивность концентрации и рассеяния	K_x	Состав ряда в порядке убывания кларка земной коры
Очень сильная концентрация	700–1 000 000	Cl, Br
Сильная концентрация	20–700	S
Средняя концентрация	1–20	Na, Mg, I, B
Слабое рассеяние	0,05–1,0	Co, K, Sr, Li, Ag, Mo
Сильное рассеяние	0,001–0,05	As, Se, Ni, Zn, Cd, Cu, Hg, Au, U, Rb, Cs, In, Sn, Ge, Sb, V, F, P, W, Bi

С. Л. Шварцев (1978) предлагает вместо K_x использовать коэффициент интенсивности осаждения (K_o), который рассчитывается аналогично, при этом вместо n_x используется величина n_o (содержание исследуемого элемента в продуктах химического выветривания). Предложенный коэффициент показывает степень связывания элементов продуктами синтеза. С. Л. Шварцев предложил также коэффициент геохимической подвижности (K_{Π}):

$$K_{\Pi} = K_x + K_o.$$

Подставляя в уравнение попеременно значения K_x и K_o , получаем следующие формулы:

$$K_{\Pi} = K_x(1 + n_x/n_o); K_{\Pi} = K_o(1 + n_o/n_x).$$

Для определения коэффициента геохимической подвижности химического элемента надо иметь данные о содержании его в разрушающейся (K_x) и образующейся (K_o) горной породе. По мнению С. Л. Шварцева, K_{Π} позволяет объективно установить особенности миграционного поведения химических элементов относительно друг друга для каждого этапа взаимодействия воды с горными породами. Указанные коэффициенты можно использовать для составления геохимических рядов водной миграции, располагая коэффициенты по возрастанию или убыванию.

Отношение коэффициентов водной миграции какого-либо элемента в разных ландшафтах позволяет судить о контрастности миграции этого элемента. Если отношение близко к единице или равно ей, контрастность миграции элемента в сравниваемых ландшафтах не выражена.

Глава 13

БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

13.1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О БИОСФЕРЕ

Биогенная миграция — это распределение химических элементов с участием живых организмов, которые в системе сфер Земли образуют *биосферу*. Данное понятие было введено французским натуралистом Ж. Б. Ламарком (1744—1829) для обозначения мира живых организмов Земли. Геологическое определение термина «биосфера» как оболочки Земли было дано Э. Зюссом (1875). Учение о биосфере разработал В. И. Вернадский: это пространство, где присутствуют живые организмы от единичных бактерий до мощных экваториальных лесов с его обитателями. Совокупность организмов, выраженная в единицах массы и энергии, В. И. Вернадский назвал *живым веществом*. Основу живого вещества составляет углерод, обладающий способностью давать бесконечное множество разнообразных химических соединений.

Биосфера представляет собой древнюю, сложную, многокомпонентную, общепланетарную, термодинамически открытую, саморегулирующуюся систему живого вещества и неживой природы, которая накапливает и перераспределяет огромные ресурсы энергии, химических элементов и определяет состав и динамику земной поверхности, атмосферы и гидросферы [33].

Начало биогенной миграции связано с возникновением жизни на Земле. В биосферу входит живое, биогенное (отмершие организмы) и биокосное (продукты взаимодействия живых организмов и неживой природы) вещество. Общая масса живых организмов составляет 10^{13} — 10^{14} т и состоит из фито-, зоо- и микробиомассы. На фитобиомассу приходится 98 % массы живых организмов. Человеком производится 25 % фитобиомассы Земли, но лишь 9 % от этого количества потребляется из-за потерь при обработке. Различают пищевые, хронологические (пространственные) и другие связи между живыми организмами.

По пищевым цепям живые организмы различаются как продуценты (производители) и консументы (потребители). К продуцентам относятся зеленые растения и микроорганизмы, использующие минеральные соединения. Консументы делятся на первичные (растительноядные животные), вторичные (хищники), третичные (паразиты) и биоредуценты (сапрофиты и сапрофаги). Биоредуценты питаются отмершими микроорганизмами и осуществляют минерализацию органических веществ.

Одна из важнейших особенностей живого вещества — энергичная миграция атомов. Через живые организмы за геологическую историю Земли многие атомы прошли бесчисленное множество раз, поэтому скорости миграции атомов в живом веществе и горной породе несоизмеримы по масштабу.

Живое вещество участвует в создании условий миграции атомов: образует свободный кислород и, следовательно, окислительную обстановку; служит источником сероводорода при гниении, который является типоморфным соединением восстановительной обстановки.

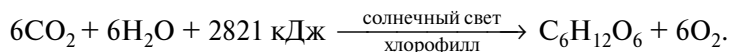
На развитие и существование живых организмов влияют факторы среды (эко-топ). В зависимости от экотопа различают пять основных групп биохор, или биом (биохора — часть биосферы, включающая определенные растительные сообщества и связанные с ними животные организмы в определенных условиях среды): лес, саванна, степь, тундра, пустыня.

Переход химических элементов из неживой природы в живые организмы осуществляется в ходе биологического круговорота. Хлорофилл в ходе фотосинтеза ассимилирует углекислый газ. В структурную формулу хлорофилла входит 1 атом Mg, 4 — N, 5 — O, 55 — C, 64 — H. По мере старения растения активность хлорофилла уменьшается.

13.2. БИОЛОГИЧЕСКИЙ КРУГОВОРОТ

Биологический круговорот (сокращенно *бик*) — это два противоположных и взаимообусловленных процесса: образование (анаболизм) и разрушение (катаболизм) органического вещества.

Основная масса органического вещества растений создается путем *фотосинтеза* с участием хлорофилла и солнечного света:



Фотосинтез протекает в интервале температур от +6 °С (для хвойных пород —6 °С) до +40 °С. Первичный продукт — фосфоглицериновая кислота, дальнейшее ее преобразование зависит от условий фотосинтеза: при коротком световом дне она дает начало синтезу углеводов, при длинном — аминокислот и белков. В период роста у растений идет непрерывный и интенсивный процесс образования органических кислот, аминокислот и белков, а в период созревания — сахарозы и крахмала.

Процесс фотосинтеза протекает в единстве с работой корневой системы, которая поставляет в лист воду и элементы питания. Существует ряд гипотез, объясняющих механизм поступления ионов через корневую систему путем диффузии, адсорбции, метаболического переноса веществ против электрохимического градиента. Все гипотезы строятся на утверждении об обмене ионами между корневой системой и почвой. Корневые волоски имеют определенную емкость поглощения катионов и анионов. На 100 г сухого вещества корней у бобовых емкость поглощения составляет 40–60 мг-экв., картофеля и томатов — 35–38, злаков — 9–26 мг-экв./100 г сухого вещества. Таким образом, корневая система является лабораторией поставки необходимых элементов в лист для синтеза органических соединений.

Через корневую систему растения в первую очередь усваивают те химические элементы, которые выполняют необходимые функции в организме. Другие элементы проникают механически в соответствии с градиентом их концентрации. Например, при внесении NaNO_3 в почву корни усваивают ион NO_3^- и частично ион Na^+ . С завершением жизненного цикла растений приостанавливается поступление питательных веществ в корневую систему и лист, наступает равновесная концентрация катионов и анионов на поверхности корневого волоска и в почвенном растворе.

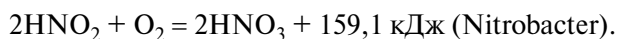
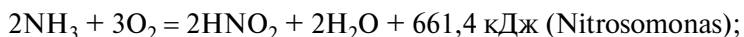
В жизни многих растений выделяется два периода питания: *критический* (начало фазы роста и развития) и *максимального потребления* (более поздние фазы). Например, зерновым культурам в критический период питания подкормка необходима, в период максимального потребления они в подкормке не нуждаются из-за хорошо развитой корневой системы.

Одновременно с усвоением элементов питания происходит выделение в почву корневой системой разнообразных излишних продуктов обмена веществ. Среди них распространены органические кислоты (лимонная, яблочная, щавелевая и др.). В результате дальнейшей их диссоциации освобождаются ионы водорода, которые подкисляют реакцию почвы, ускоряя растворение минералов и освобождая химические элементы для питания растений. Другие продукты метаболизма используются в процессе жизнедеятельности некоторых видов микроорганизмов. Ферменты, выделяемые ими, также разрушают минералы.

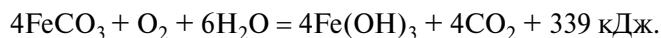
Катионы и анионы, поступившие через корневую систему, распределяются в органах и тканях, входят в органические и минеральные соединения, выполняют различную физиологическую функцию: поддерживают осмотическое давление, кислотно-щелочное равновесие, используются в качестве пластического материала, составной части ферментов, витаминов, хлорофилла и т. д.

В процессе обмена веществ идет непрерывное образование кислых соединений. При распаде углеводов образуются пировиноградная и молочная кислоты, при распаде жирных кислот — масляная, оксимасляная, ацетоксусная, при распаде белков — серная и фосфорная. Избыточное накопление кислот нейтрализуется буферными соединениями, которые превращают их в соединения, легко удаляемые из организма. Например, молочная кислота нейтрализуется бикарбонатом натрия с образованием молочнокислого натрия и угольной кислоты. Угольная кислота распадается на воду и углекислый газ: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Аналогично буферная система нейтрализует и выводит из организма избыток щелочных соединений.

Синтез органического вещества протекает также с участием бактерий, которые используют энергию, выделяемую при окислении некоторых неорганических веществ. Такой процесс создания органического вещества называют *хемосинтезом*. Бактерии-хемосинтетики являются типичными автотрофами, т. е. самостоятельно синтезируют из неорганических веществ необходимые органические соединения (углеводы, белки, липиды и др.). Важнейшую группу хемосинтезирующих микроорганизмов составляют нитрифицирующие бактерии. Они окисляют аммиак, образующийся при гниении органических остатков, до азотной кислоты:



К хемосинтезирующим относятся серо-, железо-, метано-, углеродобактерии и др. В почвах пойм часто встречается болотная железная руда в виде конкреций различной формы и величины. Она образуется с участием железобактерий (*Crenotrics*, *Leptotrics*). Под действием железобактерий закисное железо превращается в окисное:



Образовавшийся гидроксид железа осаждается и образует болотную железную руду.

Фотосинтез и хемосинтез осуществляют биогенную аккумуляцию (накопление) химических элементов в живых организмах. В результате многие химические элементы прекращают свою миграцию на длительное время. Однако усвоение химических элементов, поступающих с пищей, не одинаково. Хлор усваивается на 95–100 %, натрий и калий – 90–95, молибден – 70–80, селен – 50–80, фосфор – 60–70, кальций – 25–40, магний – 30–35, медь – 10–30, железо – 7–15, марганец – 3–5, хром – 0,5–1 %.

Изучение физиологической роли металлов вызывает ряд трудностей. Известно, что ионы металлов Na, K, Ca, Mg в организме человека составляют около 99 % от общего содержания металлов в составе органических соединений. Ионы металлов, имеющих биологическое значение, являются преимущественно жесткими, а ионы токсичных металлов, загрязняющих природную среду, относятся к мягким. Общее правило гласит, что устойчивые комплексы образуются между жесткой кислотой и жестким основанием или между мягкой кислотой и мягким основанием.

Количественная оценка биологического круговорота. Особенности миграции химических элементов с участием растительных организмов выявляются через количественные показатели. Различают *емкость*, *скорость* и *интенсивность* биологического круговорота.

Емкость определяется количеством биомассы, ее структурой, количеством ежегодно вовлекаемых в круговорот химических элементов. Следует различать биомассу – общий вес растительных и животных организмов на единицу площади – и фитомассу – общий вес растительных организмов на единицу площади. Чем больше биомасса, тем выше емкость биологического круговорота. Оценка емкости *бика*: до 100 ц/га (10 т/га) – очень малая; 101–250 (10,1–25) – малая; 251–800 (25,1–80) – средняя; 801–5000 (80,1–500) – высокая; более 5000 ц/га (более 500 т/га) – очень высокая. В *структуру фитобиомассы* входят многолетняя надземная часть, зеленая часть и корни – для деревьев и кустарников, надземная, подземная часть – для травянистых сообществ. Этот показатель используется для изучения динамики миграции элементов, особенностей их аккумуляции по органам, а также возврата с отпадом в почву.

От арктического пояса к экваториальному для ландшафтов с влажным климатом биомасса и емкость возрастают, а для ландшафтов с сухим климатом – уменьшаются. Имеются существенные различия в структуре биомассы по типам ландшафта. Например, соотношение надземной и подземной частей в тундре составляет 1 : 6, в тайге – 1 : 4, в луговых степях – 1 : 9, на солонцах – 1 : 20.

Скорость биологического круговорота характеризуют два показателя: прирост и отпад (вес на единицу площади). По абсолютной массе прирост растительности

оценивается как очень малопродуктивный (до 25 ц/га), малопродуктивный (26–60), среднепродуктивный (61–105), высокопродуктивный (151–500), очень высокопродуктивный (более 500 ц/га). Как правило, прирост превышает отпад. Однако в луговых и степных ландшафтах эти различия незначительны, а масса прироста приближается к фитобиомассе. Закономерности распределения фитобиомассы и прироста от полюса к экватору изображены на графике (рис. 13) по отдельным ландшафтам.

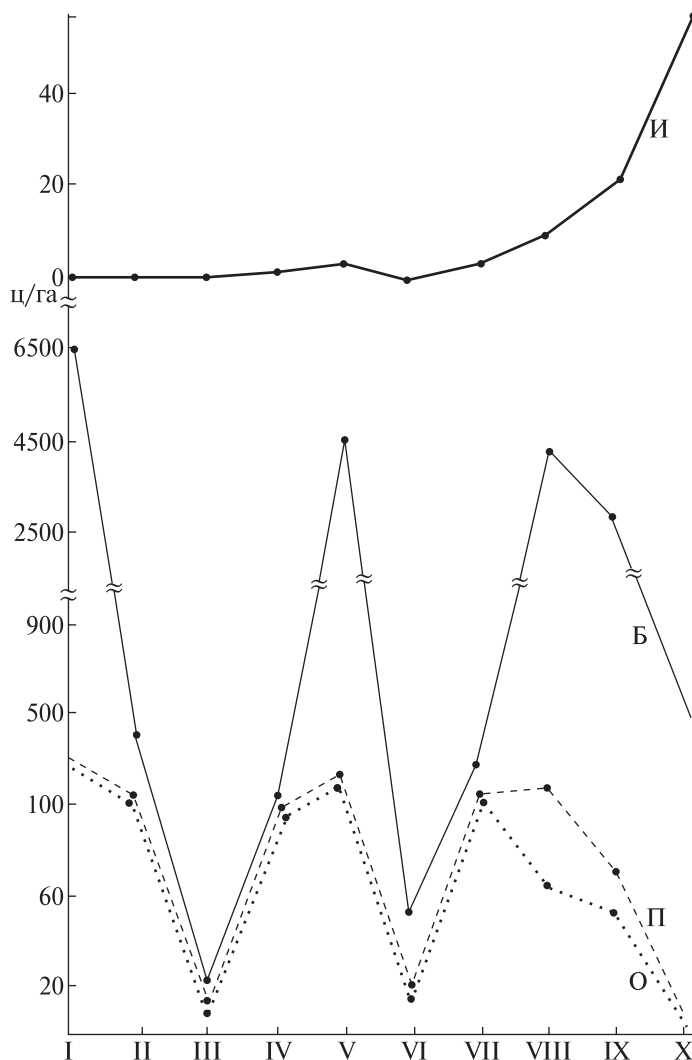


Рис. 13. Закономерности показателей биологического круговорота по зональным ландшафтам:

Б – биомасса; П – прирост; О – отпад; И – интенсивность;
 I – влажный тропический лес; II – саванны; III – тропические и субтропические пустыни; IV – субтропические степи;
 V – влажный субтропический лес; VI – суббореальные пустыни; VII – суббореальные степи; VIII – суббореальные широколиственные леса; IX – тайга; X – арктическая тундра

Распределение биомассы напоминает трехвершинную синусоиду. Максимум биомассы отмечается в суббореальных широколиственных, субтропических и экваториальных лесах, минимум — в субтропических и тропических пустынях. Иные закономерности у прироста. Он увеличивается от арктической тундры (25 ц/га) к экваториальным вечнозеленым лесам (300 ц/га) с низким содержанием в субтропических и тропических пустынях.

Интенсивность биологического круговорота характеризуется отношением массы подстилки (полуразложившегося опада прошлых лет) к массе ежегодного опада (зеленая часть, ветки). Чем выше величина этого показателя, тем слабее интенсивность биологического круговорота. Величина интенсивности *бика* в основном соответствует количеству лет, необходимых для минерализации ежегодного опада.

Самая низкая интенсивность биологического круговорота характерна для тундры (20–60); самая высокая — для экваториальных лесов (0,1): практически здесь подстилка не накапливается, она минерализуется в течение одного-двух месяцев. Величина интенсивности *бика* положена в основу градации биологического круговорота. Различают весьма интенсивный (0–0,2), интенсивный (0,3–1,5), заторможенный (1,6–5,0), сильно заторможенный (6–20) и застойный (более 20) биологический круговорот [34].

13.3. ОБРАЗОВАНИЕ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА

Образование живого вещества — это ряд взаимосвязанных физико-химических и биохимических процессов с поглощением и выделением энергии. Химические элементы являются важнейшим строительным материалом, катализатором биохимических реакций, обмена веществ, процессов роста и развития организмов. Они поступают с пищей, водой и воздухом. Человек состоит на 60 % из воды, 34 % из органических и 6 % неорганических соединений. Многосторонние взаимодействия между химическими элементами определяют сложный характер клинических проявлений, возникающих при нарушении обмена жизненно важных элементов. Основными строительными материалами живых организмов являются О (65 %), С (18), Н (10) и N (3 %), составляющие около 96 % веса живого вещества. Другие химические элементы по содержанию распределяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Ca, K, Si} &- n \cdot 10^{-1}; \text{Mg, P, S, Na, Cl, Fe} - n \cdot 10^{-2}; \\ \text{Al, Ba, Sr, Mn, B} &- n \cdot 10^{-3}; \\ \text{Ti, F, Zn, Rb, Cu, V, Cr, Br, Ge, Ni, Pb, Sn, As, Co, Li,} \\ \text{Mo, Cs} &- n \cdot 10^{-5}; \\ \text{Se, U, } &- n \cdot 10^{-6}; \text{Hg} - n \cdot 10^{-7}; \text{Ra} - n \cdot 10^{-12}. \end{aligned}$$

Как видно из приведенных данных, широко распространенные в земной коре Fe, Si, Al, в живых организмах встречаются в микроколичествах, как и более редкие элементы. Естественный отбор химических элементов был основан на противоположных свойствах: склонности к образованию *прочных*, но *лабильных* (подвижных) химических связей.

По содержанию в живых организмах химические элементы делятся на следующие группы:

- *макроэлементы* (более 0,01 %) – O, C, N, H, Ca, P, K, Na, S, Cl, Mg, из них в формировании структуры органов и тканей участвуют O, H, C, N, P, S;

- *микроэлементы* (0,01–0,000 01 %) – Fe, Zn, F, Sr, Mo, Cu, их содержание – в пределах 0,001–0,009 %; Br, Si, Cs, I, Mn, Al, Pb, содержание – 0,0001–0,0009 %; Cd, B, Rb, содержание – 0,000 01–0,000 09 %; часть из них являются компонентами сложной физиологической системы, участвующей в регулировании жизненных функций организма;

- *ультрамикроэлементы* (менее 0,000 01 %) – Se, Co, V, Cr, As, Ni, Li, Ba, Ti, Ag, Sn, Be, Ga, Hg, Sc, Zr, Bi, Sb, U, Th, Rh %, некоторые из них физиологически значимы.

Химический элемент считается *эссенциальным* (жизненно необходимым), если при его отсутствии или недостаточном поступлении в организм нарушается нормальная жизнедеятельность, прекращается развитие, становится невозможным размножение.

Биологическая активность химических элементов оценивается по следующей 9-балльной шкале: 9 баллов – H, C, N, O, Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, J; 8 баллов – V, Cr, Ni, Se; 7 баллов – Si; 6 баллов – F; 5 баллов – Sr; 4 балла – Li; 3 балла – Sc, Nb, La; 2 балла – As, Rb, Ba; 1 балл – Ti, Ga, Ge, Y, Ag, Cd, Sb, Au, Hg, Tl, Pb, Ce, Dy, Ho. Особенно токсичны для организма Cd, Pb, Hg, Be, Ba, Bi, Tl из-за их активной техногенной (с участием человека) миграции, концентрации в окружающей среде и поступления в живые организмы. К потенциально токсичным относятся Ag, Au, In, Ge, Rb, Ti, Te, U, W, Sn, Zr и др. Их избыток приводит к интоксикации организма (токсикопатия).

