

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬ-
СКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук
Кафедра химии окружающей среды

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ,
ЭКОЛОГИИ И КРИОЛОГИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

А. Б. Птицын

ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ

Учебное пособие

Новосибирск
2013

УДК 577.1 + 577.4
ББК Е072,73-2 + Е081,73-2
П 94

Птицын А. Б. Геохимия биосферы: Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2013. 238 с.

ISBN 978-5-4437-0186-8

Учебное пособие по геохимии биосферы представляет собой развернутый материал (текст лекций, таблицы и рисунки) по основным разделам предмета. Включает разделы по геохимии элементов, геохимии процессов, геохимии систем с привлечением термодинамики, теории систем и методов математического моделирования. Отдельная глава посвящена основам физико-химического анализа (геометрической термодинамики) и его применению в геохимии. Особое внимание уделено таким вопросам, как геохимия изотопов, экологическая геохимия элементов, геохимия криогенных процессов и систем, геохимия дисперсных экзогенных систем. В завершающей главе рассматриваются геохимические проблемы техногенеза.

Учебное пособие предназначено для студентов экологов, а также студентов других химических, геологических и биологических специальностей, изучающих проблемы экологии.

Рецензент
д-р хим. наук, доцент О. В. Шуваева

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

ISBN 978-5-4437-0186-8

© Новосибирский государственный университет, 2013
© Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 2013
© А. Б. Птицын, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Геохимия возникла в недрах минералогии в связи с появлением и развитием ее генетического направления, когда описание только результатов минералообразующих процессов перестало удовлетворять ученых и появилась потребность изучать сами процессы. Однако предпосылки зарождения геохимии – продукт более длительной истории, которая согласно известному закону в определенный момент переводит количество в качество. Одной из таких основополагающих предпосылок было открытие Д. И. Менделеевым периодического закона элементов.

Становление геохимии как науки началось в XIX в. и связано с именами Гей-Люссака, Ф. У. Кларка, В. Линдгрена, Н. Л. Боуэна, В. М. Гольдшмидта, В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана и ряда других известных ученых. Отделившись от минералогии, геохимия быстро обрела самостоятельность, определилась с областью деятельности и предметом исследований, выработала методологию и заняла прочное положение среди других геологических наук. Формирование геохимии и ее развитие хорошо и подробно описаны в (Барабанов, 1985; Перельман, 1989 и многие другие), поэтому нет необходимости повторять многократно написанное.

Таким образом, геохимия – один из отростков пышного куста геологических наук. Однако некоторые авторы, например Я. А. Угай (2002), включают геохимию в системы отдельных дисциплин современной химии.

К началу XXI в. наука накопила огромный фактический материал, послуживший основой как для развития фундаментальной геохимии, так и для разработок геохимических методов исследований в петрологии, рудной и нефтяной геологии и в других областях наук о Земле. В задачу автора не входит изложение этих конкретных фактических данных. Они достаточно подробно описаны в многочисленных публикациях, лишь незначительная часть которых представлена в списке литературы данной книги. Автор видит свою задачу в



В. И. Вернадский

том, чтобы на базе ключевых эмпирических данных и опыта предшественников попытаться построить концептуальное здание современной теоретической геохимии как одной из фундаментальных основ учения о биосфере.

Исследования геологов и химиков XIX в. подготовили базу для формирования геохимии как науки. Накопленные ими знания позволили В. И. Вернадскому сформулировать основные проблемы и задачи геохимии, обсуждению которых посвящены его фундаментальные труды (Вернадский, 1927, 1965, 1994). Первый отечественный учебник по геохимии написал ученик В. И. Вернадского А. Е. Ферсман. В последующие годы учебники геохимии были написаны и опубликованы

многими авторитетными учеными. Каждый из этих учебников, естественно, имеет свои особенности, соответствующие научным пристрастиям его автора.

Геохимия – наука о поведении и распределении химических элементов в Земле и планетах земной группы, а также о законах, ими управляющих. В формулировке А. Е. Ферсмана на первом месте стоит изучение истории химических элементов-атомов в земной коре, а на втором – их поведение в различных термодинамических и физико-химических условиях.

Поведение химических элементов, их подвижность или инертность в той или иной физико-химической обстановке определяется сочетанием внутренних и внешних факторов. К внутренним факторам относятся свойства самого элемента: физические, химические, биологические, а к внешним – параметры окружающей среды. Распределение химических элементов в Земле в целом и в отдельных геосистемах определяется сочетанием физических, химических и биологических, а в современную эпоху еще и антропогенных процессов.

Методологически геохимия подразделяется на геохимию элементов, систем и процессов. Эти компоненты геохимии рассматривают ее фундаментальные проблемы с разных позиций. Геохимия элементов изучает и описывает поведение конкретного элемента в разных системах и процессах. Здесь во главу угла поставлены внутренние факторы миграции – свойства химических элементов, обусловленные строением их атомов: электроотрицательность, валентность, предпочтительный тип связи в соединениях и т. д. Геохимия систем описывает поведение некоторого набора разных химических элементов в конкретных геосистемах. Здесь методологически центральное место занимает физико-химический анализ, основанный на законах и положениях равновесной термодинамики, а также законы синергетики – саморазвития целостных систем. Наконец, геохимия процессов рассматривает факторы и механизмы перемещения химических элементов в пространстве, обусловленные градиентами потенциалов различных переменных: температуры, давления, плотности, концентрации и др. При этом в одном и том же процессе разные химические элементы и системы ведут себя по-разному. Здесь, естественно, во главе угла стоят законы кинетики и динамики. Эта триединая концепция фундаментальной геохимии исторически устоялась и методологически оправдана с точки зрения ее многочисленных практических приложений.



А. Е. Ферсман

В естественных науках наиболее универсальным концептуальным подходом является термодинамический. Законам термодинамики подчиняются как косные (неживые), так и биологические системы. Даже антропогенные факторы, имеющие трудно предсказуемую социальную компоненту, поддаются термодинамическому анализу. Поэтому термодинамический подход принят автором в качестве базового при рассмотрении геохимии элементов, систем и процессов.

Фундаментальная геохимия – это система законов, управляющих поведением химических элементов в Земле, планетах земной группы и различных их компонентах (системах). Речь идет, конечно, в первую очередь о законах количественных, позволяющих описывать геохимические процессы *числом и мерой*. К ним относятся, естественно, фундаментальные теории и законы химии.

- Закон сохранения массы и энергии, впервые сформулированный М. В. Ломоносовым в 1760 г.

- Периодический закон Д. И. Менделеева, современная трактовка которого гласит: «Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины положительного заряда ядра их атомов». Также периодически изменяется и структура всей электронной оболочки атомов, а не только ее внешних слоев. К основным периодически изменяющимся свойствам элементов относятся потенциал ионизации атомов, сродство к электрону, радиус атома, степень окисления (электровалентность) (Угай, 2002).

- Теория химического строения, определяющая зависимость свойств химических соединений от их строения. В соответствии с квантовыми закономерностями структура электронной оболочки атома в нормальном состоянии однозначно определяется зарядом ядра или порядковым номером элемента в периодической системе.

Однако в геохимии открыто много законов описательных, законов-выводов, результирующих большой объем полевых исследований. Например:

- закон Кларка – Вернадского о «всюдности» химических элементов;

- закон Вернадского о роли живого вещества в геохимических процессах;

- геогенетический закон Рундквиста;
- биогеохимические законы Перельмана;
- ландшафтно-геохимические законы Алексеенко;
- и др.

Вопросы геохимического «законодательства» рассматривались многими авторами, начиная с А. Е. Ферсмана, который в своей «Геохимии» упоминает:

- модель атома Бора;
- второй закон кристаллохимии Капустинского;

- закон четности – один из основных законов кларков;
- закон Оствальда об отдельных ступенях процессов;
- закон Вант-Гоффа о двойных соединениях;
- минералогическое правило фаз Гольдшмидта;
- законы эвтектической кристаллизации Фогта;
- правило Розенбуша о порядке кристаллизации;
- принцип Ле-Шателье;
- закон Гесса;
- принцип Бертело.

Это, конечно, не система законов геохимии. Да и сегодня вряд ли можно предложить такую систему. Это – задача будущего.

Биосфера – особая оболочка Земли. Здесь важнейшую роль играет живое вещество, поэтому поведение химических элементов в биосфере существенно иное, чем в косных геосистемах, и поэтому геохимию биосферы целесообразно выделить в самостоятельный раздел геохимии.