В порядке уменьшения токсичности ионные соединения металлов можно расположить в следующий ряд: нитраты → хлориды → бромиды → ацетаты → иодиды → перхлораты → сульфаты → фосфаты → карбонаты → фториды → гидроксиды → оксиды (в этом направлении уменьшается также растворимость металлов в воде).

Особенности электронного строения токсичных элементов позволяют им взаимодействовать с N-, S-, O-содержащими функциональными группами органических соединений. По этой причине токсичные элементы связаны с работой ферментных систем живых организмов. Их роль в ферментативном катализе может быть двоякой: ингибировать (угнетать) или активизировать работу ферментов. Наиболее частый механизм биотрансформации токсических веществ в организме – биологическое окисление, восстановление, гидролиз, хелатирование. Комплексообразование служит практически единственным эффективным средством для выведения из организма радиоактивных металлов.

Патологический процесс, вызванный дефицитом, избытком или дисбалансом химических элементов, называют *микроэлементозом*. Биологические реакции организмов на изменение дисбаланса химических элементов (геохимический фактор) могут проявляться в следующих формах: толерантности (приспособляемости); образовании новых рас, видов и подвидов; эндемических заболеваний; уродств и гибели организмов [35].

Взаимодействие химических элементов в организме происходит через синергизм или антагонизм (табл. 22). Синергизм проявляется в ускорении взаимной абсорбции элементов, во взаимодействии в осуществлении обменной функции (Ca и P; Na и Cl; Zn и Mo; Fe и Cu; Mn и Zn). Антагонизм тормозит взаимную абсорбцию, оказывает противоположное влияние на биохимическую функцию в организме. Он может быть обоюдным или односторонним (P и Mg; Zn и Cu; Zn и Cd; V и Cr; As и Se; Ca и Fe). При антагонизме возможна конкуренция ионов за связь с веществом, влияние на один и тот же фермент, смягчение токсического влияния тяжелых металлов. Повышенное содержание Hg в организме приводит к дефициту Se: (As → Se), (Cd → Se, Zn), (Ca → Zn, P), (Fe → Cu, Zn), (Mn → Cu, Mg), (Mo → Cu), (Zn → Cu, Fe), (Pb → Ca, Zn), (Cu → Zn, Mo). Характер взаимодействия может меняться при недостатке или избытке элементов. Медь способна оказаться токсичной даже при нормальном содержании, если в питании недостает молибдена.

Таблица 22

Антагонисты жизненно необходимых элементов

(верхняя строка — жизненно необходимые, столбцы ниже — их антагонисты)

K	Ca	P	Mg	Na	S	Fe	Mn	Zn	Cu	Mo	F	Co	Cr	Ja	Se
Cs	P	Mg	Be	Li	Zn	Zn	Mg	Ca	Zn	W	Mg	Fe	V	Br	S
Rb	Al	Ca	Ca	K	Cd	Sn	Co	Cd	Cd	Mn	Ca		Zn	Cl	As
Na	Zn	Al	Al		As	Pb	Fe	Pb	Ag	Cu	Al			Ba	Pb
Tl	Mg	As	Pb		Se	Co	Cu	Fe	Fe	S				Pb	Cd
	Sr	Mn	F			Mn	P	Cu	Pb					Co	Hg
	Ba					Cu			Mo					Mn	Ag
	Pb								S						Au
									P						

Природа использует в качестве строительного материала для живых организмов неметаллы. Анионы легче абсорбируются организмом, чем катионы. Многие химические элементы лучше усваиваются в виде органических комплексов (цитраты, ацетаты, глюконаты металлов и др.). Основным связующим звеном органического вещества является углерод, который присоединяет к себе водород, кислород и азот. Кремний близок по свойствам к углероду. В земной коре его в 135 раз больше, чем углерода. Атомы обоих элементов имеют сходное строение и могут присоединять по четыре элемента, образуя ковалентные связи. Однако устойчивость связи C—C стабильнее, чем связи Si—Si, поскольку число валентных электронов атомов углерода равно числу валентных орбиталей. Поэтому атомы углерода, соединяясь, образуют гомоцепные соединения, которые используются для построения макромолекулы живого вещества. Связь же между атомами кремния слаба, чувствительна к воздействию воды и легко распадается, поэтому кремний не может быть связующим звеном для создания органических соединений.

Основные органические соединения. В процессе роста и развития живых организмов создаются различные по сложности органические соединения. К важнейшим из них относятся белки, углеводы, липиды.

Белки — самая многочисленная и разнообразная по составу и функциям группа органических соединений. Число возможных белковых соединений равно 10^{2700} . Белки каждого живого организма различны и практически несовместимы (например, различные группы крови, органы).

В живых организмах белки выполняют ферментативную, структурную, дыхательную, защитную, транспортную, регуляторную, сократительную функции. Элементарный состав белков следующий: С — 50–55 %, О — 21–24, N — 15–18, H — 6–8, S — 0,3–2,4, P — 0,5 %. Другие химические элементы в составе белков содержатся в незначительных количествах и выполняют различные физиологические функции.

Распределение белков по органам человека следующее: селезенка — 84 % от сухой массы, легкие — 82, мышцы — 80, почки — 72, кишечник — 73, кожа — 63, сердце — 60, печень — 57, головной мозг — 45, кости — 28, зубы — 24 %.

Белок представляет собой коллоидную систему, поскольку в его молекуле присутствуют свободные аминные (NH_2) и карбоксильные (COOH) группы. В растворе они находятся в форме ионов NH_3^+ и COO^- , т. е. белок обладает амфотерными свойствами.

При повышении концентрации водородных ионов (кислая среда, pH 0–7) белок становится катионом, при понижении (среда щелочная, pH 7–14), наоборот, белковые частицы выступают как анионы. Например, при действии едкого натра происходит потеря H^+ из NH_3^+ ; в результате коллоидная частица белка выступает как анион. При действии соляной кислоты водород, присоединяясь к аниону карбоксильной группы, нейтрализует его. Поэтому белок здесь играет роль катиона.

Амфотерность белков лежит в основе белковой буферной системы, поддерживающей определенную реакцию среды раствора, резкое изменение которой приводит к прекращению функционирования белка. Чем больше белков образуется на единицу площади, тем сильнее будет выражена биогенная аккумуляция. Таким условиям соответствуют степи с оптимальным соотношением тепла и влаги.

По составу и структуре белки делятся на простые (протеины) и сложные (протеиды). Белки состоят из аминокислот, но в составе протеидов белковая часть сочетается с небелковой (простатическая группа).

К простатическим группам относятся различные соединения: нуклеиновые и фосфорные кислоты, жиры, углеводы и др. Название протеидов дается с учетом названия простатической группы (нуклеопротеиды, гликопротеиды и т. д.).

Важную роль в живых организмах выполняют соединения белковой природы — хлорофилл в растительных клетках, гемоглобин и миоглобин в животных организмах.

Белковую природу имеют ферменты — биологические катализаторы, активизирующие различные химические реакции в организме и ускоряющие миграцию химических элементов. Они ускоряют достижения равновесия в химических процессах, которые протекают сами по себе, но с очень малыми скоростями. В состав ферментов входят витамины. В настоящее время известно более 1000 ферментов и более 20 витаминов. Молекулярная масса ферментов — от 10 тыс. до 1 млн.

Молекула фермента может состоять только из белковой частицы, построенной из одной или нескольких полипептидных цепей, образующих сложные комплексы.

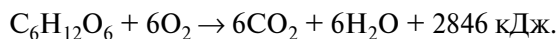
сы, или небелковой части, которая получила название кофактора. Кофакторы являются активной группой фермента. Ими могут быть производные нуклеотидов или ионы металлов. Одни и те же кофакторы входят в состав разных ферментов. Биологические катализаторы в тысячи раз превосходят по активности химические. О скоростях химических превращений в присутствии ферментов можно получить представление из следующего примера: 1 моль фермента сахарозы за 1 с способен расщепить 1000 молей свекольного сахара. В отличие от химических катализаторов, действующих в широком диапазоне температурных и других условий, для биологических катализаторов характерна специфичность (избирательность) действия. Определенный фермент участвует в строго определенной реакции или группе реакций, протекающих в организме. Если бы ферменты не обладали высокой специфичностью, это спровоцировало бы быстрый распад всех веществ и гибель организма. Например, процесс гидролиза мочевины катализирует только фермент уреазы, а фермент пепсин действует только на белки. Если неорганический катализатор в ходе реакции не расходуется, то фермент постепенно утрачивает свою активность и разрушается. Сильные кислоты, щелочи, спирты, цианистые соли являются сильными и необратимыми ингибиторами ферментов.

Гормоны, как и ферменты, имеют белковую природу. В отличие от ферментов они регулируют обмен веществ.

Углеводы (глюциды) представляют большую группу органических соединений. В растениях они составляют 70–80 % в пересчете на сухое вещество, в животных организмах – 2 % от веса. Больше углеводов образуется в условиях влажного климата.

В составе углеводов соотношение С : Н : О составляет 1 : 2 : 1 соответственно. Углеводы делятся на моносахариды (глюкоза, фруктоза и др.), олигосахариды (сахароза, лактоза, мальтоза и др.), полисахариды (крахмал, клетчатка, гликоген). В растениях преобладает клетчатка (целлюлоза). По своему строению углеводы являются альдегидами и кетонами многоатомных спиртов.

В живых организмах углеводы выполняют следующие функции: энергетическую, пластическую, запасных питательных веществ, защитную, регуляторную и др. В результате распада углеводов в клетках образуются молочная кислота, углекислый газ и вода. Например, аэробное окисление глюкозы идет по следующей схеме:



Превращение углеводов в жиры наблюдается в созревающих семенах и клетках коры деревьев в зимнее время (береза, липа и др.). При прорастании масличных семян и весной в коре деревьев жиры превращаются в углеводы.

Липиды содержатся в каждой клетке живых организмов. Они представлены жирами и жироподобными веществами – стероидами, воском, фосфолипидами, которые выполняют структурные, энергетические, защитные функции, а также роль запасных питательных веществ.

Липиды, как и углеводы, состоят из С, Н, О, но соотношение между ними не подчиняется какой-либо закономерности. В составе молекулы липидов обязателен радикал COOH , например $\text{C}_2\text{H}_7\text{COOH}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$. Липиды могут входить в состав сложных белков или углеводов. Свободные липиды в живых клетках делятся на протоплазматические (конституционные, т. е. участвующие в построении

клетки) и запасные (резервные, т. е. энергетические). Запасные жиры характерны для человека и животных.

Растительные жиры состоят преимущественно из ненасыщенных жирных кислот (95 % от общего количества жира). К ним относятся жирные кислоты в жидком состоянии: олеиновая, линоленовая, арахидоновая, нервоновая, гидроксинервоновая. К насыщенным жирным кислотам, имеющим твердую консистенцию, относятся масляная, лауриновая, пальмитиновая, стеариновая, лигноцериновая. Эти кислоты входят в состав растительных жиров. Ненасыщенные жирные кислоты в большем количестве накапливаются в растениях умеренного и холодного пояса, предохраняя их от низких температур, а насыщенные жирные кислоты — в растениях тропического пояса.

В живых организмах содержится более 800 разнообразных жирных кислот, из которых в организме человека доминируют только 20. Поэтому другие жирные кислоты растительного происхождения выделяются из организма в качестве биологического мусора или циркулируют в межклеточной среде и осаждаются на стенках сосудов, приводя к ряду заболеваний — атеросклерозу, диабету, ожирению, гипертонии, инфекциям.

Ряд органических соединений (фенолы, алкалоиды, воск и др.) образуются только в растениях в ходе метаболизма веществ, а в животные организмы поступают в процессе потребления растительной пищи.

Фенолы разнообразны по структуре, физиологической роли. Они принимают участие в процессах дыхания, роста, заживления механических повреждений, создают окраску (антоцианы) и относятся к ароматическим веществам. Среди фенольных соединений преобладают лигнин и дубильные вещества. Лигнином пропитаны одревесневшие стенки растительных клеток (в древесине хвойных деревьев содержится около 50 % лигнина). Лигнин с большим трудом разрушается микроорганизмами, отдельные части его молекул конденсируются, присоединяют аминокруппы, образуя стойкий почвенный гумус.

Дубильные вещества (таниды) осаждают белки и алкалоиды из разбавленных растворов. В растениях тропических и экваториальных лесов дубильных веществ содержится больше, чем в растениях близкого вида растений умеренного пояса. По отношению к общему содержанию органических соединений в ели — 5 % дубильных веществ, в дубе — 15 %, в мангровых растениях — 48 %. Дубильные вещества выполняют антисептическую и вяжущую функции, снимают ожоговую боль, вместе с другими физиологически активными соединениями вырабатывают у растений иммунитет к грибковым заболеваниям.

Алкалоиды (кофеин, никотин, колхицин и др.) относятся к соединениям вторичного белкового метаболизма. Известно более 5000 алкалоидов. По составу они не представляют химически однородной группы, поэтому воздействие их на живые организмы различно. Среди них выделяют наркотические, кардиоактивные, стимуляторы дыхания, сокращения гладкой мускулатуры и др. При значительном разнообразии алкалоиды имеют общее свойство — в клеточном соке они присутствуют в виде солей органических кислот, выступая при этом в роли оснований. Алкалоиды более характерны для некоторых семейств двудольных (пасленовых, лютиковых, маковых и др.).

Воски (ланолин, спермацет, пчелиный воск и др.) состоят из сложных эфиров высших спиртов и жирных кислот с большим числом углеродных атомов. Они обеспечивают устойчивость и эластичность тканей, выполняют защитную функцию, концентрируясь во внешней оболочке (кожуре) плодов.

Таким образом, основу жизни составляют соединения белковой природы, отличающиеся высокой организацией. Многие из них выполняют свои функции только при участии металлов. Вместе с химическими элементами-органогенами (С, О, Н, N) металлы образуют комплексные органо-минеральные соединения, или *хелаты* (например, хлорофилл, гемоглобин, ферменты).

Магний составляет ядро хлорофилла, выполняя синтезирующие и метаболические функции. В клетках животных и человека образует комплексы с нуклеиновыми кислотами. Они служат для передачи нервного импульса, сокращения мышц, участвуют в процессе метаболизма углеводов.

Избыток или недостаток железа в растениях приводит к развитию у них заболеваний, таких как сидероз, хлороз. В организме животных и человека железо составляет ядро гемоглобина, который выполняет функцию переноса кислорода к органам и тканям.

В состав ферментов входят Cu, Mn, Co, Mo, Zn и другие металлы. Основные сведения о выполняемой ими физиологической роли приведены в справочном пособии [26], а также в главах 6–9.

По данным П. А. Цуркан (1977), в растениях на 60 млн атомов Н приходится в среднем 35 млн атомов С и О, 1 млн атомов N, 250 тыс. — К, 125 тыс. — Са, 80 тыс. — Mg, 60 тыс. — Р, 30 тыс. — S, 3 тыс. — Cl, по 2 тыс. — Fe и В, 1 тыс. — Mn, 300 — Zn, 100 — Cu, 1 атом Мо. Структурная формула хлорофилла представлена 1 атомом Mg, 4 — N, 5 — О, 55 — С, 64 — Н (приводится по: [4]).

Практически все химические элементы встречаются не только в организме человека, но и в каждой клетке. Количественное их содержание определяется функцией клетки. В научной и учебной литературе приводятся следующие ориентировочные данные о количестве атомов химических элементов в клетках: в теле человека находится около 10^{14} клеток, каждая клетка может содержать 10^5 – 10^6 и более ионов химических элементов (табл. 23). Метаболически активные клетки содержат больше элементов, выполняющих физиологическую роль в организме, чем клетки жиров, хрящей и костей.

Таблица 23

Приблизительный состав тела человека при весе 70 кг
(Киффер, 1990)

Элемент	Относительная атомная масса	Граммы на 70 кг	Количество в молях на 70 кг массы тела	Число атомов в теле	Число атомов в клетке
Н	1	7000	3500	$4,2 \cdot 10^{27}$	$4,2 \cdot 10^{13}$
В	10,8	0,01	0,000 92	$5,5 \cdot 10^{20}$	$5,5 \cdot 10^6$
С	12	12 600	1050	$6,4 \cdot 10^{26}$	$5,4 \cdot 10^{12}$
N	14	2100	75	$9,1 \cdot 10^{25}$	$9,1 \cdot 10^{11}$

Окончание табл. 23

Элемент	Относительная атомная масса	Граммы на 70 кг	Количество в молях на 70 кг массы тела	Число атомов в теле	Число атомов в клетке
O	16	45 500	1425	$1,7 \cdot 10^{27}$	$1,7 \cdot 10^{12}$
F	19	0,8	0,021	$2,6 \cdot 10^{22}$	$2,6 \cdot 10^8$
Na	23	105	4,6	$2,8 \cdot 10^{24}$	$2,8 \cdot 10^{10}$
Mg	24,3	35	1,44	$8,7 \cdot 10^{23}$	$8,7 \cdot 10^9$
Al	27	0,1	0,0037	$2,2 \cdot 10^{21}$	$2,2 \cdot 10^7$
Si	28	1,4	0,05	$3,0 \cdot 10^{22}$	$3,0 \cdot 10^8$
P	31	700	22,5	$1,4 \cdot 10^{25}$	$1,4 \cdot 10^{11}$
S	32	175	5,5	$3,3 \cdot 10^{24}$	$3,3 \cdot 10^{10}$
Cl	35,5	105	2,96	$1,8 \cdot 10^{24}$	$1,8 \cdot 10^{10}$
K	39,1	140	3,58	$2,2 \cdot 10^{24}$	$2,2 \cdot 10^{10}$
Ca	40,1	1050	262	$1,6 \cdot 10^{25}$	$1,6 \cdot 10^{11}$
Ti	47,9	0,01	0,000 21	$1,3 \cdot 10^{20}$	$1,3 \cdot 10^6$
V	50,9	0,02	0,000 39	$2,4 \cdot 10^{20}$	$2,4 \cdot 10^6$
Cr	52	0,005	0,0001	$0,6 \cdot 10^{20}$	$0,6 \cdot 10^5$
Mn	55	0,02	0,000 36	$2,2 \cdot 10^{20}$	$2,2 \cdot 10^6$
Fe	56	4,2	0,075	$4,5 \cdot 10^{22}$	$4,5 \cdot 10^8$
Co	59	0,003	0,000 05	$0,3 \cdot 10^{20}$	$0,3 \cdot 10^5$
Ni	58,7	0,01	0,000 17	$1,0 \cdot 10^{20}$	$1,0 \cdot 10^6$
Cu	63,5	0,11	0,0016	$1,0 \cdot 10^{21}$	$1,0 \cdot 10^7$
Zn	65,4	2,33	0,036	$2,2 \cdot 10^{22}$	$2,2 \cdot 10^8$
As	74,9	0,014	0,000 19	$1,1 \cdot 10^{20}$	$1,0 \cdot 10^6$
Se	78,9	0,02	0,000 25	$1,1 \cdot 10^{20}$	$1,1 \cdot 10^{20}$
Rb	85,5	1,1	0,013	$7,9 \cdot 10^{21}$	$7,9 \cdot 10^7$
Sr	87,6	0,14	0,0016	$1,0 \cdot 10^{21}$	$1,0 \cdot 10^7$
Zr	91,2	0,3	0,0033	$2,0 \cdot 10^{21}$	$2,0 \cdot 10^7$
Nb	92,7	0,1	0,0011	$7,0 \cdot 10^{20}$	$7,0 \cdot 10^6$
Mo	95,9	0,005	0,000 05	$0,32 \cdot 10^{20}$	$3,2 \cdot 10^5$
Cd	112,4	0,03	0,000 27	$1,6 \cdot 10^{20}$	$1,6 \cdot 10^6$
Sn	118,7	0,03	0,000 25	$1,5 \cdot 10^{20}$	$1,5 \cdot 10^6$
Sb	121,7	0,07	0,000 57	$3,5 \cdot 10^{20}$	$3,5 \cdot 10^6$
I	126,9	0,03	0,000 24	$1,5 \cdot 10^{20}$	$1,5 \cdot 10^6$
Ba	137,3	0,016	0,000 12	$0,73 \cdot 10^{20}$	$7,3 \cdot 10^5$
Pb	207,2	0,08	0,000 38	$2,3 \cdot 10^{27}$	$2,3 \cdot 10^6$

Химические элементы поступают вместе с водой через корневую систему, частично через устьица листа. Они распределяются в ландшафтах неравномерно, у них разная степень перехода из минерала в раствор, поэтому встречаются ландшафты с избытком или недостатком отдельных химических элементов, что, как уже указывалось, приводит к различным заболеваниям живых организмов, вызванным геохимическим фактором.

Основным переносчиком металлов от кишечника к органам и системам человека является низкомолекулярный белок металлотнионен. Один моль его способен связывать 7–10 моль металлов. Он обладает обеззараживающим свойством, предохраняет организм от интоксикации металлами. Желудочно-кишечный тракт представляет собой природный конвейер, по которому непрерывно движется пищевое вещество и подвергается последовательной обработке для освобождения органических комплексов, химических элементов и всасыванию на уровне контакта с лимфоцитами эпителиального пласта.

Распределение химических элементов в живых организмах. Химический состав организмов определяется двумя основными факторами: *условиями жизни и наследственностью*.

Растения пустынь на засоленных почвах обогащены Na, Cl, S; растения степей на карбонатных почвах — Ca. Бобовые содержат кальция больше, чем злаки; пасленовые и лютиковые аккумулируют литий в большей степени, чем другие семейства. Эти различия могут достигать значительной величины.

По данным А. Е. Ферсмана (1937), содержание углерода в некоторых видах организмов распределяется следующим образом: лишайники — 21,8 % от веса, кукушкин лен — 19,3, колокольчик — 10,2, незабудка — 4,7, бабочка капустница — 20,5, муравьи рыжие — 16,5, мышь белая — 12,5, тритон — 8,5 %. Среднее содержание углерода в составе живого вещества составляет 18 %. Содержание кремния, мало распространенного в живом веществе (в среднем 0,21 %), колеблется в широких пределах по отдельным видам: кремниевая губка — до 30 %, диатомовые водоросли — 3, хвощ полевой — 1,5, пшеница — 0,5, осока обыкновенная — 0,3, клевер — 0,2 %.

Видовые особенности химического состава растений — консервативный признак: при распространении данного вида за границу определенного типа ландшафта растение сохраняет общие видовые особенности химического состава с изменениями, обусловленными средой обитания. Например, в листьях белой полыни, произрастающей в степях, содержатся 0,11 % натрия и следы хлора, а в полыни, произрастающей в пустынях, — 0,44 % натрия и 0,60 % хлора.

Живой организм аккумулирует химические элементы в соответствии с содержанием их водно-растворимых форм в почве. Накоплению избыточного количества элемента препятствует предохранительный механизм корневой системы. В случае недостатка в ландшафте какого-либо элемента организм стремится к накоплению необходимого его количества в соответствии с генетическим кодом.

Для естественного ландшафта характерны определенные сообщества растительных и животных организмов. Поскольку химический состав в растениях этих сообществ различен, то все необходимые элементы усваиваются равномерно и возвращаются в почву при отмирании. Таким образом, в ландшафте сохраняется бо-

лее или менее постоянное соотношение содержания химических элементов и они равномерно вовлекаются в биологический круговорот.

В агроландшафте любая монокультура при длительном выращивании на одном месте постоянно потребляет из почвы необходимые элементы в большом количестве и создает недостаток их в почве. Например, злаковые культуры потребляют много кремния, бобовые — кальция, пасленовые (картофель) — калия и т. д. Нарушается равновесие по соотношению и содержанию химических элементов, которое устраняется введением рациональной системы севооборота (последовательное чередование на полях злаковых, бобовых, пасленовых, крестоцветных и других семейств растительности). Таким путем химические элементы равномерно вовлекаются в биологический круговорот, сохраняется соотношение в содержании химических элементов, хотя общее количество их уменьшается за счет выноса с урожаем. Потери химических элементов в агроландшафтах восполняются внесением минеральных и органических удобрений.

Несмотря на видовое разнообразие растительности в ландшафте, средний химический состав их будет определяться господствующими видами растений. Н. И. Базилевич и Л. Е. Родин ввели понятие «тип химизма» растительности. Он определяется одним или двумя ведущими элементами в составе золы, исключая О, С, Н, которые в состав золы не входят. На втором месте указывается ведущий из двух элементов. Например, в ландшафтах тундры растения относятся к азотному типу химизма, тайги — кальциево-азотному, широколиственных лесов — к азотно-кальциевому, влажных тропических и экваториальных лесов — к азотно-кремниевому.

Для характеристики концентрации химических элементов в растениях, животных и человеке имеет значение распределение их по органам. Для растений Д. А. Сабанин предложил использовать термины *базипетальное* и *акропетальное* распределение элементов по органам. При базипетальном распределении содержание элементов от листьев к стеблям и корням уменьшается, при акропетальном — увеличивается. Для злаков природных ландшафтов свойственно акропетальное распределение химических элементов, для злаков агроландшафтов — базипетальное. Химические элементы, содержащиеся в древесных и кустарниковых породах, распределяются, как правило, базипетально [36].

Расчет содержания химических элементов может производиться двумя путями: количество элемента на 1 кг веса (либо на общую массу) определенной части растения (корни, листья и т. д.) или на гектар.

Органические и минеральные соединения по органам живых организмов распределены неравномерно. Содержание белка в коже человека — 27 %, в мышцах и печени — 22, в скелете — 20, в мозге — 11, в жировой ткани — 6 %. Содержание неорганических веществ в эмали зубов — 96, 5 %, дентине — 72 %, костях — 22 %. Такое распределение веществ обусловлено функцией органов.

В организме человека и животных концентрация химического элемента отражает его значимость для функционирования органа. Иод максимально накапливается в щитовидной железе, фтор — в эмали зубов, железо — в эритроцитах и т. д.

Возрастные изменения химического состава живых организмов. Химический состав живых организмов колеблется в зависимости от *сезона и возраста*.

Сезонные изменения химического состава растений обуславливаются динамикой развития по фазам и экотопам. В процессе вегетации увеличивается потребление химических элементов. Они концентрируются частично в клетках в виде запасных питательных веществ, или балласта. Например, максимальная аккумуляция магния ячменем приходится на фазу выхода в трубку, а кальция — на фазу колошения. В фазе кущения естественных злаков увеличивается усвоение N, P, Mg. К концу вегетации содержание N в злаках снижается, а кремния, который используется растением для упрочнения тканей, — увеличивается. Минимальное содержание серы в разнотравно-злаковом травостое таежного ландшафта отмечено в середине вегетационного периода. Содержание Fe, Al, Mn, Na изменяется незначительно. Большинство элементов накапливается в растениях к концу вегетации. Учитывая динамику химического состава растений, отбор их образцов следует производить в разное время в зависимости от цели исследования.

В многолетних органах древесных и кустарниковых пород с возрастом содержание химических элементов увеличивается, так как в стареющем организме замедляются обменные процессы, в том числе диссимиляция. Изменяется состав органических соединений: образуется меньше белков, витаминов, ферментов, увеличивается содержание липидов, углеводов. Одна из гипотез старения организма связывает возрастные изменения с накоплением токсических химических элементов и их соединений.

Аккумуляцию элементов растительными организмами определяют также *условия среды*. При недостатке влаги замедляется поступление химических элементов через корневую систему, при избытке элементы смываются с поверхности листьев, веток, коры. В ландшафтах с гумидным климатом отмечена тенденция большего накопления растениями анионогенных элементов, а в ландшафтах с аридным климатом — катионогенных. Растения, произрастающие на плодородных почвах, потребляют больше химических элементов, чем те же виды на почвах с низким плодородием. Организмы засоленных ландшафтов (океаническая среда, солончаки, солонцы) усваивают повышенное количество наиболее распространенных ионов — Na, Cl, Ca, K, Mg. Поступление питательных элементов в растения также регулируется реакцией на суточный ритм освещения (фотопериодизм) — потребностью живых организмов в определенном соотношении светового и темного периода для нормального роста.

Концентрация металлов в живых организмах. С физиологической точки зрения накопление металлов в живых организмах — нормальный процесс, так как некоторые металлы выполняют в организме определенную функцию. Однако концентрация металла выше кларка в десятки раз приводит к изменению морфологических особенностей растений и заболеванию животных и человека. Концентрация металлов более характерна для морских организмов: медузы накапливают Pb, Zn, Sn, а лангусты — Co. Имеется ряд наземных растений, концентрирующих металлы. Многие из них по этой причине служат индикаторами при поисках полезных ископаемых: ареал распространения галмеевой фиалки указывает на концентрацию меди в коренной породе, некоторые виды астрагалов — на наличие селена.

Концентрация металлов в живых организмах в определенных условиях приводит к образованию в них минералов биологического происхождения, или *био-*

литов. Биогенное минералообразование протекает, с одной стороны, в процессе метаболизма в тканях живых организмов и, с другой стороны, после их отмирания при разложении органических веществ.

Минералы образуются в результате нарушения или замедления обмена веществ при избыточном поступлении в организм некоторых металлов. Например, в почках образуются «камни» — минералы, по составу близкие образованиям в неживой природе (уратные, фосфатные, оксалатные). В ландшафтах влажных тропических и экваториальных лесов избыток в водах кремния приводит к накоплению его в листьях растений. Кремний выстилает стенки растительных клеток, изолирует их в обменных процессах и приводит к отмиранию листьев. Образуется минерал опал, сохраняющий форму тех клеток или органов, в которых возник. Такая структура минерала называется *органоморфной*. Она непрочная, и при минерализации клетки минерал превращается в порошок. Таким же путем образуется карбонат кальция в тканях многих высших растений. Тяжелые металлы способны образовывать прочные связи с различными биологически активными центрами, угнетая деятельность металлофермента.

13.4. РАЗРУШЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Вторая часть биологического круговорота связана с разрушением органического вещества и его полной минерализацией как при жизни живых организмов, так и после их отмирания.

В живых организмах в ходе метаболизма процесс разрушения органического вещества значительно уступает процессу его образования. Лишь при патологическом состоянии и недостатке элементов питания диссимиляция в процессе роста может преобладать над ассимиляцией, что приводит к уменьшению массы, прекращению жизнедеятельности и в конечном итоге к гибели организма. В результате разрушения органического вещества химические элементы окисляются и превращаются в золу, газ и воду, возвращаясь в почву, гидросферу и атмосферу.

В процессе жизнедеятельности часть органических соединений превращается в конечные продукты распада, выделяясь из организма. Важнейшее звено метаболизма — диссимиляция, которая включает дыхание, брожение, гликолиз.

Отмершее органическое вещество постепенно минерализуется. Происходит ряд преобразований с участием беспозвоночных животных и микроорганизмов. Сапрофиты и сапрофаги используют органику в качестве корма, подготавливая пищу для микроорганизмов. Это положение подтверждают соотношения биомассы главных продуцентов и потребителей (консументов) в расчете на 1 га для дубово-букового леса в возрасте 120 лет. Из общей биомассы надземной части (274 т) на долю ежегодно опадающей листвы приходится 4 т. Отмирающие травянистые растения составляют 1 т. Крупные млекопитающие, измельчающие отпад при ходьбе, составляют 5 кг, птицы — 1,3, дождевые черви — 600 кг. Таким образом, наибольшую плотность в лесу создают дождевые черви. Они пропускают через пищеварительный тракт смесь из отпада и почвы, вес которой — 400 г из расчета

на одного червя в год. Количество червей на гектар колеблется от десятков тысяч до нескольких миллионов. Экскременты (капролиты) червей достигают сотен тысяч кг в год на гектар. Эта сложная смесь минеральных и органических соединений равномерно распределяется в почве вследствие постоянного передвижения червей. Около 50 лет необходимо для того, чтобы черви пропустили через пищеварительный тракт поверхностный пласт почвы глубиной 25 см.

Одновременно с механическим разрушением протекают процессы химического растворения клеточных оболочек — соединительного материала растительных тканей. Они состоят в основном из пектина и лигнина и гидролизуются с участием ферментов.

Разложение органического вещества до минеральных соединений продолжают микроорганизмы. Наука располагает сведениями лишь о 10 % микроорганизмов. Они делятся на группы соответственно характеру участия в биохимических процессах — аммонификации (гниения), нитрификации, денитрификации, брожения, окисления, восстановления. Геохимическая деятельность микроорганизмов тесно связана с окружающей средой. Микроорганизмы живут в различных условиях: от суровой Арктики до тропических пустынь, от пресных до сильно засоленных водоемов. По В. И. Вернадскому, скорость «растекания» жизни микроорганизмов — 33 100 см/с, т. е. приближается к скорости звука. В сутки сменяется до 65 поколений микроорганизмов (возможно, и более), т. е. каждое поколение живет 22–23 мин.

Таким образом, сами микроорганизмы являются участниками одного из важнейших звеньев интенсивного круговорота химических элементов. По экологическому признаку микроорганизмы относятся к космополитам, однако в ландшафтах они образуют определенные группировки, более или менее характерные для данного экотопа. Количество неспорообразующих бактерий в 2 раза ниже в степных и пустынных ландшафтах по сравнению с тундровыми и таежными. Грибная микрофлора предпочитает условия жизни в тундровых и таежных, актиномицеты — в степных и пустынных ландшафтах.

Различное специфическое воздействие на отпад разных групп микрофлоры приводит к одновременному постепенному разрушению устойчивых и легкораспадающихся соединений. С большим трудом разлагается лигнин, легче — целлюлоза, пектин, белок, легко распадаются углеводы. В общем виде разложение органического остатка можно представить по схеме (рис. 14) [37].

Белки при участии ферментов протеазы распадаются на пептиды, нуклеотиды и ряд других компонентов вне живых клеток микроорганизмов. При дальнейшем распаде образуются менее высокомолекулярные соединения, проникающие через мембранные оболочки непосредственно в живые клетки микроорганизмов, где происходит их дальнейшая трансформация под действием ферментов пептидаз до аминокислот, пуриновых и пиримидиновых оснований, моносахаридов и других более простых органических соединений. Конечные процессы разложения белков — декарбоксилирование, аммонификация, нитрификация — осуществляются оксиредуктазами.

Углеводы расщепляются под действием гидролаз. В аэробных условиях образуются гексозы, пентозы, уроновые кислоты, в анаэробных — низкомолекулярные органические кислоты и спирты.

Расщепление целлюлозы по сравнению с другими углеводами происходит медленнее, так как волокна пропитаны лигнином и воском. В аэробных условиях целлюлоза разлагается с образованием глюкозы, в анаэробных — с образованием низкомолекулярных органических кислот (уксусной, молочной, масляной, муравьиной) и спиртов. В итоге при трансформации из них образуются CO_2 и H_2O .

Жиры гидролизуются липазой с последующим окислением в аэробных условиях и брожением при анаэробном разложении. Менее исследован процесс трансформации восков. Продуктами гидролитического расщепления восков являются высокомолекулярные жирные кислоты, глицерин и другие спирты жирного и ароматического рядов, углеводороды. Спирты подвергаются микробиологическому окислению с образованием альдегидов, кетонов, кислот; углеводороды — с образованием кислот. Расщепление фенольных соединений, алкалоидов, пигментов и других органических соединений, по-видимому, происходит по общей схеме гидролиза и окисления.

Конечный продукт трансформации любых органических соединений — минеральные соединения (рис. 14). В условиях аэробного разложения образуются соли фосфорной, серной, азотной кислот, аммиак, углекислый газ и вода. Анаэробное разложение приводит к образованию метана, сероводорода, аммиака, частично углекислого газа, воды, свободного водорода и азота.

Параллельно с процессами *разложения (минерализации)* органического вещества в поверхностном слое почвы протекает не менее сложный процесс *гумификации*, конечным результатом которого является образование гумуса.

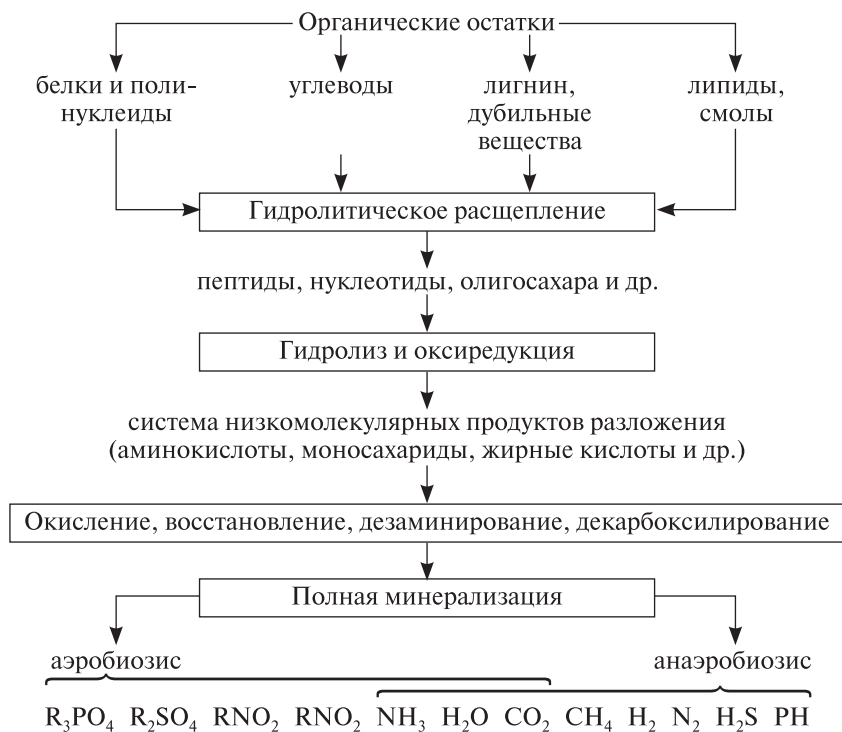


Рис. 14. Схема разложения (минерализации) органических остатков:
R — Ca, Mg, K, Na, NH_4

Гумус — сложная многокомпонентная система, включающая три группы веществ: органические соединения, постепенно подвергающиеся трансформации; промежуточные продукты трансформации; гумусовые кислоты и их производные (гумусовые вещества). В подстилках, торфе, компостах количество гумусовых веществ значительно ниже, преобладают негумифицированные компоненты органического вещества, т. е. относящиеся к первым двум группам.

Гумификация вещества — био-физико-химический процесс синтеза особого класса органических веществ (гумусовых кислот) при участии микроорганизмов. Для гумификации характерны синтез микробной плазмы, взаимодействие с компонентами минеральной части почвы. Существует много гипотез, объясняющих суть процесса гумификации. По Л. Н. Александровой (1980), элементарными звеньями гумификации являются окислительное кислотообразование, формирование азотистой части молекул, фракционирование и дальнейшая трансформация новообразованных гумусовых кислот (ароматизация и гидролитическое расщепление, сорбция, конденсация), а также процессы взаимодействия с минеральной частью почвы.

На первом этапе при участии оксидаз протекает биохимическое окислительное кислотообразование. Предполагается, что этот процесс идет по типу $C \rightarrow COH \rightarrow CNO \rightarrow COOH$ с формированием кислых функциональных групп, в первую очередь карбоксилов. Окислительному кислотообразованию, которое интенсивно протекает на первом этапе гумификации, подвергаются высокомолекулярные органические соединения с образованием гумусовых кислот молекулярной массой (Mr) 50 000—60 000. Гумусовые кислоты делятся на гуминовые и фульвокислоты, характеризующиеся различной степенью растворимости и агрессивности воздействия на минеральные соединения.

На втором этапе гумификации формируется азотистая часть молекул гумусовых кислот путем присоединения или отделения аммиака, трансформации аммиака в азотсодержащие группировки, поглощения аминокислот, формирования гетероциклических и алифатических компонентов путем усиления ароматизации молекул гуминовых кислот.

На третьем этапе происходит трансформация гумусовых веществ — их постепенная минерализация путем гидролиза и окисления до образования конечных минеральных соединений: аммиака, воды, углекислого газа, оксидов зольных элементов. Скорость процесса гумификации и состав гумуса зависят от различных факторов: количества и характера растительных остатков, их химического состава, режима влажности и динамики аэрации, реакции среды, окислительно-восстановительных условий, интенсивности микробиологической деятельности, группового состава микроорганизмов, а также состава минеральной части почвы. Концентрируя химические элементы, гумус препятствует их миграции за пределы почвенного профиля.