ГЛАВА 1

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ) И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЕОХИМИИ

Аппарат равновесной термодинамики широко используется в различных областях наук о Земле: минералогии, геохимии, петрологии. В последнее время все острее ощущается потребность в универсальном инструменте для описания систем разной природы: геохимических, биологических, техногенных, социальных. Термодинамика удовлетворяет этому требованию. Удобным и наглядным способом описания химических (в частности геохимических) систем является построение диаграмм состояния – важнейшего элемента физико-химического анализа, разработанного Н. С. Курнаковым и его последователями. Этот способ, который также называется геометрической термодинамикой, широко используется в петрологии, минералогии и геохимии.

Желающие подробно ознакомиться с учением о физико-химическом анализе могут обратиться к прекрасной книге В. Л. Аносова и С. А. Погодина (1947). Петрологи и минералоги пользуются написанной специально для этих направлений науки книгой А. Н. Заварицкого и В. С. Соболева (1961). Однако обе эти книги давно уже стали библиографической редкостью.

Поэтому прежде чем приступить к изложению основных разделов геохимии, целесообразно кратко осветить некоторые положения равновесной термодинамики и физико-химического анализа. Читатель, желающий более глубоко познакомиться с этими вопросами, может обратиться к специальной литературе (например, Гиббс, 1950; Сторонкин, 1967; Пармон, 1998).

Законы и понятия равновесной термодинамики

Классическая (равновесная) термодинамика основывается на трех положениях (законах). **Первый закон** отражает принцип сохранения энергии: прибыль (убыль) энергии в одной системе (или части системы) компенсируется противоположным действием в другой. Демокриту (ок. 460 – 370 лет до н. э.) можно приписать приоритет в формулировке первого начала термодинамики: «Ничто не возникает из ничего и ничего не переходит в ничто». При этом часто происходит переход энергии из одной формы в другую. При заданных значениях параметров все тела обладают определенным запасом внутренней энергии (U), которая включает кинетическую и потенциальную энергию молекул и соответственно зависит от температуры (T) и объема (V).

$$U = f(T, V).$$

Система может выполнять определенную работу либо за счет своей внутренней энергии, либо за счет внешней. Первый закон термодинамики говорит о невозможности вечного двигателя первого рода – выполнении работы без затраты энергии.

Второй закон термодинамики регламентирует направление самопроизвольных процессов. В вольном изложении его можно сформулировать так: самопроизвольные процессы протекают только в направлении уменьшения градиентов потенциалов. Создание градиента потенциала – работа, которая может быть выполнена только за счет внешнего источника энергии. Поскольку второй закон действует неукоснительно, таким источником энергии может быть только самопроизвольный процесс в системе, внешней по отношению к рассматриваемой. Критериями устойчивого равновесия изолированной системы являются минимум ее свободной энергии и максимум энтропии.

Энтропия. В термодинамике вместо обычного понятия математической вероятности используется термодинамическая вероятность (ω), равная числу способов, какими может быть осуществлено данное состояние. Функция ω неаддитивна и потому неудобна для расчетов. Поэтому была введена специальная функция вероятности, связанная с тепловыми характеристиками, обладающая свойством аддитивности и принимающая экстремальные значения при равновесии – энтропия (S):

$$S = k \ln \omega,$$

где k – постоянная.

Из этой формулы следует, что если распределение термодинамических вероятностей по некоторому параметру подчиняется нормальному закону, то распределение значений энтропии будет логарифмически нормальным (логнормальным). С этим, видимо, можно связать распространенность логнормального закона распределения в природе.

Второй закон утверждает невозможность создания вечного двигателя второго рода – машины, которая периодически превращает тепло среды при постоянной температуре в работу.

На втором законе основаны методы расчетов фазовых равновесий гетерогенных систем, например с использованием принципа минимизации свободной энергии. Гетерогенная система – это система, содержащая различные вещества в разных агрегатных состояниях. Условием равновесия гетерогенной системы является минимум суммы свободной энергии всех ее частей и равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах. Кроме того, условием равновесия двух (или более) фаз является равенство их удельных термодинамических потенциалов (Z):

$$Z = E - TS + PV,$$

где E – внутренняя энергия, S – энтропия, V – объем. Рассматривая T и P как независимые переменные, получим

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial Z}{\partial P} = V.$$

Поскольку энтропия всегда положительна, частная производная термодинамического потенциала по температуре отрицательна, следовательно, при постоянстве остальных параметров потенциал с повышением температуры падает.