Зольность и ее значение в формировании химического состава ландшафтов. Зола — минеральный остаток, образующийся в результате полного разложения органического вещества. Она состоит из сочетания химических элементов, за исключением инертных газов и биофилов (C, O, H). Азот, в зависимости от условий минерализации, может образовывать газообразные соединения (NH_3 , N_2 , NO_2), а также соли азотистой и азотной кислот в составе золы. В связи с этим содержание азота в органическом веществе определяется отдельно по особой методике.

Зольные элементы в органическом веществе составляют в среднем 5 %. В биологическом круговороте при минерализации органического вещества зольные элементы концентрируются в ландшафтах с аридным климатом и частично выносятся из почв в ландшафтах с гумидным климатом. Распределение зольных элементов по типам ландшафтов (природным зонам) зависит от их концентрации в почве и природных условий. Закономерность распределения зольных элементов определяется *зольностью* — суммарным содержанием зольных элементов в органическом веществе в процентах на единицу веса растений или в весовых единицах на единицу площади. Следует учитывать, что в зависимости от способа расчета оценки зольности могут быть получены разные результаты. Например, процент зольных элементов на килограмм сухого вещества в пустынях самый высокий, а содержание золы на единицу площади — самое низкое. Зольность в процентах на килограмм сухого растения оценивается следующим образом: растительность низкозольная при содержании золы 1,5–2,5 %, среднезольная — 2,6–5,0, повышенная зольность — 5,1–8,0, высокозольная — 8,1–12,0, очень высокозольная — более 12 %.

Сумма зольных элементов и азот, выраженные в килограммах или центнерах на гектар, характеризуют *емкость биологического круговорота*, которая очень мала при содержании золы до 100 кг/га, мала — 101–250, средняя — 251–800, высокая — 801–5000, очень высокая — более 5000 кг/га. Емкость биологического круговорота зависит от зольности растений на единицу веса и величины биомассы. Например, во влажных экваториальных и тропических лесах зольность растений на единицу веса низкая, однако биомасса самая высокая, поэтому емкость биологического круговорота по сумме зольных элементов и азота (в кг/га) также самая высокая.

Различие по количеству и химическому составу золы растений на уровне семейств более значительно, чем на уровне видов (табл. 24).

Таблица 24

Химический состав золы растений, %
(по В. А. Ковде [38])

Семейства растений	Зола	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl
Бактерии	7,3	14,7	0,6	6,0	4,8	0,6	1,0	1,2	0,6	—
Зеленые водоросли	25,3	5,0	12,2	23,1	1,7	0,5	1,5	8,3	2,6	10,3
Грибы	7,2	28,4	2,7	3,2	2,4	1,4	16,5	2,3	1,3	1,3
Лишайники	4,5	10,0	1,9	16,0	2,8	3,5	2,6	4,0	6,7	—
Мхи	4,6	8,0	2,5	16,0	4,0	5,3	2,1	2,3	12,2	4,0
Папоротники	6,9	35,4	3,3	10,0	5,0	0,6	3,6	2,4	3,7	10,2
Хвоши	19,0	11,2	1,5	8,1	1,6	0,6	1,8	2,2	29,3	4,1
Плауны	5,1	13,7	0,9	4,3	2,4	0,8	1,7	1,6	6,3	1,4
Хвойные	3,8	15,4	—	26,4	4,5	2,0	6,2	6,2	4,2	—
Водные	16,3	15,5	5,1	20,5	5,2	4,2	3,5	2,3	4,0	3,4
Злаки природные	6,6	23,0	3,1	4,4	1,9	2,1	2,1	2,4	19,0	6,1

Окончание табл. 24

Семейства растений	Зола	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl
<i>Злаки культурные</i>	7,0	31,8	1,8	4,8	2,0	0,4	3,2	2,6	15,0	5,5
Лилейные	8,1	30,7	4,8	11,2	3,5	1,1	4,6	2,4	2,7	7,3
Гречишные	9,5	25,0	5,0	20,0	7,5	1,4	2,6	1,9	1,5	2,9
Лебедовые	20,5	12,4	19,5	7,3	3,8	0,9	1,6	5,0	2,4	14,5
Крестоцветные	9,6	23,0	7,7	17,0	2,3	1,5	4,0	4,0	3,0	7,9
Бобовые природные	7,9	27,0	3,4	18,0	3,4	1,0	4,7	1,7	5,1	4,1
<i>Бобовые культурные</i>	10,4	27,0	3,2	11,8	3,2	1,7	3,4	2,4	6,6	5,8
Зонтичные	13,0	28,4	—	18,6	4,1	—	3,1	2,0	—	7,8
Вересковые	2,1	16,0	4,0	16,8	6,3	1,9	3,7	2,3	5,9	2,5
Сложноцветные	13,8	19,7	18,3	8,6	4,1	1,7	2,3	3,4	2,2	18,1

Распределение зольных элементов по органам растений имеет свои закономерности. Например, листья хлопчатника содержат 11,0 % золы, створки коробочек — 7,9, семена — 4,8, стебли и корни — 4,3–4,6, волокно — 1,4 %. Обычно вегетирующая часть растений активно аккумулирует зольные элементы. У близких в видовом отношении растений зольность изменяется в зависимости от экотопа. Например, полынь лесной и степной зон содержит золы меньше, чем полынь пустынь и полупустынь.

С зольностью связана биогенная аккумуляция химических элементов в почвах. Чем выше зольность, тем больше химических элементов удерживается растением и возвращается в почву с отпадом. В условиях сухого климата повышенная зольность растений является одной из причин засоления почв хлором, натрием и другими элементами.

В золе высоко содержание элементов, выполняющих строительную и физиологическую функции: Ca, Si, Ca, Mg, K, P, и мало Na, Al, Pb, Hg.

13.5. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЗМОВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛАНДШАФТА

Различают влияние живых и отмерших организмов на химический состав ландшафта.

Живые организмы активизируют физико-геохимические процессы, влияющие на химический состав компонентов ландшафта. В процессе жизнедеятельности животные, растения и микроорганизмы выделяют в природную среду органические соединения (ингибиторы), посредством чего осуществляется химическое взаимодействие между организмами (аллелопатия), что отчасти отражается на эволюции видов. Ингибиторы делятся на антибиотики, фитонциды, маразмины, колины.

Антибиотики продуцируются одними видами микроорганизмов и действуют угнетающе на микроорганизмы других видов. Например, почвенные бактерии *Bacillus*

Subtilis и *Megaterium* выделяют антибиотики, которые ингибируют *Risobium* клубеньков люцерны и гороха. Микроорганизмы угнетаются также фитонцидами высших растений — летучими органическими соединениями различной химической природы. Туберкулезная палочка не погибает в течение 10–30 мин в 10–15 % растворе серной кислоты, но ее убивают в течение 5 мин фитонциды чеснока.

Маразмины и колины угнетают рост и развитие высших растений. Маразмины продуцируются микроорганизмами, колины — высшими растениями. Вид грибов *Penicillium Urticae* выделяет маразмин патулин, который резко задерживает рост кукурузы. Колины выделяются корневой системой растений. Колины яровой пшеницы угнетают рост и развитие мари многосемянной и василька лугового и стимулируют развитие проса. Гречиха при помощи колинов ингибирует развитие пырея ползучего и активизирует рост выюнка полевого и редьки дикой.

Таким образом, выделяемые в окружающую среду живыми организмами химические соединения оказывают как ингибирующее, так и стимулирующее воздействие в зависимости от объекта.

Количество продуцируемых ингибиторов зависит от ряда факторов: солнечной радиации, содержания элементов минерального питания, воды, температуры, возраста организма, действия других ингибиторов, включая синтетические.

Химическое взаимодействие между растениями и насекомыми, растениями и животными, растениями и человеком, животными и человеком выражается в том, что некоторые организмы вырабатывают соединения, ядовитые для других организмов, например цианиды грибов рода *Lepiota*, цианогенные глюкозиды розоцветных. Попадая в природную среду, ингибиторы изменяют ее химический состав.

В процессе жизнедеятельности организмы выделяют органические и минеральные соединения в твердом, жидком и газообразном состояниях. В зависимости от состава они могут влиять на реакцию среды, окислительно-восстановительные процессы и др.

Фотосинтез влияет на изменение соотношения и количества углекислого газа и кислорода в атмосфере и воде, тем самым усиливая окислительный процесс. Высокая концентрация ионов водорода возле корневых волосков создает сильноокислую реакцию среды, хотя в целом кислотность почвы ниже.

Отмершие организмы влияют на формирование химического состава ландшафта не в меньшей мере, чем живые. Они увеличивают количество газообразных соединений, способствуют изменению химического состава почвы, вод, атмосферы. Органическое вещество выполняет определенную роль в геохимических процессах: участвует в выветривании горных пород, в гидротермальных процессах, рудообразовании и метаморфизме осадочных пород; влияет на накопление и миграцию элементов в осадочных породах, на образование каустобиолитов, гумуса почв, на динамику и катагенез пород.

Таким образом, организмы, являясь источником потенциальной энергии, превратились в ведущую геохимическую силу, преобразующую химический состав ландшафта.

Роль организмов в геологической истории Земли была сформулирована В. И. Вернадским. В течение длительного геологического времени органическое вещество служило источником накопления известняков, угля, нефти, газа, горючих сланцев, частично соединений железа, марганца. Это осуществлялось двумя путями.

В процессе жизнедеятельности микроорганизмы способствовали разрушению или образованию минералов, в отдельных случаях создавая месторождения. Железо- и серобактерии путем восстановления железа и серы способствовали переводу растворимых форм соединений этих элементов в нерастворимые, т. е. их концентрации. Участие бактерий в окислении сульфидов, наоборот, приводило к растворению и миграции химических элементов.

После отмирания некоторых организмов в большом количестве происходит концентрация элементов, которые аккумулировались в процессе их роста и развития. Моллюски, накапливая кальций, после отмирания являются источником отложения известняка, который при соответствующих условиях превращается в мрамор.

В ходе геологической истории под влиянием фотосинтеза растений обновился химический состав атмосферы. Появился свободный кислород, восстановительная геохимическая обстановка в атмосфере сменилась окислительной. В связи с этим изменилась форма миграции химических элементов с переменной валентностью. Например, труднорастворимые сульфиды металлов превращались в сульфаты — растворимые соединения. В условиях гумидного климата растения в процессе жизнедеятельности выделяют много соединений кислой природы, поэтому в геологической истории в биогенную эпоху произошла смена щелочной среды на кислую. Появление жизни ускорило миграцию и перераспределение химических элементов и их соединений. Живое вещество создало одну из важнейших биокосных систем — почву. Результатом деятельности живого и отмершего органического вещества являются сапропели, торф. Источником нефти и газов послужило отмершее и трансформированное органическое вещество.

13.6. ОЦЕНКА БИОГЕННОЙ МИГРАЦИИ

Сопряженное изучение составных частей ландшафта предполагает расчет коэффициента биологического поглощения, или накопления A_x (K_6), который позволяет установить закономерности аккумуляции химических элементов растительными сообществами и отдельными видами растений:

$$A_x = l_x/n_x,$$

где l_x — содержание элемента в золе растений; n_x — содержание элемента в горной породе или почве, на которой произрастает растение.

А. И. Перельман (1975) определил средние A_x для растений и составил ряды биологического поглощения (табл. 25).

В зависимости от величины коэффициента биологического поглощения химические элементы объединены в ряды: элементы биологического накопления ($A_x > 1$) и биологического захвата ($A_x < 1$). Химические элементы каждого ряда делятся на две группы: элементы первого ряда — на группы энергичного ($n(10-100)$) и сильного ($n(1-10)$) накопления; элементы второго ряда — на группы среднего ($n(0,1-1)$) и слабого, а также очень слабого ($n(0,001-0,1)$) захвата. Место, занимаемое тем или иным элементом в зависимости от величины A_x в ряду биологиче-

Таблица 25

Ряды биологического поглощения

		Коэффициенты биологического поглощения				
		100n	10n	n	0n	0,0n–0,00n
Элементы биологического накопления	энергетического	P, S, Cl, Br, I				
	сильного		Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se			
Элементы биологического захвата	среднего			Mn, F, Ba, Ni, Zu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra		
	слабого и очень слабого				Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Ca, Ta, U, W, Sb, Cd	

ского поглощения, зависит от местообитания растений. Например, для солянок, произрастающих в пустыне, хлор относится к элементу энергичного накопления, а для сосны в тайге – к элементу среднего или слабого захвата. Приведем примеры биологического накопления химических элементов некоторыми растениями (A_x): сушеница топяная (Br 157, Cd 50), чистотел (Br 111), пустырник (Ni 21,6), белена черная (Li 16), дурман (Mo 72), мята перечная (Mo 256), полынь горькая (Co 98,7), мать-и-мачеха (Br 107), укроп (Ag 64, Se 30), крапива (Mo 248).

Предложены и другие коэффициенты для оценки биогенной миграции и концентрации химических элементов. А. Л. Ковалевский [39] рекомендует использовать для анализа данных РПК – растительно-почвенный коэффициент (то же, что и A_x), РВК – растительно-водный корневой коэффициент (отношение содержания элемента в золе растения к содержанию его в водном растворе); РГК – растительно-газовый некорневой коэффициент (отношение содержания химического элемента в золе растения к его содержанию в почвенном или приземном воздухе) и др. В зависимости от цели исследования можно рассчитать также коэффициенты, показывающие относительное накопление элементов в отдельных органах растений (листья : ветки; листья : древесина; листья : корни; надземная часть : подземная часть растения), а также у различных видов растений (береза : сосна; клевер : рожь), семейств (бобовые растения элювиального ландшафта : бобовые растения супераккумулятивного ландшафта), между растительными сообществами (бор лишайниковый : бор черничный) и т. д.

По рассчитанным коэффициентам можно составить ряд биологического поглощения химических элементов, например A_x :

$$K (0,04) < Na (0,11) < Al (1,20) < Fe (4,10).$$

В данном ряду выделяется группа элементов накопления (Fe, Al) и захвата (K, Na). Коэффициент биологического поглощения характеризует в данном случае отношение растения в процессе роста и развития к усвоению элементов. Чем меньше значение A_x , тем меньше нуждается растение в данном элементе.

Для оценки почвенного питания растений И. И. Смольянинов и О. А. Климова [40] предлагают систему показателей: ОП – общее потребление; УП – потребление питательных элементов зеленой частью растений; КБИ – коэффициент биологической избирательности и др. Следует учитывать, что результаты научных исследований при неправильном истолковании коэффициентов могут привести к ошибочным выводам.

Глава 14

АТМОСФЕРНАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Геохимическая роль газов определяется их высокой подвижностью и физико-химическим состоянием. Происхождение состава современной атмосферы в основном обязано биогенной миграции, частично вулканической деятельности. В тропосфере ведущую роль играют физико-химические и механические процессы, круговорот воды и движение воздушных масс. В стратосфере и мезосфере существенная роль в диссоциации газов принадлежит космическим лучам, солнечной радиации и фотохимическим реакциям. В ионосфере протекают различные ядерные реакции, в том числе образование трития. На высоте 20 тыс. км установлены крайне разреженные ионизированные газы.

Атмосфера является транзитной системой для переноса влаги, примесей в атмосфере, микробов, вирусов, насекомых и птиц.

К *постоянным газам* атмосферы относят, в % к сухому воздуху:

- | | | | | |
|--------------------|----------------|----------------|------|-------------------|
| • постоянные газы: | N ₂ | O ₂ | Ar | CO ₂ ; |
| • по массе – | 75,50 | 23,20 | 1,30 | 0,05; |
| • по объему – | 78,80 | 20,95 | 0,93 | 0,03. |

К природным газам химического, биохимического и радиоактивного происхождения относятся H₂, CH₄, N₂O, NH₃, SO₂, H₂S, пары H₂O.

Антропогенные (техногенные) газы представлены в основном CO, SO₂, NO, NO₂, NH₃, H₂S.

14.1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГАЗОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Масса атмосферы составляет 0,000 09 % по отношению к массе Земли, вес атмосферы – примерно $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Атмосфера является наиболее динамичной частью ландшафта, что определяет более или менее равномерный состав газообразных компонентов. Газы имеются в литосфере, гидросфере и мантии. Соотношение газов в этих сферах – атмосфера : литосфера и гидросфера : верхняя мантия – 1 : 2 : 80.

Под влиянием физико-химических и биологических факторов со времени зарождения Земли происходило медленное изменение химического состава атмо-

сферы. А. П. Виноградов [41] выделил три основных этапа в развитии атмосферы: древний с обилием паров воды, переходный с господством азота, современный кислородно-азотный.

По устойчивости химического состава в атмосфере выделяют две зоны: нижняя однородная (гомосфера) и верхняя неоднородная (гетеросфера). Граница между ними находится приблизительно на высоте 100 км. В гетеросфере состав воздуха изменяется под влиянием ионизации атомов, диссоциации молекул при воздействии ионизирующего излучения Солнца.

К числу основных элементов, которые являются газообразными или могут давать газообразные соединения, относятся Н, О, N, С, F, S, Р, Cl, В, а также He, Ar, Ne, Kr, Xe. Основная масса газообразных соединений сосредоточена в атмосфере. Газы, содержащиеся в водах, породах, почвах, живых организмах, по составу, количеству и соотношению отличаются от атмосферных газов.

На химический состав газов атмосферы влияет вулканическая деятельность, которая на первых стадиях развития Земли была наиболее активной. В условиях высоких температур и давлений, отличающихся от ландшафтных, с вулканическими извержениями в атмосферу выбрасываются следующие соединения: CO_2 , CO , H_2 , HCl , HF , SO_2 , H_2S , NH_3 , COS , CH_4 , N_2 , HCNS , SiF_4 , B(OH)_3 , инертные газы и пары других соединений. Глубинные газы Земли, выходя на поверхность, в большинстве случаев подвергаются трансформации и переходят в другие соединения. Преобладающий среди вулканических газов водяной пар конденсируется с образованием воды. Углекислый газ трансформируется в процессе фотосинтеза, растворения в воде и участвует в образовании известняков, доломитов. Парообразные соляная и фтористоводородная кислоты диссоциируют на ионы водорода, хлора, фтора. Метан окисляется с образованием углекислого газа и воды и т. д.

Газообразные компоненты атмосферы имеют различную продолжительность существования. Стойкими являются N, О, инертные газы, менее стойкими — CO_2 , O_3 , CH_4 ; быстро распадаются H_2O , NO_2 , NO , SO_2 , H_2S , CO , HCl , I_2 [42].

Активным источником поступления газообразных соединений в атмосферу в современный период является техногенная деятельность человека. Состав выделяемых газов и их количественное соотношение значительно отличаются от газов природного происхождения.

Почвенные газы заполняют свободные пустоты между частицами почвы. Источниками почвенного газа являются атмосфера, биохимические процессы в почвах, поступление газа по порам из глубинных недр. На глубине 20–30 см от поверхности состав почвенных газов близок к атмосферному при интенсивном газообмене, обусловленном конвекционными токами, действием ветра. Интенсивное дыхание корневой системы приводит к накоплению углекислого газа до 0,2–0,5 % и уменьшению количества кислорода до 16–20 %. В небольших количествах присутствуют метан и закись азота, что связано с наличием восстановительных процессов при господствующей окислительной обстановке. Газовую примесь в почвах создают монооксид углерода (CO) и летучие органические соединения (следы этана, пропана, этилена, пропилена) с концентрацией 10^{-5} – 10^{-7} %. Углеводороды при переходе в атмосферу окисляются до углекислого газа.

Газы, растворенные в воде, составляют $15\text{--}30\text{ см}^3/\text{дм}^3$. С увеличением глубины толщи вод концентрация газа понижается. В осадках морей и океанов образуются те же газы, что в почвах, болотах: CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2S и др. Источником газа в океанических водах бывают подводные вулканы. На больших глубинах с высоким давлением и низкой температурой образуются кристаллогидраты газов.

Классификацию природных газов с учетом морфологии, химического состава и истории предложил впервые В. И. Вернадский в 1934 г. В. В. Белоусов [43] различал газы биохимического, воздушного, химического и радиоактивного происхождения. В. А. Соколов [44] выделил газы по месту образования и химическому составу: атмосферные, почвенные, болотные, вулканические; осадочных, изверженных и метаморфических пород. Газы осадочных пород делятся на газы нефтяных, газовых, угольных, соленосных месторождений и рассеянные.

А. И. Перельман положил в основу геохимической классификации газов свойства и особенности их миграции. Все газы делятся на активные и пассивные. К активным относятся следующие:

1. Неорганические газы:

а) окислители (некоторые влияют на изменение pH) – O_2 , O_3 , NO_2 , NO , I_2 , H_2O_2 ;

б) восстановители (некоторые влияют на изменение pH) – N_2 , N_2O , CO , H_2S , H_2 , H_2Se , NH_3 , Hg ;

в) полярные газы (влияют на pH, некоторые влияют на Eh) – CO_2 , H_2O , HCl , HF , SO_2 , SO_3 .

2. Органические газы:

а) углеводороды и их производные – CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} и др.;

б) сложные летучие органические соединения, выделяемые живыми организмами.

К пассивным (инертным) газам относятся He, Ar, Ne, Kr, Xe.

В природных условиях происхождение отдельных компонентов газа может быть различным, поэтому все классификации являются условными.

14.2. ИСТОЧНИКИ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИМЕСЕЙ В АТМОСФЕРЕ

Примеси атмосферы, их распределение, перенос и отложение зависят от гидротермических условий, скорости и направления ветра, близости открытых водных масс и их состава. К примесям атмосферы относятся *парообразная и конденсированная вода, аэрозоли, аэроионы, аэропланктон, фитонциды, эфирные соединения*.

Общая масса *паров воды* в земной атмосфере принимается постоянной и составляет $1,4 \cdot 10^{16}$ кг (0,27 % общей массы атмосферы) – это стотысячная доля от ее массы в океане.

За год из атмосферы выпадает $5,2 \cdot 10^{17}$ кг H_2O . Примерно такое же количество возвращается в атмосферу при испарении в течение года. Общая годовая масса осадков примерно в 40 раз больше воды в атмосфере, т. е. в течение года происходит смена влаги в атмосфере 40 раз или примерно каждые 9 сут. Над сушей выпа-

дает 21 % атмосферных осадков, над океаном — 79 %. В среднем по всей площади земного шара за год выпадает около 1000 кг/м² осадков. Атмосферные осадки удерживают около 46 мг/дм³ солей.

В атмосфере значительный удельный вес занимают *аэрозоли*, которые рассматриваются как диспергированное вещество. Они образуются в результате механического попадания в атмосферу земной и космической пыли, брызг воды, различных веществ в парообразном состоянии при извержении вулканов, дыма во время лесных пожаров, а также под влиянием химических и фотохимических реакций и хозяйственной деятельности человека.

По размерам твердых частиц аэрозоли подразделяются на три группы: *грубая пыль* (диаметр более 10 мкм), *мелкая пыль* (1–10), *дым* (менее 1 мкм); жидкие частицы аэрозолей делятся на *брызги* (1–10) и *туман* (диаметр менее 1 мкм). Частицы размером до 0,1 мкм находятся в непрерывном движении, от 0,1 до 10 мкм — оседают с постоянной скоростью, частицы более 10 мкм падают с возрастающей скоростью.

Из почвы поступает 50–80 % всех аэрозольных частиц атмосферы, доля органических веществ в них не более 10 %. За счет воды морей и океанов образуется 10–20 % аэрозолей. Метеорная и космическая пыль составляет около 10 %. В результате хозяйственной деятельности человека в атмосферу поступает 5–10 % аэрозолей. Общее количество аэрозольного вещества, попадающего в атмосферу, составляет 10⁹–10¹⁰ т/год [45].

Аэроионы — физические носители атмосферного положительного (O^+ , O_2^+ , N^+ , N_2^+) и отрицательного (O^- , O_2^- , O_3^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^-) электричества. Они ионизируются в верхних слоях атмосферы под воздействием элементарных частиц и радиации. В нижних слоях основными ионизаторами являются космические лучи, грозовые разряды, радиоактивные элементы, фитонциды. У поверхности Земли возникают 1,5–1,9 пары ионов в секунду, на высоте 15 км — в 150 раз больше. Образующийся ион представляет собой молекулу или часть молекулы и имеет обычно один элементарный заряд. Такие ионы называют нормальными или легкими. Время существования легкого иона — до 20 мин. Вокруг него возникает комплекс из нейтральных молекул. В зависимости от их количества этот ион может быть как легким (n до 10), так и промежуточным, или средним (n более 10). При присоединении легких и средних аэроионов к нейтральным аэрозольным частицам образуются тяжелые аэроионы. Они более устойчивы и живут около одного часа.

Легкие аэроионы с отрицательным зарядом, по утверждениям исследователей, положительно влияют при терапии бронхиальной астмы и гипертонии как болеутоляющее и защитное средство, а также регуляторный стимул при усталости. Было доказано, что биологическая активность их связана с радикальной природой супероксидного анион-радикала кислорода (O_2^-) и образующейся при его дисмутации перекисью водорода (H_2O_2). Лечебное действие O_2^- и H_2O_2 позволило разработать способы борьбы с болью и при лечении болезни Паркинсона, синдрома Дауна, рассеянного склероза и детского церебрального паралича.

В воздухе над лесом в 1 см³ содержится 2000–2500 легких аэроионов, в закрытых помещениях — 25–100, в атмосфере над океаном легких отрицательных ионов — 500–1785, положительных — 600–900. Тяжелые аэроионы отрицательно вли-

яют на трудоспособность человека. Их много в непроветриваемых помещениях, загрязненном воздухе, в узких горных ущельях и котловинах [46].

Биологические объекты, которые находятся в атмосфере во взвешенном состоянии и переносятся потоками воздуха, относятся к *аэропланктону*. Размеры таких биологических объектов составляют 0,01–100 мкм. В состав аэропланктона входят бактерии, вирусы, споры плесневых грибов, дрожжевые грибы, актиномицеты, цисты простейших, водоросли, споры растений. С высотой численность жизнеспособных организмов снижается. Наиболее высока концентрация аэропланктона летом, низка – зимой и ранней весной. В воздухе г. Минска были обнаружены бактерии, которые относятся к 86 видам.

В переносе химических элементов участвуют птицы, насекомые. Стая саранчи в количестве 43 млн особей переносит 2,2 тыс. кг воды, 1,3 тыс. кг органического вещества, 46,4 кг минеральных веществ (4,6 кг Р, 2,8 – Mg, 1,2 – Na, 1,2 – Ca, 0,5 кг Si).

Фитонциды и *эфирные масла* относятся к летучим органическим соединениям. Химическая природа фитонцидов находится в стадии изучения. Фитонциды герани, хвойного леса успокаивают нервную систему человека, продлевают время сна. Один гектар можжевельного леса за сутки может выделить до 30 кг фитонцидов, хвойного леса – 5 кг, лиственного – 2 кг. Некоторые эфирные масла обладают фитонцидными свойствами. Эфиромасличные растения выделяют в атмосферу ежегодно 175 млн т эфирных масел.

В атмосфере постоянно содержится до 4 % *водяных паров*, которые при конденсации преобразуются в жидкую или твердую воду (лед, снег). Атмосферные осадки являются активными переносчиками химических элементов в составе различных примесей.

14.3. ГЕОГРАФИЯ ПЕРЕНОСА И ОТЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Общая циркуляция атмосферы способствует переносу химических элементов на сотни и тысячи километров. В данном случае понятие зональности отсутствует, но следует различать закономерности переноса и отложения различных соединений в соответствии с господствующим направлением движения воздушных масс для той или иной территории, а также суточным, сезонным, годовым и многолетним режимом скорости, направления ветра и степенью увлажнения. Следует различать перенос химических элементов с твердыми и жидкими аэрозольными частицами.

Перенос и отложение элементов в виде пыли характерны для ландшафтов с аридным климатом. Например, в районе Центрального Копетдага за 10 мин пыльной бури может выпасть до 10 т/км² пыли.

Более значительны по масштабам перенос и отложение химических элементов с атмосферными осадками. На поверхность Земли, включая Мировой океан, с атмосферными осадками выпадает в год до 12 т/км² растворенных веществ, что со-

ставляет половину соединений, выносимых реками в океан за это время. На территории бывшего СССР отмечено за год выпадение с осадками 285 млн т солей [47].

Выявлены следующие закономерности распределения атмосферных осадков. Наиболее часто осадки выпадают над океаном. Над континентами степень минерализации осадков определяется климатическим фактором — максимальная минерализация характерна для ландшафтов пустынь. Техногенные процессы усиливают минерализацию осадков над крупными промышленными центрами и изменяют свойства атмосферной воды. Однако не всегда по количеству осадков можно определить содержание поступающих с ними солей. Во влажных тропических лесах, где в воздухе мало пыли, атмосферные осадки имеют меньшую минерализацию, осадки таежной зоны — более высокую. Вместе с тем суммарное количество солей, поступающих с атмосферными осадками, во влажных тропиках будет выше, чем в тайге, так как количество выпадающих осадков в 2–3 раза больше.

Внутри континента, в соответствии с природными зонами, выпадение солей зависит от количества осадков, влажности воздуха, запыленности атмосферы. В сухих степях и полупустынях, где выпадает около 150 мм осадков в год при низкой относительной влажности воздуха, поступление солей составляет 26,4 т/км². В тайге осадков больше (до 700 мм в год), но в почву поступает всего лишь до 10 т/км² солей.

В каждой ландшафтной зоне минерализация атмосферных осадков зависит от времени года: зимой, весной и во влажный летний период она ниже, чем в сухой период.

Передвижение воздушной массы, сформировавшейся над океаном, в глубь континента по мере выпадения осадков приводит к постепенному обеднению ее химическими элементами. С осадками на морских побережьях выпадает 47 мг/дм³ солей, а в пределах континента на расстоянии 150–200 км от побережья количество выпадающих солей снижается до 28 мг/дм³. Химический состав осадков представлен макро- и микроэлементами.

Наблюдается определенная зависимость химических элементов от места происхождения осадков. Различают «морские» (Cl^- , Na^+), «континентальные» (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ионы и «техногенные» соединения (оксиды серы, азота, углерода и др.). Количество химических элементов над Антарктидой ниже, чем над освоенными регионами материков.

Для оценки атмосферной миграции М. А. Глазовская [48] рекомендует следующие коэффициенты:

КА — коэффициент атмогеохимической активности (отношение количества элемента, поступающего с осадками за год, к их количеству, потребляемому растениями за год);

КИ — коэффициент гидрогеохимической активности (отношение количества элемента, выносимого ионным стоком за год, к его количеству, поступающему с атмосферными осадками).

Геохимическая деятельность газов. Кислород окисляет металлы с переменной валентностью и осаждает с возможным формированием месторождений.

Окисление сульфидных руд и переход их в сульфаты повышает миграцию и рассеивание металлов, создает агрессивную водную среду.

В реакциях с сероводородом металлы формируют нерастворимые сульфиды, их концентрацию.

Углекислый газ необходим для процесса фотосинтеза при создании органических соединений — энергетических ресурсов.

Азот атмосферы используется человеком для синтеза азотных удобрений.

Радиоактивный газ радон участвует в формировании общего радиоактивного фона в атмосфере.

Оксиды азота и серы в реакциях с парами воды образуют в атмосфере кислоты, которые подкисляют почвы и породы при их выпадении, ускоряя растворение пород и миграцию химических элементов.

Глава 15

ТЕХНОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Техногенная миграция — процесс концентрации, рассеяния и перемещения атомов под воздействием геохимической деятельности человека. Она протекает в ноосфере — той части ландшафта, где человек активно преобразует природу. По мнению В. И. Вернадского (1954), до появления человека организмы влияли на историю тех атомов, которые нужны были для их роста, питания, размножения, дыхания. Человек расширил этот круг, вовлекая в миграцию элементы, которые необходимы для создания техники и цивилизованных форм жизни.

С техногенной миграцией тесно связаны понятия «техногенез», «техногенный ландшафт».

Термин «техногенез» предложил А. Е. Ферсман в 1955 г. Это понятие охватывает совокупность химических и технических процессов, вызванных хозяйственной деятельностью человека. Геохимический аспект техногенеза проявляется в извлечении химических элементов из природной среды с их последующей перегруппировкой, в создании новых искусственных соединений, ускорении их круговорота.

Под влиянием хозяйственной деятельности человека природный ландшафт трансформируется в техногенный, именуемый в физической географии антропогенным ландшафтом. В научной литературе нет его общепринятого определения. Под *техногенным* ландшафтом понимают относительно однородный территориальный комплекс, сформированный на основе природного ландшафта, компоненты которого прямо или косвенно в разной степени трансформированы в результате производственно-хозяйственной и рекреационной деятельности человека.

В природе все процессы и явления взаимосвязаны. Всеобщая связь явлений ведет к тому, что каждое изменение в природе, вызванное человеком, влечет к пре-

образованию всей цепи сложной взаимозависимости, появлению положительных и нежелательных, отрицательных последствий как для самой природы, так и для человека. Поэтому техногенная миграция атомов должна быть управляемой и прогнозируемой в соответствии с законами природы.

15.1. ХИМИЯ ТЕХНОГЕННОЙ МИГРАЦИИ

Первобытный человек представлял собой всего лишь одно из звеньев трофической цепи консументов. С появлением земледелия уже при подсечно-огневой системе человек ускорял или нарушал естественные процессы (выжигал леса, выращивал монокультуры). В результате некоторые химические элементы вовлекались в искусственный круговорот, выбывали (отчуждались) из ландшафта. Плодосменная система земледелия способствовала более равномерному выносу из ландшафта всех химических элементов, что восполнялось также внесением органических и минеральных удобрений.

Добыча полезных ископаемых превратилась в глобальное явление, создала условия для образования некоторых химических соединений, не свойственных природе (пестициды, полимеры, разнообразные полезные и токсические органические и минеральные соединения). Если в XIII ст. человечество использовало 18 химических элементов, в XVIII — 29, в XIX — 47, в XX — 80 элементов, то в XXI ст. используются все известные химические элементы, часть из них созданы искусственным путем и неустойчивы. Постоянно совершенствуются технологические процессы промышленного производства, вредные отходы которого нуждаются в нейтрализации. Разрабатываются новые технологии по извлечению микроколичеств химических элементов из руд, использованию отходов в народном хозяйстве.

Синтез органических соединений. Один из результатов техногенеза — синтез органических соединений. Химия органического синтеза создает соединения двух типов:

- искусственные аналоги природных соединений;
- искусственные соединения, не свойственные природе.

К искусственным соединениям, свойственным природе, относятся каучук, спирты, волокна, красители и др. Часть из них представляют собой сильнодействующие яды. Познание физических и химических законов природы дало возможность синтезировать разнообразные полимеры, ядохимикаты и другие вещества, которые не имеют аналогов в природе.

Рост промышленности органического синтеза постоянно увеличивает опасность загрязнения ландшафта токсическими соединениями. Большая их часть разлагается с образованием менее ядовитых или нейтральных. Однако в природе известна и обратная трансформация. Например, фторзамещенные олефины при окислении образуют перекисные соединения, которые путем гидролиза преобразуются в токсические — фторфосген и фтористый водород.

В настоящее время известно около тысячи канцерогенных соединений, которые по химической структуре делятся на следующие классы: полициклические и гетероциклические ароматические углеводороды, ароматические амины, аминоазотсоединения, нитрозамины, гепатотоксические яды, производные металлов бериллия, хрома, свинца, никеля и др.

В практике сельского хозяйства широкое применение нашли **пестициды (биоциды)**. Они делятся на группы: *инсектициды, фунгициды, гербициды, дефолианты, десиканты*. Инсектициды используются как средство борьбы с вредными насекомыми. Группа фунгицидов более разнообразна по составу. Среди них выделяют неорганические и органические вещества и антибиотики, применяемые для борьбы с возбудителями болезней растений. Гербициды по характеру их воздействия на растения бывают избирательные (селективные) — поражают только сорные растения — и сплошные (общеистребительные, используемые в качестве биологического оружия), повреждающие всю растительность. Дефолианты применяют для удаления листьев и ускорения созревания растений. Десиканты подсушивают растения на корню для улучшения качества механизированной уборки.

Пестициды более ранних лет производства могли сохранять структуру от месяца до двух и более лет. В настоящее время выпускают пестициды, которые разлагаются в течение 20—30 дней. Попадая в пищевую цепь, пестициды частично обезвреживаются путем микробиологического и фотохимического разложения в почве, а также в результате окисления и распада в живых организмах. У человека они могут вызвать органические заболевания (рак).

Особую группу органических соединений создают вещества, используемые в качестве пищевых добавок. К ним относятся антимикробные вещества, антиокислители, стабилизаторы, эмульгаторы, консерванты, пищевые красители, подсластители, антибиотики. Они допущены к использованию в пищевой промышленности, но многие из них, как показывают эксперименты с животными, проявляют мутагенные и другие вредные свойства на организм человека.

Устойчивость и медленный износ изделий из полимерных материалов не позволяют пока дать ответ на вопрос о взаимодействии полимеров с пищевыми продуктами. Имеется лишь некоторая информация о вреде для здоровья искусственных материалов, используемых для изготовления одежды, обуви, пищевой тары, строительных материалов. Например, пластмассовые бутылки обогащают организм бифенолом А, который по строению похож на женский половой гормон эстроген. Избыток эстрогена приводит к развитию рака простаты и молочной железы, ускорению полового созревания, ухудшению качества спермы. Токсические свойства могут придавать некоторые пластификаторы, хлорированные нафталины, дефинилы. Из полимеров эти соединения постепенно выделяются и попадают в атмосферу или жидкости. Поэтому рациональный выбор добавок при синтезе стабилизаторов, катализаторов, пластификаторов — важная гигиеническая задача.

Химия органического синтеза создает большое разнообразие лекарственных препаратов. Они могут вызывать аллергию, обезвоживание организма, распад микробных тел, побочное вредное влияние на различные органы и системы организма.

Таким образом, синтез органических веществ, являясь составной частью научно-технического прогресса, выступает важным геохимическим фактором, ускоряющим развитие техногенной миграции во всех компонентах ландшафта. Лишь всесторонний мониторинг техногенной миграции и разработка способов геохимической оптимизации ландшафтов позволят создать благоприятные условия для жизни всех видов живых организмов.

Техногенная миграция и атмосфера. Живые организмы постоянно соприкасаются с атмосферой — одной из жизненно важных сред. В ней наблюдается активный приток и перенос техногенных газов и соединений. Ведущие газы техногенного происхождения — CO_2 , CO , SO_2 , NO , NO_2 , Cl , углеводороды, минеральные компоненты летучей золы, сложные органические соединения. Очагами загрязнения атмосферы являются продукты жизнедеятельности населения городов, промышленные и горнодобывающие предприятия, автотранспорт, в меньшей степени животноводческие фермы. Концентрация загрязняющих атмосферу газов и соединений неодинакова во времени и пространстве. Она зависит от совершенства технологических процессов, концентрации промышленных предприятий и погодных условий.

Масштаб выделения продуктов техногенеза в атмосферу для земного шара определяется миллиардами тонн. Лидером загрязнения атмосферы является транспорт (автомобильный, авиационный и в меньшей степени железнодорожный) — до 300 млн т в год. Однако общая масса искусственного загрязнения по сравнению с массой и объемом тропосферы относительно мала. К тому же атмосфера способна к самоочищению путем рассеивания загрязнений при постоянном движении воздушных потоков, выпадения взвешенных веществ, осаждения пыли и сажи, а также различных соединений вместе с осадками. Например, содержание ртути в каменном угле в среднем составляет 0,1 г/т угля, в угольной саже дымоходов — 28 г/т, в саже донецких углей — 41 г/т. Химические и фотохимические процессы в атмосфере проводят окисление низших оксидов в высшие (CO в CO_2 , сернистого ангидрида в серную кислоту, которая нейтрализуется аммиаком или щелочами).

Для снижения загрязнения атмосферы промышленными выбросами на предприятиях используются механические, электрические и мокрые фильтры, строятся высокие дымоходы для рассеивания газообразных отходов в более высоких слоях атмосферы. Предприятия размещаются с учетом господствующего переноса воздушных масс.

Несмотря на самоочищение атмосферы, в воздухе постоянно присутствуют токсические вещества. Они способны вызвать хроническую интоксикацию: острые катаральные процессы в виде ринита, ларингита, фарингита, трахеита, бронхита. Происходит расстройство нервной системы, раздражение кожного покрова, слизистой оболочки глаз.

Для оценки степени загрязнения атмосферы техногенными мигрантами используют пороговые, или предельно допустимые, концентрации (ПДК) химических элементов и соединений. Если содержание элемента или соединения выше ПДК, то делается заключение о техногенном загрязнении атмосферы. К сожалению, в настоящее время нет единой величины ПДК для токсических элементов и соединений. Например, ПДК сернистого ангидрида в странах СНГ установлено 0,5 мг/м³, в Германии — 0,75 мг/м³, в США — 4,4 мг/м³.