Третий закон термодинамики гласит, что при низких температурах тела переходят в особое «вырожденное» состояние, при котором их свойства не зависят от температуры. На этом законе основаны расчеты равновесий по термическим данным с использованием либо абсолютных значений энтропии всех участвующих в реакции веществ, либо химических постоянных при некоторых дополнительных допущениях.

Учение о гетерогенных системах определяется (Сторонкин, 1967) как наука о взаимных превращениях фаз, в результате которых из-

меняются количественное соотношение и число фаз, а также их составы и свойства.

Приведем определения основных понятий термодинамики: компонентов, фаз, экстенсивных и интенсивных параметров.

Компоненты (по Гиббсу) – вещества, приращения концентраций которых независимы и в сумме выражают все возможные изменения в составе системы. Компонент по своей сути представляет химическую независимую переменную. Числом компонентов называется число индивидуальных веществ, входящих в систему, за вычетом числа химических уравнений, связывающих эти вещества (Жуховицкий, Шварцман, 1963). Для природной системы понятие компонента неоднозначно, оно зависит от необходимой глубины описания системы, поскольку согласно В. И. Вернадскому в любой природной системе присутствует практически вся система элементов Менделеева. В геохимии существуют понятия избыточных (макро) и дефицитных (микро) элементов. К дефицитным относят такие химические элементы, которые вследствие их малых концентраций не образуют самостоятельных фаз. Определяя число компонентов природной геохимической системы, можно ограничиться макроэлементами, хотя это и недостаточно строго, так как содержание микроэлементов в системе может ощутимо влиять на фазовые взаимоотношения.

Фаза. В определении фазы среди специалистов по термодинамике единодушия нет. Приведем несколько вариантов. «Обычно фазу определяют как гомогенную часть системы, отделенную от других частей поверхностью раздела» (Сторонкин, 1967, с. 11). Фаза – совокупность телесных комплексов, термодинамические свойства которых одинаково зависят от параметров состояния или, иначе говоря, описываются одним и тем же уравнением фазы (формулировка Вандер-Ваальса). А. А. Жуховицкий и Л. А. Шварцман (1963) называют фазой «совокупность телесных объектов, имеющих определенный химический состав и термодинамические свойства, отделенную от других фаз поверхностью раздела» (с. 150). Я. А. Угай (2002) пишет: «Фазой называется гомогенная часть гетерогенной системы, обладающая одинаковым химическим составом и термодинамическими свойствами, ограниченная поверхностью раздела, при переходе через которую свойства меняются скачком» (с. 15).

Под телесными комплексами понимаются макроскопические гомогенные части, образованные индивидуальными веществами или растворами и отделенные друг от друга поверхностями раздела.

Экстенсивными называют такие свойства (параметры), величины которых пропорциональны массе (термодинамические потенциалы, энтропия, объем). Эти параметры обладают свойством аддитивности.

К *интенсивным* относят такие свойства (параметры), величины которых не зависят от массы. Это все молекулярные и удельные свойства (например, концентрация, активность), температура и давление.

Равновесие. Термодинамическое толкование термина *равновесие* относится к такому состоянию гетерогенной системы, при котором все ее части непрерывно и обратимо обмениваются между собой веществом и энергией, т. е. равновесие это динамическое. Условием термодинамического равновесия, как уже было сказано, является минимум суммарной свободной энергии. Это означает, что фазовый состав системы при конкретных внешних условиях однозначно регламентируется этим требованием.

Для природных геохимических систем решение вопроса о достижении равновесия представляет довольно трудную задачу. Если говорить строго, то в достаточно крупных природных системах равновесие вообще не достигается. Речь может идти только о большем или меньшем приближении к состоянию равновесия. При этом в отношении одних факторов равновесие в системе может быть практически достигнуто, а в отношении других вследствие низких скоростей соответствующих процессов не достигаться в течение длительного времени. В таких случаях говорят о метастабильных равновесиях. Может возникнуть вопрос: если термодинамическое равновесие в природных системах редкость, то есть ли смысл в использовании для их описания аппарата равновесной термодинамики? Ответ однозначный – да, есть. Во-первых, в природе существуют геохимические системы, весьма близкие к равновесию. К таковым можно отнести магматические расплавы, а также некоторые метаморфические и гидротермальные системы. Во-вторых, даже для систем, далеких от равновесия, термодинамические расчеты имеют смысл, так как они позволяют установить состояние, к кото-

рому система должна стремиться при условии ее хотя бы относительной изоляции.

Правило фаз – сформулированный Дж. У. Гиббсом важнейший принцип равновесной термодинамики, лежащий в основе физико-химического анализа, разработанного академиком Н. С. Курнаковым. Правило фаз определяет число степеней свободы системы (f) в зависимости от числа компонентов (K), переменных интенсивных параметров (T, P) и равновесных фаз (Φ). Оно является приложением известного математического закона: вариантность системы переменных, связанных между собой системой уравнений, равна числу переменных минус число уравнений, их связывающих.

Числом степеней свободы называется число параметров (T, P , концентрации компонентов), которые можно менять (в определенных пределах) без изменения числа фаз. При постоянном давлении правило фаз принимает вид

$$f = K - \Phi + 1.$$

В приведенном выражении правила фаз учтены только два интенсивных параметра – давление и температура. Однако в реальных условиях экзогенных геосистем дело осложняется наличием внешних физических полей и поверхностными явлениями. Тогда число степеней свободы увеличивается на дополнительное число независимых параметров. Для внешних полей это – число независимых значений напряженности одного или нескольких полей. Для поверхностных явлений это число фаз, имеющих искривленные поверхности раздела (Русанов, 1960). Искривленными являются такие границы раздела, когда размер частицы (r) соизмерим с толщиной адсорбированной пленки (h): $r \leq h$.

Соответственно границы раздела, удовлетворяющие условию $r \gg h$, называются плоскими. В случае, когда все границы раздела искривленные, каждая фаза имеет свое давление на поверхности раздела и, следовательно, число различных значений давления равно числу фаз и правило фаз принимает вид

$$f = k + 1,$$

т. е. число степеней свободы системы не зависит от числа фаз.

Правило фаз дает возможность рассчитать максимальное число фаз в равновесной системе в зависимости от числа компонентов. Для обычной ситуации, когда правило фаз записывается в виде

$$f = k + 2 - \Phi,$$

предельное число равновесных фаз в однокомпонентной системе равно 3, в двухкомпонентной – 4, в трехкомпонентной – 5. Введение любого ограничения, например $P = \text{const}$, сокращает число степеней свободы, а следовательно, и максимальное число равновесных фаз на единицу.

Системы, не имеющие ни одной степени свободы, называют невариантными, имеющие одну степень свободы – моновариантными, две – дивариантными и т. д.

Важнейшим физическим полем, постоянно оказывающим влияние на геологические тела, является гравитационное. Энергия тела с массой m зависит от его положения в пространстве. Изменение свободной энергии фазы массой M , содержащей n_i молей компонента с молекулярным весом M_i при подъеме (опускании) его на высоту h равно

$$\left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{P,T} = gM = g \sum_i n_i M_i.$$

Учитывая, что химический потенциал компонента определяется как

$$\mu_{ui} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T}, \text{ можно записать } \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial h} \right)_{P,T} = gM_i.$$

Последнее выражение может быть использовано при рассмотрении распределения химических элементов в земной коре.

Влияние поверхностных явлений на фазовые взаимоотношения в системе обусловлено различием энергетического состояния атомов (ионов) на поверхности фазы и в ее объеме.

Фазовые диаграммы состояния

Задачей физико-химического анализа является установление зависимости между составами и свойствами сложных систем. Фазовая диаграмма описывает состояние равновесной химической системы в пространстве интенсивных параметров. Такие системы могут быть достаточно простыми (однокомпонентными) и сложными (многокомпонентными). Графический метод представления является очень наглядным, но пригодным лишь для сравнительно простых

систем. Системы четырех и более компонентные могут быть изображены лишь в виде сечений или проекций.

При чтении и интерпретации фазовых диаграмм состояния используются правило фаз и правило рычага. Правило фаз приведено выше. С помощью правила рычага определяется компонентный или фазовый состав в конкретной фигуративной точке и рассматриваемой системы. Фигуративная точка – геометрическое местоположение системы в пространстве интенсивных параметров.

Рассмотрим варианты некоторых сравнительно простых диаграмм состояния.

Однокомпонентные системы обычно описываются двухмерными диаграммами в координатах температура – давление. Например, фазовая диаграмма воды (рис. 1.1). Три поля диаграммы являются геометрическими местами точек существования воды в одном из трех возможных фазовых состояний: жидком, твердом и газообразном. В каждом поле система имеет две степени свободы

$$F = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Линии характеризуют равновесие двух фаз: вода – лед, вода – пар, лед – пар. На каждой линии система имеет одну степень свободы. В точке пересечения трех линий в равновесии находятся все три фазы, а система не имеет ни одной степени свободы.