Техногенная миграция и гидросфера. Деятельность человека непрерывно влияет на состав природных вод, темп этих изменений постоянно возрастает. Изменяются гидрогеологические процессы, режим подземных вод путем их извлечения на поверхность. По мере расширения промышленного производства отмечается

увеличение объема промышленного стока. Среди производственных выбросов опасными ингредиентами являются радиоактивные вещества и детергенты (синтетические вещества с высокой поверхностной активностью и бактериальным действием). Химические соединения сточных вод промышленных и коммунально-бытовых предприятий изменяют физические и органолептические свойства речных вод, которые иногда становятся токсичными. Например, отходы только животноводства составляют более 1 млрд т/год. В результате этого концентрация нитратов в водах отдельных регионов достигает 100–200 мг/л при допустимой норме 45 мг/л.

Индикатором загрязнения могут быть постоянные отложения льда. Ежегодно на своей поверхности он фиксирует выпадающие химические элементы из атмосферы.

Водоемы очищаются от загрязнений естественным (самоочищение) и искусственным путем.

Самоочищение зависит от гидрогеологических условий: проточности, скорости течения, химического состава, реакции воды, температуры и др. В основе самоочищения лежит осаждение взвеси, понижение концентрации токсических веществ, окисление органических и неорганических соединений, биохимический распад веществ. Самоочищению не подвергаются радиоактивные стоки.

Распространены следующие методы искусственной очистки промышленных стоков: механический (отстаивание), механико-химический (коагуляция, нейтрализация, отстаивание), физико-химический (электростатический, ионный обмен, сорбция), биологический (биохимическое очищение микроорганизмами). Практически полная очистка вод может быть достигнута при биологической обработке. Предельно допустимые нормы химических элементов и их соединений в воде санитарно-бытового и рыбохозяйственного назначения периодически пересматриваются и публикуются. В питьевой воде допускаются следующие нормативы качества: цветность не более 40° по специальной шкале, запах и привкус не более 3 баллов, общая жесткость до 10 мг-экв./л, содержание хлоридов до 350 мг/л, фтора — до 1,5, нитратов (по азоту) — до 10, нитритов — до 0,002, аммиака — до 0,1 мг/л, общая минерализация — до 1 г/л, окисляемость — до 4 мг/л O₂, микробное число — до 400 в 1 мл.

Техногенез и педосфера. Техногенная миграция химических элементов в почве осуществляется под влиянием как целенаправленной, так и случайной деятельности человека. В почву планомерно вносятся минеральные удобрения, биоциды, структурообразователи. Основные компоненты минеральных удобрений — азот, фосфор, калий. Поступление избытка нитратного азота через продукты питания и питьевую воду в организм человека вызывает метгемоглобинемию у детей грудного возраста. Избыток фосфорных удобрений приводит к повышенной концентрации в почве, а значит, и в продуктах питания фтора, что вызывает нарушение фосфорно-кальциевого обмена, заболевания печени и почек, флюороз зубов. Калий мигрирует в почве медленно и не оказывает на нее вредного воздействия. Однако большие дозы калийных удобрений привносят в почву радионуклид ⁴⁰K и хлор, которые приводят к ухудшению качества растениеводческой продукции.

В индустриально развитых странах уровень применения биоцидов продолжает нарастать. Среднее расчетное содержание пестицидов в почвах земного шара составляет 0,3 кг/га. В Японии уровень применения биоцидов превышает 11 кг/га, в Германии — более 3 кг/га. Биоциды мигрируют в контактную среду (вода, воздух, растение), по пищевой цепи поступают в организм человека. Поэтому перед разработчиками биоцидов ставится задача создавать препараты, разлагающиеся быстро, в течение одного месяца, чтобы к уборке урожая нейтрализовать их в растениях.

Загрязнение почвы происходит случайно поступающими хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами, твердыми отходами, аэрозолями, газами и т. д. В процессе выщелачивания из твердых отходов в почву поступает ряд токсических веществ — металлов (Pb, Hg, Ni, Zn и др.) и органических соединений (сероуглерод, кислоты, разнообразные хлорорганические соединения и т. д.). По данным Л. О. Карпачевского и др. (2009), варьирование металлов для Москвы весьма высоко. Содержание хрома колеблется от 23 до 2535 мг/кг, цинка — 4—1423, свинца — 3—673, меди — 3—368, никеля — 3—119, марганца — 88—1840, мышьяка — 3—50, циркония — 26—559 мг/кг. С промышленными аэрозолями и газами в почву поступают вещества, обладающие канцерогенными свойствами: бенз(а)пирен, диоксин и др. Поэтому выращивание сельскохозяйственных культур вблизи промышленных предприятий и автомагистралей приводит к накоплению в растениях токсических элементов и соединений, в пределах таких объектов необходима организация мониторинга.

Самоочищение почвы от вредных веществ происходит значительно медленнее, чем атмосферы и вод. Оно осуществляется путем сорбции, испарения, вымывания, фотоллиза, гидролиза, окисления, участия микроорганизмов в разложении соединений в зависимости от почвенно-климатических условий (гранулометрический состав почвы, влажность, сложение, температура). Санитарно-эпидемиологическая оценка почвы дается по результатам контроля за жизнедеятельностью бактерий. В загрязненных почвах отмечается низкое содержание бактерий.

Техногенез и живые организмы. В живые организмы тяжелые металлы, радионуклиды и различные соединения техногенной природы поступают из почвы, с питьевой водой и воздушным путем. Живые организмы являются индикаторами, позволяющими судить о предельных концентрациях химических элементов в компонентах ландшафта. Диагностика проводится путем измерения биометрических, морфометрических и фенологических показателей. Положительные результаты дает визуальная и химическая диагностика. При избытке или недостатке питательных элементов и при избытке тяжелых металлов происходит изменение морфо-физиологических показателей (отклонение от стандарта в большую или меньшую сторону, изменение окраски и др.).

При поступлении в организм растений или животных химические соединения трансформируются в полезные, нейтральные или токсичные. Токсичные химические элементы могут изоморфно замещать полезные и приводить к развитию различных заболеваний, часть из них выводится из организма, а многие тяжелые металлы накапливаются в течение жизненного цикла и могут провоцировать онкологические заболевания. Живые организмы медленно самоочищаются от токсических элементов и соединений.

Изучение и сравнение химического состава растений, животных и человека в различных природных условиях дали возможность выделить районы с избытком или недостатком химических элементов, где это привело к развитию заболеваний, вызванных геохимическим фактором. Биологические реакции организмов на изменение геохимических факторов могут проявляться в следующих формах: толерантность (приспособляемость); образование новых рас, видов, подвидов; эндемические заболевания; уродства и гибель организмов. В экстремальных геохимических условиях возможны мутации организмов, возникновение новых популяций с новыми биохимическими и морфологическими признаками.

15.2. ТЕХНОГЕННЫЕ АНОМАЛИИ И БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЭНДЕМИИ

Техногенная, как и природная, миграция химических элементов протекает неодинаково в различных физико-географических условиях. В одних регионах химические элементы постепенно выносятся, в других — накапливаются. Формируются техногенные, природные или природно-техногенные геохимические аномалии.

Выделяют три типа техногенных аномалий:

- полезные — известкование, гипсование, иодирование и др.;
- вредные — концентрация пестицидов и тяжелых металлов;
- нейтральные — концентрация металлов в машинах, приборах.

На основании расчета количественного содержания химических элементов, ежегодно вовлекаемых в основные глобальные природные и техногенные потоки биосферы, были сделаны следующие выводы:

- из недр Земли ежегодно извлекается больше элементов, чем выносятся за год с речным стоком или потребляет вся растительность суши;
- при сжигании только угля ежегодно освобождается больше элементов, чем выносятся с речным стоком;
- интенсивность техногенеза уже сейчас значительно превзошла интенсивность основных природных геохимических процессов.

Техногенная концентрация химических элементов постепенно приводит к рассеиванию их в окружающей среде, местами к концентрации. Они вовлекаются в биологический круговорот, изменяют его средние показатели, накладываются на фон или естественные геохимические аномалии и создают новые техногенные аномалии. В настоящее время известны техногенные аномалии, вызванные избыточной концентрацией Hg, Pb, Cd и других токсических элементов.

Источником избытка ртути в воздухе могут быть предприятия химической, цементной, топливной, приборостроительной промышленности, цветной металлургии, разбитые термометры, используемые в бытовых целях. Избыток ртути в организме человека вызывает нервно-психические расстройства (болезнь Минамата).

Избыток свинца в ландшафте обусловлен сжиганием горючего в двигателях транспортных средств, на некоторых промышленных предприятиях, использующих свинец в технологических целях, в бытовых отходах. Признаки свинцово-

го отравления (анемия, головная и мышечная боли) появляются при содержании свинца в крови $0,8 \text{ мг/дм}^3$. Избыток свинца в растении приводит к почернению, свертыванию и опадению листьев.

При избытке кадмия кости становятся хрупкими и ломкими, повышается кровяное давление, усиливаются симптомы органических заболеваний (болезнь итай-итай, что в переводе с японского означает «больно»). Концентрация кадмия в почве происходит при внесении в нее суперфосфатных удобрений, фунгицидов, при сжигании пластмассы. При выкуривании одной сигареты в организм попадает 1–2 мкг кадмия, из них 25 % концентрируется в организме.

Под влиянием техногенных процессов в компонентах ландшафта накапливается ряд токсических элементов, что приводит к сложным *биогеохимическим эндемиям* со специфическими заболеваниями. Они обычно связаны с определенной территорией, называемой *биогеохимической провинцией*.

В отличие от естественных биогеохимических эндемий, которые могут быть вызваны избытком или недостатком физиологически значимых элементов, техногенные эндемии являются следствием только избыточной концентрации химических элементов.

В настоящее время известны природные биогеохимические эндемии, вызванные избытком бора, стронция, фтора, селена, недостатком кобальта, фтора, иода, селена. Например, в Читинской области в долине р. Уров породы, воды и растения содержат избыток стронция, который в организме замещает кальций и приводит к размягчению и искривлению позвоночника. В уловской биогеохимической провинции в организм человека поступает в сутки 454 мг кальция и 3,3 мг стронция при норме 654 мг и 1,5 мг соответственно. В ландшафтах Беларуси, особенно Полесья, дефицитными в рационе питания являются F, I, Se, Co, избыточно поступление с водой Fe.

На формирование биогеохимических эндемий накладывает свой отпечаток техногенез (вырубка лесов, осушение почв, искусственное орошение, внесение удобрений и пестицидов, добыча полезных ископаемых, загрязнение отходами промышленности и быта). В Беларуси в некоторых районах Полесья выделены биогеохимические эндемии с избытком в компонентах ландшафта радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr .

Влияние техногенеза на природные ландшафты привело к созданию ряда новых понятий. Среди них внимание исследователей привлекает понятие *техно-биогеомы* [48] – прогнозные группы природных систем. Каждая из выделяемых технобиогеом характеризуется близкой по уровню геохимической устойчивости ландшафтной системой, способностью к саморегуляции геохимических процессов и очищению от продуктов техногенеза, а при нарушении системы – к созданию сходных типов техногенных аномалий. Общую обстановку в технобиогеоме определяют щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия в природных водах и почвах, а также атмосферные осадки, испаряемость, сток, интенсивность выноса газообразных продуктов техногенеза ветром. В зависимости от сочетания и активности главных процессов выделяются типы технобиогеом, обладающих сходством по совокупности рассмотренных главных реакций, опре-

деляющих геохимическую обстановку. Такого рода типологические единицы могут рассматриваться как объекты ландшафтно-геохимического прогнозирования по отношению к весьма разнообразным формам техногенеза.

Таким образом, природная система сохраняет свою устойчивость до определенного уровня техногенного давления на ландшафт. Дальнейшее сохранение природной среды зависит от научно обоснованного регулирования и природных, и техногенных процессов.

15.3. КУЛЬТУРНЫЕ ЛАНДШАФТЫ

Целью преобразования природы является создание культурных ландшафтов. В научной литературе существует множество определений культурного ландшафта (Ф. Ягер, Ф. Н. Мильков, А. Г. Исаченко, и др.). Большинство авторов к культурному ландшафту относят участки территории, на которых под воздействием человека произошли целенаправленные, качественно новые изменения по сравнению с их естественным состоянием. По А. И. Перельману, оптимальному культурному ландшафту присущи положительные геохимические особенности природного ландшафта в сочетании с оптимальными геохимическими условиями, созданными человеком. Такое сочетание должно отвечать благоприятным условиям жизни и отдыха человека, удовлетворять его эстетические запросы.

С геохимических позиций культурные ландшафты можно подразделить на виды, которые отличаются по особенностям миграции, концентрации и рассеяния химических элементов: селитебные, сельскохозяйственные (агроландшафты, агроценозы), искусственные.

К *селитебным* ландшафтам относятся города и сельские населенные пункты с комплексом жилых и производственных зданий и зон отдыха. Для них характерна концентрация нейтральных, полезных и вредных химических элементов. Создание оптимальных геохимических условий ведется в направлении утилизации промышленных и бытовых отходов, создания системы очистных сооружений, увеличения зоны зеленых насаждений, совершенствования технологических процессов с созданием безотходного производства.

К *сельскохозяйственным* ландшафтам, или *агроландшафтам*, относятся пашни, огороды, сады, луга, улучшенные пастбища. Степень их окультуренности неодинакова. Поддержание оптимальных условий для развития растений в ландшафте включает: внесение органических и минеральных удобрений, пестицидов, извести или доломитовой муки, гипсование, осушение или орошение почв, создание комковатой структуры гумусового горизонта почв. Окультуренные почвы нуждаются в постоянной поддержке оптимальных параметров.

Искусственные ландшафты представлены дорожными магистралями, водохранилищами, плотинами, насыпными почвами. Их необходимо постоянно поддерживать в надлежащем состоянии, так как природная миграция химических элементов приводит к их преобразованию: цветению и зарастанию искусственных водоемов, разрушению плотины агрессивной водой и т. д.

15.4. ОЦЕНКА ТЕХНОГЕННОЙ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В техногенном ландшафте вещества иногда находятся в несвойственном природе состоянии или приобретают новые качества, вследствие чего для характеристики миграции химических элементов возникает необходимость использовать новые оценочные коэффициенты и показатели. Для этой цели используются коэффициенты технофильности, биофильности и деструкционной активности элемента.

Оценка техногенеза в геохимии. Для оценки техногенеза используются различные расчетные коэффициенты. Важнейшие из них следующие:

$$\text{Технофильность (Т)} = Д (\text{добыча ежегод.}) / К (\text{кларк х.э.})$$

Пример. Железа добывается $3 \cdot 10^8$ т, а Mn в 50 раз меньше, но их технофильность одинакова. Лидер технофильных элементов — С.

Деструкционная активность элемента (D_x):

$$D_x = T_x (\text{технофильность}) / B_x (\text{биофильность}) \text{ элемента.}$$

Деструкционная активность :

- катастрофическая у ртути ($n \cdot 10^{16}$);
- весьма высокая у Pb, Se, As, Cd — $10^{14} - 10^{15}$,
- сильная у Cu, Mo, Cr, Ni — $n \cdot 10^{12} - 10^{13}$.

Биофильность (B_x) — содержание элемента в золе растения (A_x), деленное на содержание элемента в литосфере (L_x):

$$B_x = A_x / L_x.$$

Чем больше технофильность элемента и меньше биофильность, тем более токсичен элемент для живых организмов.

Другие оценочные критерии: кларк, ПДК (предельно допустимая концентрация), ПДЭН (предельно допустимая экологическая нагрузка).

Радиоактивные элементы совместно с космическим излучением создают естественный источник излучения. В расчете на одного человека в мире эффективная доза его составляет 2,4 мЗв (типичный диапазон колебаний 1–10), из них на долю космического излучения приходится 0,4, земного γ -излучения — 0,5, внутреннего облучения, в основном при вдыхании радона, — 1,2, поступления с пищей — 0,3 мЗв.

Все элементы с высокой деструкционной активностью относятся к токсичным, хотя и присутствуют в живых организмах в небольшом количестве. Деструкционная активность изменяется со временем в зависимости от изменения добычи и использования элементов. Иногда элементы с малой деструкционной активностью представляют опасность в регионах, где поступление их в природную среду намного превышает средний глобальный уровень, например сера.

Для определения устойчивости почв к химическому загрязнению М. А. Глазовская предлагает использовать модуль техногенного давления, который измеряется количеством данного элемента, поступающего в единицу времени на единицу площади.

Учитывая миграцию и концентрацию химических элементов в среде обитания, а также их поступление в организм человека, можно сформулировать *экологический портрет человека как части природы* следующим образом: *это совокупность генетически обусловленных свойств и наследственных морфофункциональных признаков, характеризующих специфическую адаптацию организма к конкретному набору факторов среды обитания.*

Глава 16

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЗЕМЛЕ

Земля как планета представляет собой сложную систему, в которой с момента ее рождения постоянно протекает химическая жизнь, регулирующая миграцию или покой атомов химических элементов с участием энергии космических лучей, солнца, радиоактивного распада и накопленной от этих источников внутренней энергии для установления равновесия. Однако полное равновесие может наступить лишь при условии прекращения поступления энергии извне и наличии постоянных условий и факторов жизни.

На протяжении геологической жизни Земли факторы и условия постоянно изменялись. Например, климатические условия на территории Беларуси в прошлом изменялись от суровых арктических до влажных или сухих тропических, участки моря и аккумуляции химических элементов сменялись участками суши и их выноса.

В современных условиях, в силу наклона земной оси к плоскости своего движения, ее шарообразности, неравномерного нагрева и увлажнения, на разных земных широтах встречается вся гамма природных зон со своими специфическими условиями и факторами влияния на породы, миграцию химических элементов и живые организмы. Отсюда следует выделение не только природных, но и *геохимических зон* со спецификой типа химизма пород коры выветривания, почв, вод и растений (табл. 26). Наиболее динамична на Земле атмосфера, поэтому в ней нельзя выделить стабильных геохимических зон.

В *арктических зонах* вокруг северного и южного полюсов господствуют материковые и океанические льды. Кроме Н и О во льдах присутствуют привнесенные из атмосферы химические элементы, частички материковой пыли. Их содержание ничтожно, и они не определяют тип химизма (ведущие элементы) в арктической зоне. Можно утверждать, что ледниковая кора выветривания — кислородно-водородная при отсутствии почв и наличии следов глинистых минералов. Воды — ультрапресные со следами ионов морских (Na^+ , Cl^-) и континентальных (HCO_3^- ,

**Закономерности геохимической зональности на Земле
(преобладающие химические элементы, ионы и соединения)**

Природная зона	Породы, почвы		Воды			Растительность			
	тип химизма	преобладающие глинистые минералы	минерализация вод	химический состав вод	класс водной миграции	фитомасса, ц/га	зольность, %	химический состав растений	интенсивность биомассы
Тундра	Si-Al	Гидрослюда	Ультрапресные	HCO ₃	H-Fe	150-300	3	N	20-50
Тайга и Беларусь	Si-Al	Гидрослюда	Пресные	HCO ₃ -Ca	H	2000	2,5	Ca-N	6-10
Широколиственный лес	Si-Al	Гидрослюда	Пресные	HCO ₃ -Ca	H-Ca	3000	3	N-Ca	4
Влажный субтропический лес	Fe-Al	Каолинит	Ультрапресные	HCO ₃ -Si	H	4000	1,5	N-Ca	0,2
Тропический и экваториальный леса	Fe-Al	Каолинит	Ультрапресные	HCO ₃ -Si	H	> 5000	1-1,5	N-Si	0,1
Луговые степи	Si-Al-Ca	Монтмориллонит	Пресные	HCO ₃ -Ca	Ca	250	5	N-Si	1,5
Типичные саванны	Fe-Al-Ca	Каолинит	Пресные	HCO ₃ -Ca	Ca	до 700	6	N-Si	1,0
Пустыни	Si-Al-Na	Гидрослюда	Слабосолевые	Cl-SO ₄	Ca-Na	1-500	9	Ca-Si	0,1

Ca^{2+} , Mg^{2+}) вод. Класс водной миграции определяют диссоциированные ионы молекул воды H^+ , OH^- с нейтральной реакцией среды. Фитомасса отсутствует, имеются следы микробиомассы в лужицах при оттаивании льда на его периферии. Круговорот химических элементов консервативный.

Тундровая зона. Распространена преимущественно в северном полушарии. В ней условия для развития геохимических процессов и миграции химических элементов более благоприятны, чем в арктической зоне. Однако длительный период с отрицательными температурами и короткий с невысокими положительными температурами, несмотря на отсутствие ночного времени летом, создают условия высокой влажности при малом выпадении осадков. Здесь действует дополнительный природный фактор — вечная мерзлота на небольшой глубине, что приводит к заболачиванию территории (за исключением склонов в горных районах) и поверхностной миграции химических элементов.

Физическое выветривание преобладает над химическим. Гидролиз, метасоматоз, химическая денудация и окисление выражены слабо. Химические элементы с переменной валентностью имеют низшую степень окисления (Fe^{2+}), что способствует их миграции и выносу в океан и местные водоемы.

Кора выветривания — грубообломочная, сиалитная ($\text{Si}-\text{Al}$), первичные минералы трансформируются преимущественно в гидрослюда. На ней формируются кислые тундрово-глеевые и торфяно-болотные почвы верхового типа, так как отмершая органика образует торф из-за низкого количества микроорганизмов. Преобладает растворимый фульватный гумус, водород которого вместе с железом является типоморфным элементом и образует кислый глеевый класс ($\text{H}^+-\text{Fe}^{2+}$) водной миграции. Поверхностные воды ультрапресные и гидрокарбонатные (HCO_3) по химическому составу. Дефицит химических элементов для растений создает неблагоприятные гидротермические условия и слабовыраженные геохимические процессы, которые очень медленно освобождают химические элементы из различных соединений.

Мохово-кустарниковая и кустарниковая растительность имеет малую фитомассу (150–300 ц/га) и низкую зольность (3,0 %). В химическом составе растений ведущее положение занимает азот (N). Накопление отмершего органического вещества преобладает над его минерализацией, поэтому накапливается грубый гумус и торф, интенсивность биологического круговорота 20–50 (сильно заторможенный).

Лесные природные зоны. *Хвойные леса бореального пояса*, как и тундра, широко распространены в северном полушарии, включая Беларусь. В южных широтах длиннее вегетационный период, выше летние температуры, выпадающие осадки преобладают над испарением, тем самым создается промывной водный режим и активный латеральный и радиальный вынос химических элементов за пределы ландшафта. Формируется дефицит щелочных и щелочноземельных металлов для растений. В почвах и коре выветривания накапливаются Si, Al, поэтому кора выветривания сиалитная ($\text{Si}-\text{Al}$), а гидролиз в умеренном климате преобразует первичные минералы во вторичные (глинистые), в составе которых преобладают гидрослюда.

В почвах господствует подзолистый процесс, обилие фульвокислот формирует кислую реакцию почв в подзолистых и дерново-подзолистых почвах, значительные территории представлены заболоченными и болотными почвами в суперактивных ландшафтах.

В лесной природной зоне формируются пресные воды, так как более активно протекают геохимические процессы, минералы умеренно гидролизуются и освобождают элементы для миграции. По химическому составу воды гидрокарбонатно-кальциевые ($\text{HCO}_3\text{—Ca}$). В водах типоморфным элементом и геохимическим диктатором является водород, что создает кислый класс (H^+) водной миграции.

Тайга простирается на тысячи километров в меридиональном направлении, поэтому фитомасса колеблется в значительных пределах: в северной тайге — 1000 ц/га, в южной — 3000 ц/га, для Беларуси — 2000 ц/га. Здесь произрастают преимущественно хвойные породы деревьев, умеренно аккумулирующие химические элементы, поэтому зольность ниже средней — 2,0–2,5 %. В золе древесных растений ведущими элементами являются азот и кальций, которые определяют Ca–N тип их химизма. Растительные остатки медленно минерализуются на протяжении 6–10 лет, что определяет соответствующую медленную интенсивность биологического круговорота элементов.

Широколиственные леса простираются в северном полушарии Евразии южнее таежных лесов, в Северной Америке имеют меридиональное направление вдоль восточного побережья материка. По сравнению с тайгой природные условия благоприятнее для активизации геохимических процессов при более продолжительном вегетационном периоде и достаточном количестве осадков и тепла.

Выражен промывной водный режим, однако вынос элементов менее активен, и они аккумулируются в гумусовом горизонте серых и бурых лесных почв. Здесь лиственные деревья потребляют больше химических элементов. Щелочно-земельные элементы (Ca, Mg) выносятся водами в меньшей степени, что отражается на формировании более благоприятных геохимических условий.

Кора выветривания по химическому составу, как и в тайге, сиалитная (Si–Al). Преобладают гидрослюдистые глинистые минералы. Кислотно-щелочные условия в серых лесных почвах слабокислые, в бурых лесных почвах кислые (активнее выражен промывной водный режим).

Поверхностные и грунтовые воды пресные, по химическому составу — гидрокарбонатно-кальциевые. Класс водной миграции — кислый кальциевый ($\text{H}^+ \text{—} \text{Ca}^{2+}$) в местах слабокислой реакции почв и кислый (H^+) при кислой реакции почв.

Фитомасса растительности колеблется в пределах 3000–4000 ц/га, ее зольность около 3,0 %. В составе золы первое место занимает кальций, затем следует азот, поэтому тип химизма растений — N–Ca. Растительный опад утилизируется микроорганизмами до золы на протяжении четырех лет, что соответствует умеренной интенсивности биологического круговорота (4).

Субтропические влажные леса встречаются отдельными ареалами в Евразии, Северной Америке. В субтропиках природные условия резко отличаются от природных лесных зон умеренного пояса. Здесь выпадает больше осадков, сильнее выражен промывной водный режим, более кислая среда, длительный вегетационный период, высокие летние температуры. Сочетание этих условий приводит к выносу химических элементов из ландшафтов и дефициту некоторых из них.

В коре выветривания, красноземах и желтоземах при сильнокислой реакции среды разрушаются даже устойчивые кварцевые минералы и аккумулируются железо и алюминий, поэтому тип химизма коры выветривания — ферралитный (Fe–Al), формируются иные по свойствам глинистые минералы — каолининовая группа.

Химические элементы активно выносятся поверхностными и грунтовыми водами, поэтому они бедны химическими элементами и по минерализации ультрапресные. В водах много выносимого кремния из-за активного гидролиза кварцевых пород, формируется необычный химический состав вод — гидрокарбонатно-кремниевый ($\text{HCO}_3\text{—Si}$). Типоморфным элементом и геохимическим диктатором из-за сильноокислой реакции среды является водород. Он определяет кислый класс водной миграции (H^+).

Фитомасса во влажных лесах высокая и составляет 4000–5000 ц/га. Избыток влаги и ультрапресные воды снижают поступление и концентрацию химических элементов в растения, что отражается на низкой зольности растений (1,5 %). Среди зольных элементов ведущее положение занимают кальций и азот, поэтому тип химизма растений — N—Ca. Растительный опад при достаточном количестве влаги и высоких температурах минерализуется микроорганизмами очень быстро, в течение двух месяцев, следовательно, интенсивность биологического круговорота элементов весьма активная (0,2).

В сухих субтропических вечнозеленых кустарниковых лесах условия для миграции химических элементов неблагоприятны, так как формируется непромывной водный режим. Растения и породы концентрируют кальций и магний, которые в коричневых почвах создают нейтральную реакцию среды, благоприятную для формирования глинистых минералов монтмориллонитовой группы при ферралитном типе коры выветривания. Воды по минерализации пресные и по химическому составу гидрокарбонатно-кальциевые, класс водной миграции — кальциевый (Ca^{2+}). Фитомасса снижается до 1000 ц/га, но ее зольность повышается до 3,0 %. Тип химизма растений и интенсивность *бика* остаются такими, как во влажных субтропических лесах.

Тропические и экваториальные леса по природным и геохимическим условиям ближе к субтропическим влажным лесам. Здесь воды и растения обогащены кремнием в еще более высокой степени, чем в субтропических влажных лесах. Вегетационный период благоприятен в течение всего года. При постоянных температурах в течение года 20–30 °C и обилии микроорганизмов активно протекают все геохимические процессы, воды выносят химические элементы и в ландшафтах складывается дефицит питательных элементов для растений (NPK и др.) при избытке Si.

Формируется мощная кора выветривания, в которой основу составляют железо и алюминий, что и определяет ее тип химизма как ферралитный (Fe—Al). В коре выветривания, в красных, желтых и красно-желтых почвах с кислой реакцией среды образуются преимущественно глинистые минералы каолинитовой группы с низкой емкостью сорбции химических элементов. В гумусе преобладают растворимые фульвокислоты, которые также способствуют выносу химических элементов. Роль аккумулятора химических элементов выполняет мощная корневая система.

Поверхностно-грунтовые воды ежедневно выносят химические элементы, поэтому по минерализации они ультрапресные, по химическому составу — гидрокарбонатно-кремниевые ($\text{HCO}_3\text{—Si}$). Кислая реакция среды определяет преобладающий кислый (H^+) класс водной миграции.

Для тропических и экваториальных лесов характерна максимальная фитомасса, которая колеблется от 5000 до 15 000 ц/га при низкой зольности растительно-

го отпада 1,0–1,5 %. Тип химизма растений — N–Si. Отпавшая растительность минерализуется на протяжении 1–2 месяцев, поэтому биологический круговорот весьма интенсивный (0,1).

Таким образом, для лесных ландшафтов характерны некоторые общие геохимические черты: высокая продуктивность фитомассы при ее низкой зольности; промывной водный режим формирует кислую реакцию среды и кислый класс водной миграции, способствующий выносу химических элементов и созданию дефицита питательных элементов для растений.

Степные природные зоны. Степные ландшафты, как и лесные, независимо от размещения их в разных географических поясах имеют общие геохимические черты: фитомассу на порядок ниже (100–700 ц/га), чем в лесах, при средней более высокой зольности (4–6 %), непромывной или слабо выпотной водный режим, что усиливает аккумуляцию химических элементов, избыток кальция и магния создает нейтральную или близкую к нейтральной реакцию среды и определяет кальциевый класс водной миграции с пониженной миграцией элементов, пресные воды с повышенной минерализацией до 1 г/дм³, преобладающие злаки степей концентрируют кремний вместе с азотом и кальцием, интенсивность биологического круговорота средняя (1,0–1,5). Однако имеются геохимические различия между степными зонами по поясам в зависимости от степени увлажнения. Рассмотрим некоторые из них.

Луговые степи сменяют к югу зону широколиственных лесов. Характерна смена зимнего и летнего периодов. В вегетационный период растения иногда испытывают дефицит влаги, поэтому освобождающиеся химические элементы при гидролизе пород либо концентрируются в гумусовом горизонте почв, либо усваиваются кустарниково-травянистой растительностью. В ходе биологического круговорота растительность не испытывает дефицита элементов питания.

Кора выветривания и черноземные почвы аккумулируют щелочноземельные элементы (Ca, Mg), которые вместе с кремнием и алюминием определяют тип химизма Si–Al–Ca и создают условия для образования глинистого минерала монтмориллонита при нейтральной реакции среды. Воды — пресные гидрокарбонатно-кальциевые. Повышенное содержание кальция в воде и аккумуляция растительностью делают его типоморфным элементом; формируется кальциевый класс водной миграции (Ca²⁺).

Фитомасса в луговых степях (250 ц/га) характеризуется средней зольностью (5 %), ведущие элементы золы — кремний (строительная основа стеблей и корней злаков) и азот, поэтому тип химизма растительности — N–Si, биологический круговорот интенсивный (1,5).

Сухие субтропические степи, по сравнению с луговыми степями, отличаются большим дефицитом влаги, поэтому более низкой продуктивностью растений (фитомасса 100 ц/га), произрастающих на сероземных почвах. Другие геохимические показатели аналогичны показателям луговых степей.

Саванны тропического пояса контрастны по степени увлажнения: высокотравные с избытком влаги имеют геохимические особенности, близкие к тропическим лесам с кислой реакцией среды; типичные саванны с сухим и влажным сезонами по шесть месяцев; сухие саванны (опустыненные) с сухим сезоном девять месяцев, близкие в геохимическом отношении к пустыням.

Для типичных саванн, как и природных зон тропического пояса, характерно накопление с течением времени железа и алюминия. Водный режим (частично промывной, частично непромывной) приводит к накоплению кальция и формированию нейтральной среды, поэтому тип химизма коры выветривания и красно-коричневых почв типичных саванн определяют элементы Fe–Al–Ca с преобладанием в них глинистого минерала каолинита. Химические воды по минерализации пресные и по химическому составу $\text{HCO}_3\text{--Ca}$. Типоморфным элементом в водах является кальций, поэтому преобладает кальциевый класс водной миграции. Фитомасса за счет разреженных деревьев и кустарников возрастает до 700 ц/га со средней зольностью 6,0 %. Преобладающие злаки в фитомассе определяют тип химизма растений N–Si. Растительный отпад минерализуется в течение года, и биологический круговорот относится к интенсивному (1,0).

Пустыни. Зоны пустынь простираются в различных поясах суши Земли, свои геохимические особенности имеют ледниковые и аридные пустыни. Рассмотрим геохимию материковых аридных пустынь с высокими температурами и резким дефицитом влаги.

Дефицит влаги определяет более активное развитие физических процессов по сравнению с химическими. Образуются преимущественно песчаные пустыни с пятнами глинистых такыров, местами встречаются суглинистые и супесчаные породы. В тропических пустынях в коре выветривания аккумулируется больше железа и алюминия (Австралия), в пустынях умеренного и суббореального пояса — кремния и алюминия с натрием. В песках и серо-бурых почвах пустынь со слабощелочной реакцией при гидролизе образуются гидрослюдистые глинистые минералы. Воды слабозасоленные Cl--SO_4 по химическому составу при наличии избытка в воде типоморфных элементов кальция и натрия, которые определяют $\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+$ класс водной миграции.

Фитомасса колеблется от 1 ц/га в водорослевых такыровидных глинистых пустынях до 500 ц/га в песчаных кустарниковых и поймах рек с высоким содержанием золы (9,0 %). Тип химизма растений зависит от растительных ассоциаций, преобладает Ca–Si тип. Растительный опад минерализуется в течение одного месяца при выпадении осадков, поэтому биологический круговорот весьма интенсивный (0,1).

Глава 17

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТОКСИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СПОСОБЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ЛАНДШАФТОВ

Трансформация токсических веществ и элементов. Техногенная деятельность человека создает концентрацию разнообразных химических веществ (ксенобиотиков), часть из которых относится к токсичным веществам разных классов. Каждый год синтезируется более 1000 новых соединений. К токсичным относится также

часть химических элементов природного и искусственного происхождения. Трудно поддаются природной трансформации органические соединения, не свойственные природе (диоксин, пестициды и др.).

Все химические элементы по эколого-геохимической оценке делят на супертоксичные (Hg, Cd, Tl, Be, U, Ra, Rn, радионуклиды), высокотоксичные (Pb, Se, Te, As, Th, Sb, V, Cr, Co, Ni, Pd). Остальные элементы относят к токсичным и общетоксичным.

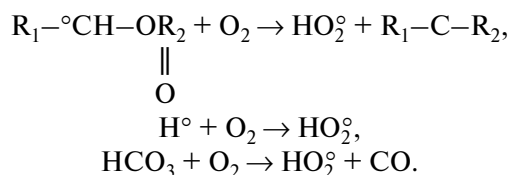
В трансформации ксенобиотиков участвуют природные геохимические процессы: гидролиз, окисление и др. Изменение химической структуры вещества может быть абиотическим (с помощью кислорода, солнечной радиации) и биотическим (с участием микроорганизмов).

Вещество может непосредственно вступать во взаимодействие с кислородом (автоокисление) и с реакционно-способными кислородными радикалами. Последние образуются и накапливаются в атмосфере, водах и живых организмах при участии фотохимических реакций и ферментов.

Существуют следующие атомы кислорода: O, O₂, O₃, HO₂ (радикал пероксида). Атомарный кислород (O) образуется под влиянием коротковолнового УФ-излучения молекулы O₂ и находится в электронно-возбужденном состоянии. При контакте с другими молекулами он быстро переходит в устойчивое состояние. Биорадикал O₂ вступает в реакцию с органическими соединениями: $RH + O_2 \rightarrow ROOH$ (автоокисление). В соединениях обрываются связи, происходит распад на самостоятельные части. Озон (O₃) в значительной степени используется в реакциях с oleфинами, NO, NO₂:

O₃ + oleфины → альдегиды, кетоны → карбоновые кислоты.

Пероксид водорода (HO₂) образуется в атмосфере из алкоксирадикалов, H, HCO₃ при окислении углеводов:



Радикал HO₂[°] разрывает связи C—H в органических соединениях. В атмосфере он реагирует с радикалами и незначительно с O₃, NO, NO₂, OH. В воде ускоряет фотохимическое разложение органических веществ.

Под воздействием света (фотоминерализация) происходит разложение ксенобиотиков до неорганических молекул: CO₂, CO, H₂O, HCl и др. Ксенобиотики могут вступать в реакцию с природными соединениями, например с гуминовыми кислотами, и создавать большие молекулы, а также подвижные и неподвижные формы. Позже они минерализуются. При определенных условиях новые соединения ксенобиотиков с природными веществами образуют более токсичные промежуточные соединения, чем первоначальная основа, например образование ДДТ, смога в городе, хлороформа в воде, диоксинов в атмосфере и почве: ДДТ → ДДД (более токсичное) → фумаровая и уксусная кислоты → CO₂, H₂O и др.

Металлы могут вступать во взаимодействие с органическими и неорганическими соединениями, образуя полезные или токсичные соединения. Среди полезных органо-минеральных соединений (хелаты) известны витамин B_{12} с Co, гемоглобин — с Fe, хлорофилл — с Mg. Функции их хорошо изучены в организме человека и растений. К токсичным соединениям, как уже отмечалось, относится метилртуть, более токсичная, чем ртуть. Метилртуть образуется в водоемах и накапливается в жировых тканях рыб. В живых организмах микроорганизмы восстанавливают метилртуть до металлической ртути и метана (CH_4). Аналогичное метилирование протекает и с другими металлами и неметаллами (Se, As, Te), которые образуют сильно-токсичные соединения. Токсичный диоксин может образоваться как природным, так и синтетическим путем. Под влиянием солнечного света и в присутствии кислот он легко теряет атомы хлора и трансформируется в нетоксичное соединение.

В природе протекает множество известных и неизвестных реакций. Вот почему экологические проблемы всегда будут актуальными в отношении токсичных элементов и ксенобиотиков.

Самоочищение и нейтрализация токсических соединений и элементов. Природные условия, к которым мы относим климат, рельеф, воды, живые организмы, почвы, являются мощным фактором саморегуляции природных процессов, самоочищения среды и нейтрализации токсических соединений. Однако их сочетание различается по природным зонам.

В зоне пустынь природные условия стимулируют концентрацию всех химических элементов и соединений, так как выпадает минимум осадков и интенсивно протекает процесс испарения воды. Формируются солончаки и солонцы, засоленные почвы и воды, растения аккумулируют все химические элементы, доступные для их корневой системы. В геологическом прошлом такие условия в сочетании с мелководными бассейнами приводили к формированию залежей калийных солей, галита, глауберовой соли, минерализованных вод.

Во влажных лесных природных зонах избыток влаги приводит к выносу всех легкорастворимых солей и токсических соединений в глубинные горизонты коры, местные водоемы и грунтовые воды. Ветер рассеивает токсические соединения в атмосфере и снижает их концентрацию.

Геохимические барьеры (механический, биологический, физико-химический, термодинамический) временно или постоянно содействуют аккумуляции токсических соединений и элементов и выводят их из биологического круговорота.

Геохимические способы оптимизации природных условий. Природа утилизирует многие токсические соединения, однако при ускоренной их концентрации под воздействием техногенеза необходимо разрабатывать новые способы оптимизации природных систем. Среди них рассмотрим геохимические, которые направлены на уменьшение экологического ущерба, наносимого различными токсикантами. Геохимические способы можно объединить в две группы: природные и технологические.

Природные способы оптимизации направлены на регулирование геохимических процессов: изменение кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, внесение природных химических мелиорантов, повышение буферной способности почв, использование антагонизма и синергизма между химическими элементами и создание геохимических барьеров.

Наиболее широко известный и распространенный способ перевода тяжелых металлов и радионуклидов в осадочную форму — это известкование почв. Внесенный известняк или доломит снижает кислотность почвы, что приводит к осаждению большинства металлов. Эффективность известкования повышается при одновременном внесении органических удобрений, которые сорбируют все химические элементы и постепенно освобождают их по мере минерализации органического вещества и гумуса.

При осушении заболоченных почв происходит смена восстановительных условий на окислительные, которые переводят в осадок тяжелые металлы с переменной валентностью.