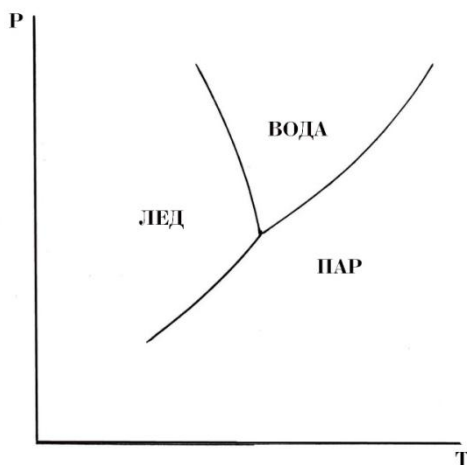


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма воды

Эта диаграмма является термодинамически строгой при условии, что H_2O можно рассматривать в качестве независимого компонента. В дальнейшем мы покажем, что в области отрицательных (по Цельсию) температур это не так.

Диаграмму состояния двухкомпонентной системы можно изобразить в трехмерном пространстве в координатах состав – температура – давление либо на плоскости в координатах состав – температура (или давление) при заданном значении другого интенсивного параметра. Геологи чаще пользуются диаграммами состав – температура при постоянном давлении. Такие диаграммы для конкретных систем получаются с помощью метода термографии. Рассмотрим основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем.

Диаграмма двухкомпонентной системы с простой эвтектикой (рис. 1.2). Этот случай характеризуется неограниченной взаимной растворимостью компонентов A и B в жидком состоянии и полным отсутствием взаимной растворимости компонентов и химических соединений – в твердом. Утверждение о полном отсутствии растворимости в твердом состоянии в определенной мере условно. В некоторых случаях, которые будут рассмотрены ниже, даже незначительная растворимость в твердом состоянии может оказать существенное влияние на фазовые взаимоотношения.

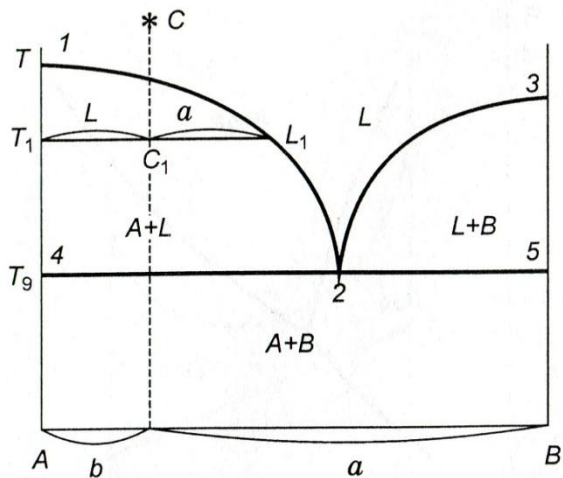


Рис. 1.2. Диаграмма двухкомпонентной системы с простой эвтектикой

На данной диаграмме присутствуют три линии, разделяющие четыре фазовых поля. Линии 1–2 и 2–3 называются линиями ликвидуса. Выше них твердые фазы не существуют. Линия 4–5 – линия солидуса. Ниже нее существуют только твердые (конденсированные) фазы. Выше линии 1–2–3 существует гомогенная жидкость переменного состава (расплав). В области 1–2–4 присутствуют две фазы – жидкость переменного состава и твердая фаза, по составу идентичная компоненту *A*. Количественное соотношение фаз (твердой и жидкой) в точке C_1 определяется по правилу рычага. Компонентный состав системы (или фазы, например, жидкой L_1) также определяется по правилу рычага на оси абсцисс. В области ниже линии 4–5 существуют в равновесии две фазы – твердая *A* и твердая *B*. Область 2–3–5 аналогична области 1–2–4.

В области выше линии 1–2–3 система имеет две степени свободы:

$$P = \text{const}, K = 2, \Phi = 1;$$

$$f = 2 + 1 - 1 = 2;$$

а в двухфазной области 1–2–4 (так же как в областях 2–3–5 и 4–5–*A*–*B*) одну ($f = 2 + 1 - 2 = 1$).