При антагонизме одни элементы препятствуют поступлению в растения других (цинк препятствует поступлению в корневую систему растений ртути и кадмия). Синергизм проявляется в том, что одни элементы ускоряют поступление в растения других элементов: например, при избытке азота увеличивается содержание железа в растениях. При смене условий питания растений встречается смена антагонизма на синергизм и наоборот.

Природные геохимические барьеры задерживают миграцию элементов и переводят их в недоступную для растений форму, что может снизить поступление в том числе и токсичных элементов.

Технологические способы оптимизации основаны на создании высокосорбционных материалов (цеолитов и др.) и технологических фильтров. Цеолиты сорбируют тяжелые металлы и переводят их в недоступную для растений форму на протяжении 6–7 лет. Для детоксикации тяжелых металлов используются синтетические смолы, полистирол.

Фильтры применяют для очистки воды и атмосферы. По способу воздействия фильтры бывают механические, биологические и физико-химические.

В качестве очистителей почв можно использовать выращивание на них растений — концентраторов некоторых химических элементов. Индийская (сарептская) горчица, кукуруза и подсолнечник являются гипераккумуляторами тяжелых металлов.

Оценка геохимического состояния природных систем в геохимии проводится на основании вычисления коэффициентов кларка концентрации или рассеяния элемента, коэффициента водной, биогенной, техногенной миграции и других.

Глава 18

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛАНДШАФТОВ БЕЛАРУСИ

Беларусь входит в подзону южной тайги хвойно-лиственных лесов. Поэтому основные геохимические показатели здесь выше показателей таежных ландшафтов, а Беловежскую пушу можно отнести к зоне широколиственных лесов.

Водная миграция. Ландшафты хвойно-лиственных лесов Беларуси относятся к зоне достаточного увлажнения, поэтому водная миграция химических элементов имеет определяющее значение. Преобладающая кислая реакция среды и промывной водный режим создают предпосылки для гидролиза минералов и органических веществ и миграции химических элементов в ионной, коллоидной и суспензионной форме. Геохимические барьеры (механический, биологический, окислительный, восстановительный и др.) задерживают миграцию элементов, способствуя концентрации и синтезу устойчивых минеральных и органических веществ.

Беларусь относится к региону с активным выносом почвенно-грунтовых и поверхностных вод. Дождевое питание составляет по республике 10–20 %, снеговое на западе – 25–30 %, на востоке – до 60 %. Инфильтрация атмосферных осадков в северной провинции не превышает 0,7–10 %, центральной – 24–30 %, южной – 27–55 %. Максимальный модуль ионного стока, который характеризует активность химической денудации, характерен для центральной (44,3 т/км²) и северной (42,7) провинций, минимальный – для южной (24,6 т/км²).

Активность водообмена между элементарными ландшафтами определяется глубиной расчленения рельефа, которая колеблется от 20 м и более в центральной провинции до 5 м в южной. Поверхностный сток химических элементов ускоряется в местах с большей глубиной расчленения рельефа, но замедляется густотой растительного покрова. Площадь элементарных ландшафтов, по А. А. Хомичу (1974), следующая: элювиальные ландшафты занимают 48 % площади республики, супераквальные – 32, субаквальные – около 6, мелкоконтурные участки с преобладанием элювиальных или супераквальных – 14 % [49].

Агрессивность воды по отношению к породе определяется растворимым углекислым газом (1,1–19,4 мг/дм²) и наличием кислот. Однако активность и длительность гидролиза ограничиваются термическим режимом вод и пород. Максимального уровня водная миграция элементов достигает в период паводков, половодий в весенне-летне-осенний период.

Водная миграция химических элементов приводит их к выносу вниз по профилю почв и аккумуляции в иллювиальном горизонте и коре выветривания. Осушение заболоченных почв привело к расширению ландшафтов с окислительной обстановкой, что послужило причиной замедления миграции железа, марганца, а также активизировало перемещение кальция, магния, хлора, калия и азота.

Биогенная миграция. Поскольку Беларусь входит в подзону южной тайги, здесь распространены хвойные и лиственные породы деревьев, а напочвенный покров представлен кустарниками, кустарничками и луговыми травами. Поэтому биогенная миграция зависит от вида растительного сообщества. Многолетние растения исключают из биологического круговорота до 96 % зольных элементов и органических веществ от общей фитомассы за счет концентрации их в многолетней надземной части и корнях. Ежегодное отмирание трав способствует ускорению биологического круговорота и аккумуляции элементов в перегнойном горизонте почв в виде гумуса и торфа. Из агроценозов ежегодно отчуждается с урожаем больше химических элементов, чем задерживается в почве в виде пожнивных осадков и корней.

Биологическая аккумуляция химических элементов в ландшафтах противостоит водной миграции.

Биогенная миграция химических элементов имеет сезонную направленность в течение вегетационного периода, достигая высокой активности при среднесуточной температуре выше 10 °С. Умеренные гидротермические условия способствуют образованию углеводов, а белков и зольных элементов накапливается мало. Химические элементы в лесных сообществах концентрируются в надземной части (базипетальный тип распределения), в луговых – в подземной части (акропетальный тип распределения).

Атмосферная миграция. Этот вид миграции химических элементов в ландшафтах Беларуси изучен слабо. Химический состав атмосферы близок к норме, исключение составляют зоны промышленных предприятий. Примеси в атмосфере непостоянны. Твердые частицы аэрозолей над промышленными зонами достигают большой концентрации по сравнению с регионами, удаленными от воздействия техногенеза (10–50 г пыли на 1 м² в год) [50]. Атмосферные осадки по минерализации относятся к ультрапресным (40–80 мг/дм³) гидрокарбонатно-кальциевого состава. Они обеспечивают выпадение на поверхность почв и водоемов, по нашим подсчетам, до 0,2–0,3 т/га солей в год.

Самоочищение атмосферы достигается западным переносом влажных воздушных масс, а также выпадением осадков и геохимическим взаимодействием газов.

Техногенная миграция. В промышленных районах основным источником концентрации и рассеяния химических элементов является жидкое, твердое и газообразное топливо, техническая пыль. Предприятия химической промышленности Беларуси (Светлогорска, Гродно, Новополоцка, Мозыря) привносят в атмосферу органические и неорганические соединения. Цементная промышленность (Кричева, Волковыска) загрязняет атмосферу и ландшафты цементной пылью, содержащей некоторые тяжелые металлы. Из отвалов Солигорского калийного комбината в почвы и воды поступает повышенное количество натрия, хлора, что приводит к подкислению и засаливанию почв и питьевых вод.

Несмотря на проводимые профилактические мероприятия на предприятиях, увеличивается загрязнение атмосферного воздуха из-за нарастающей эмиссии газов и аэрозолей промышленного происхождения. При наличии общих приоритетных загрязнителей (оксид углерода, оксиды азота, диоксид серы, твердые частицы, органические – бензол, толуол, ксилол, этилбензол, стирол, озон) в городах имеются некоторые различия. Рассмотрим примеры. Основной вклад в загрязнение атмосферы г. Гомеля в 2006 г. вносил формальдегид (85 %). Средняя его концентрация за год составила 9,5 мкг/м³. Фактическая и прогнозная степени загрязнения г. Гомеля по результатам исследования оцениваются как сильные [51].

В г. Могилеве наблюдается диффузное, многокомпонентное, относительно равномерное и устойчивое загрязнение воздушной среды. В 2008 г. доля выбросов от автотранспорта достигла 75 % при общем снижении загрязнения атмосферного воздуха [53].

За счет радона и дочерних продуктов его распада (ДПР), содержащихся в воздухе, формируется от половины до трех четвертей годовой индивидуальной дозы облучения, получаемой населением Могилевской области от всех природных ис-

точников излучения. Источниками радона на 70 % являются почвогрунты и на 15 % – строительные материалы. Средняя концентрация радона в почвенном воздухе достигает $6\text{--}7 \text{ Бк/дм}^3$. Это на несколько порядков выше, чем в атмосферном воздухе ($4,4 \cdot 10^{-3} \text{ Бк/дм}^3$). Годовая эффективная доза облучения населения радоном и его ДПР в воздухе помещений составляет 4,81 мЗв/год, в Горецком и Шкловском районах – $6\text{--}7 \text{ мЗв/год}$. Среднегодовые дозы облучения населения от радона и его ДПР выше среднегодовой эффективной дозы облучения в наиболее облучаемой группе населения, проживающего на радиоактивно загрязненной территории Могилевской области в результате аварии на Чернобыльской АЭС [53].

В агроландшафтах Беларуси пестициды используются ограниченно, их миграция выражена слабо. Модуль техногенного давления повышается за счет внесения минеральных удобрений, но ежегодное отчуждение элементов с урожаем создает слабую деструкционную активность элементов питания растений.

Под влиянием техногенеза повышается минерализация атмосферных осадков над городами, достигая $100\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$. Над промышленными районами солей с атмосферными осадками выпадает в пять раз больше ($1\text{--}1,5 \text{ т/га}$), чем в сельской местности.

Проблемными остаются отходы Солигорского калийного комбината, а также фосфогипса в г. Гомеле. Здесь накапливаются химические элементы с осаждающейся пылью цементных заводов [52]. Однако благодаря проведению природоохранных мероприятий в республике не создаются техногенные аномалии химических элементов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Войткевич Г. В., Закруткин В. В.* Основы геохимии : учеб. пособие. М., 1976.
2. *Мейсон Б.* Основы геохимии : пер. с англ. М., 1971.
3. *Снытко В. А., Хомич В. С., Чертко Н. К.* История развития геохимии ландшафта в Беларуси // Материалы Междунар. науч. конф. К 90-летию создания Ин-та белорус. культуры. Минск, 2012. С. 331–338.
4. *Чертко Н. К.* Геохимия : учеб. пособие. Минск, 2009.
5. *Аксаментова Н. В., Толкачикова А. А.* Петрография и геохимия кристаллического фундамента Беларуси. Минск, 2012.
6. *Перельман А. И.* Геохимия : учебник. 2-е изд. М., 1989.
7. *Полынов Б. Б.* Избр. тр. М., 1956.
8. *Глазовская М. А.* Геохимические основы типологии и методики исследования природных ландшафтов. М., 1964.
9. *Платонов А. Н.* Природа окраски минералов. Киев, 1976.
10. *Ферсман А. Е.* Избранные труды : в 5 т. М., 1952–1960. Т. 5: Геохимия. 1960.
11. *Ильюшонок А. В., Терешенков В. И.* Физика. Оптика. Квантовая физика : курс лекций. Минск, 2007.
12. *Фор Г.* Основы изотопной геологии. М., 1989.
13. *Титаева Н. А.* Ядерная геохимия. М., 1992.
14. *Заварицкий А. Н.* Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей. М., 1939.
15. *Гольдшмидт В. М.* Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах : пер. с нем. // Успехи химии. 1938. Вып. VII. С. 288–320.
16. *Вернадский В. И.* Труды по геохимии. М., 1994.
17. *Перельман А. И.* Геохимия ландшафта : учеб. пособие. Изд. 2-е. М., 1975.
18. Интерпретация геохимических данных : учеб. пособие / под ред. Е. В. Склярова. М., 2001.
19. *Бочкарев Н. Г.* Основы физики межзвездной среды : учеб. пособие. 2-е изд. М., 2010.
20. Планеты солнечной системы / сост. А. А. Павлович. Минск, 2011.
21. *Кист А. А.* Биологическая роль химических элементов и периодический закон. Ташкент, 1963.
22. *Семененко Н. П.* Геохимия сфер Земли. Киев, 1987.
23. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли. М., 1982.

24. Справочник по элементарной химии / под общ. ред. А. Т. Пилипенко. Изд. 2-е, перераб. и доп. Киев, 1978.
25. *Иванов В. В.* Экологическая геохимия элементов : справочник : в 6 кн. М., 1994–1997.
26. *Чертко Н. К., Чертко Э. Н.* Геохимия и экология химических элементов : справ. пособие. Минск, 2008.
27. Биологическая функция химических элементов : справ. пособие / под ред. Н. К. Чертко. Минск, 2012.
28. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М., 1968.
29. Геохимия ландшафта : учеб. пособие / под ред. Н. К. Чертко. Минск, 2011.
30. *Шварцев С. Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., 1978.
31. *Якушко О. Ф.* География озер Беларуси. Минск, 1975.
32. *Гордеев В. В., Лисицин А. П.* Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 5–6. С. 721–744.
33. *Ковда В. А., Якушевская И. В.* Биомасса и продуктивность некоторых ландшафтов суши // Биосфера и ее ресурсы. М., 1971. С. 22–30.
34. *Родин Л. Е., Базилевич Н. И.* Динамика органического вещества и биологический круговорот в основных типах растительности. М., 1965.
35. *Авцин А. П.* Введение в географическую патологию. М., 1972.
36. *Сабанин Д. А.* Избранные труды по минеральному питанию растений. М., 1971.
37. *Александрова Л. Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л., 1980.
38. *Ковда В. А.* Управление продуктивностью, стабильностью агроэкосистем. Пушкино, 1980.
39. *Ковалевский А. Л.* Биогеохимические поиски рудных месторождений. М., 1984.
40. *Смольянинов И. И., Климова О. А.* Как и чем питается лес. М., 1978.
41. *Виноградов А. П.* Введение в геохимию океана. М., 1967.
42. Химия нижней атмосферы / под ред. С. Расула. М., 1976.
43. *Белоусов В. В.* Очерки геохимии природных газов. Л., 1937.
44. *Соколов В. А.* Геохимия газов земной коры и атмосферы. М., 1966.
45. *Довгалоук Ю. А., Ивлев Л. С.* Физика водных и других атмосферных аэрозолей : учеб. пособие. СПб., 1998.
46. *Ивлев Л. С.* Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л., 1982.
47. *Прибылов К. П., Савельев В. П., Латыпов З. М.* Основы химии атмосферы. Казань, 2001.
48. *Глазовская М. А.* Геохимия природных и техногенных ландшафтов : учеб. пособие. М., 2007.
49. Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск, 1971.
50. *Ковалев В. А.* Болотные минералогическо-геохимические системы. Минск, 1985.
51. *Адрианова С. Т.* Тенденция и прогноз загрязнения атмосферы Гомеля // Здоровье и окружающая среда : сб. науч. тр. / под ред. В. П. Филонова. Минск, 2009. Вып. 13. С. 57–59.
52. Проблемы охраны атмосферного воздуха крупного промышленного города и методы решения в Гомеле / Н. Ф. Жигунов [и др.] // Здоровье и окружающая среда : сб. науч. тр. / под ред. В. П. Филонова. Минск, 2009. Вып. 13. С. 69–71.
53. Мониторинг радона в воздухе помещений Могилевской области / А. К. Карабанов [и др.] // Здоровье и окружающая среда : сб. науч. трудов / под ред. В. П. Филонова. Минск, 2009. Вып. 13. С. 134–137.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основной

Геохимия ландшафта : учеб. пособие / Н. К. Чертко [и др.] ; 2-е изд., переработ. и доп. Минск : БГУ, 2011.

Общая и неорганическая химия. Задачи, вопросы, упражнения / И. Е. Шиманович [и др.] ; под ред. А. И. Лесниковича. Минск, 2010.

Дополнительный

Авессаломова, И. А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов / И. А. Авессаломова. М., 1987.

Биологическая функция химических элементов : справ. пособие / Н. К. Чертко [и др.] ; под ред. Н. К. Чертко. Минск, 2012.

Борисов, М. В. Термодинамика геохимических процессов / М. В. Борисов. М., 1992.

Мычко, Д. И. Основы геохимии. Неорганическая геохимия : учеб.-метод. комплекс / Д. И. Мычко. Минск, 2004.

Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. для вузов / Ю. А. Ершов [и др.] ; под ред. Ю. А. Ершова. 4-е изд., стер. М., 2003.

Справочник по геохимии / Г. В. Войткевич [и др.]. М., 1990.

Фелленберг, Г. Загрязнение природной среды / Г. Фелленберг. М., 1997.

Чертко, М. К. Основы геохімії / М. К. Чертко. Мінск, 2001.

Чертко, Н. К. Профилактика и лечение заболеваний человека биологически активными веществами растений : справ. пособие / Н. К. Чертко, Э. Н. Чертко, Д. А. Будько ; под ред. Н. К. Чертко. Минск, 2015.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ.....	8

Часть I. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕОХИМИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГЕОХИМИИ, ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ.....	15
1.1. Понятие об элементарных и геохимических ландшафтах	15
1.2. Прикладные аспекты геохимии	19
1.3. Основные законы химической природы	21
Глава 2. ОБРАЗОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВСЕЛЕННОЙ.....	30
2.1. Образование звезд и происхождение химических элементов.....	35
2.2. Изотопы	38
2.3. Геохимическая классификация химических элементов	41
2.4. Химический состав космических объектов	44
2.5. Космическая распространенность элементов.....	51
2.6. Химический состав Земли и ее оболочек	55
2.7. Химический состав магмы, изверженных, метаморфических и осадочных пород ...	61
Глава 3. ФАКТОРЫ И УСЛОВИЯ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	67
3.1. Периодическая система и внутренние факторы миграции элементов	67
3.2. Химическая связь и химические реакции	75
3.3. Основы электрохимических процессов.....	80
3.4. Термодинамическая направленность геохимических процессов	83
3.5. Внешние факторы миграции химических элементов	88
Глава 4. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРИРОДЕ.....	89
Глава 5. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРИРОДЕ	93
5.1. Углеводороды.....	97
5.2. Кислородсодержащие органические соединения	98
5.3. Азотсодержащие органические соединения.....	102
5.4. Химия органического синтеза	105
Глава 6. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ s-БЛОКА	107
6.1. Химические элементы IA-группы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.....	109
6.2. Химические элементы IIA-группы: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	110
6.3. Водород	116
Глава 7. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ d-БЛОКА.....	116
7.4. Химические элементы IVБ-группы	130
7.5. Химические элементы VB-группы.....	134
7.6. Химические элементы VIB-группы	138
7.7. Химические элементы VIБ-группы	142
7.8. Химические элементы VIIБ-группы	145

Глава 8. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ <i>p</i> -БЛОКА	153
8.1. Химические элементы IIIA-группы	155
8.2. Химические элементы IVA-группы	161
8.3. Химические элементы VA-группы	169
8.4. Химические элементы VIA-группы	176
8.5. Химические элементы VIIA-группы	182
8.6. Химические элементы VIIIA-группы	188
Глава 9. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ <i>f</i> -БЛОКА	191
Глава 10. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛАБОРАТОРИИ	196

Часть II. ВИДЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 11. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И БАРЬЕРЫ	203
11.1. Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия	203
11.2. Сущность геохимических процессов и их влияние на миграцию элементов	208
11.3. Геохимические барьеры	220
Глава 12. ВОДНАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	222
12.1. Свойства и состав воды	222
12.2. Формы миграции химических элементов в воде	227
12.3. Геохимическая деятельность вод	229
12.4. Оценка водной миграции	234
Глава 13. БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	237
13.1. Современные представления о биосфере	237
13.2. Биологический круговорот	238
13.3. Образование живого вещества	242
13.4. Разрушение органического вещества	253
13.5. Влияние организмов на химический состав ландшафта	258
13.6. Оценка биогенной миграции	260
Глава 14. АТМОСФЕРНАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	262
14.1. Происхождение газов и их классификация	262
14.2. Источники и химический состав примесей в атмосфере	264
14.3. География переноса и отложения химических элементов	266
Глава 15. ТЕХНОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	268
15.1. Химия техногенной миграции	269
15.2. Техногенные аномалии и биогеохимические эндемии	274
15.3. Культурные ландшафты	276
15.4. Оценка техногенной миграции химических элементов	277
Глава 16. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЗЕМЛЕ	278
Глава 17. ТРАНСФОРМАЦИЯ ТОКСИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СПОСОБЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ЛАНДШАФТОВ	284
Глава 18. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛАНДШАФТОВ БЕЛАРУСИ	287
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ	291
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	293

Учебное издание

Классическое университетское издание

Чертко Николай Константинович

ГЕОХИМИЯ

Пособие

Редактор *Т. Н. Крюкова*

Художник обложки *Т. Ю. Таран*

Технический редактор *Т. К. Раманович*

Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*

Корректор *М. А. Харчевник*

Подписано в печать 24.06.2016. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 23,86. Уч.-изд. л. 21,7. Тираж 200 экз. Заказ 445.

Белорусский государственный университет.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.

Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие

«Издательский центр Белорусского государственного университета».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.

Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.