Это означает, что в однофазной области двухкомпонентной системы при постоянном давлении можно независимо менять два параметра: температуру и состав переменной фазы без изменения числа фаз. В двухфазных областях можно независимо менять только один параметр.

Таким образом, рассмотренная эвтектическая система характеризуется неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полным отсутствием их взаимной растворимости в твердом. Иначе говоря, ниже линии 4–5 имеет место механическая смесь двух фаз. Наличие в системе двух (или более) контактирующих твердых фаз обуславливает понижение температуры начала плавления вследствие совместного действия поверхностных энергий фаз в месте контакта, где сначала появляются жидкие пленки и лишь потом – объемная жидкая фаза. Максимальное снижение температуры плавления имеет место в точке эвтектики.

Диаграмма двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии (рис. 1.3). Отличие этой диаграммы от системы с простой эвтектикой в том, что появляются две однофазные области, характеризующие пределы существования твердых фаз переменного

состава: S_a – твердого раствора на основе A и S_b – твердого раствора на основе B . Соответственно, в области 4–5–7–6 сосуществуют две твердые фазы переменного состава. Линии 4–6 и 5–7 показывают изменение растворимости B в A и A в B в зависимости от температуры.

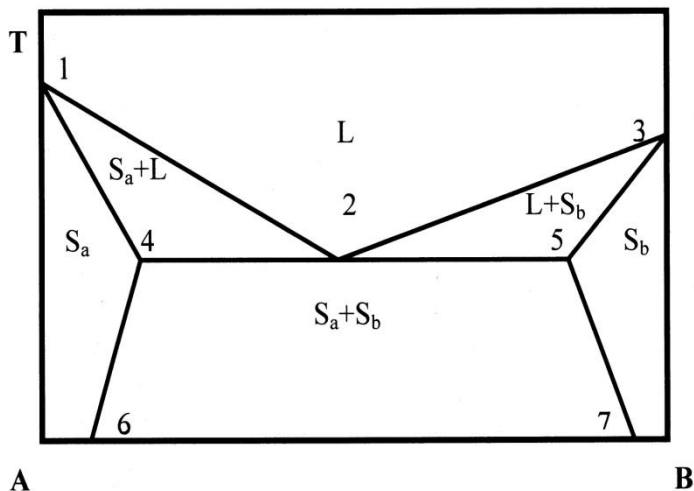


Рис. 1.3. Диаграмма двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Диаграмма двухкомпонентной системы с перитектикой (рис. 1.4). Спецификой этой диаграммы является наличие инконгруэнтно плавящегося соединения. Инконгруэнтным называется такое плавление, когда образующаяся жидкая фаза по составу не идентична плавящемуся кристаллическому соединению.

Рассмотрим процесс плавления фазы A_4B . При повышении температуры фигуративная точка системы оказывается в поле $A + L$, где в равновесии находятся твердое A и жидкость переменного состава. Таким образом, фаза A_4B при плавлении разлагается на фазу A и жидкость, обогащенную компонентом B .

На рис. 1.5 показана диаграмма с конгруэнтно плавящимся соединением. Эта диаграмма может быть условно разбита на две диаграммы с простой эвтектикой и в особых комментариях не нуждается.

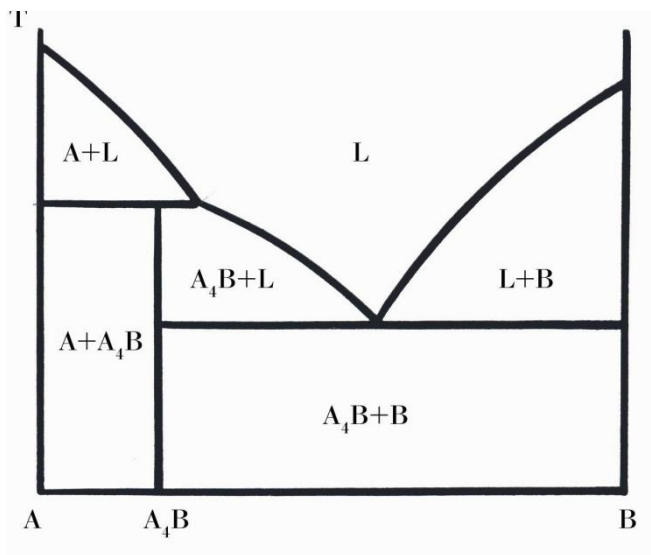


Рис. 1.4. Диаграмма двухкомпонентной системы с перитектикой

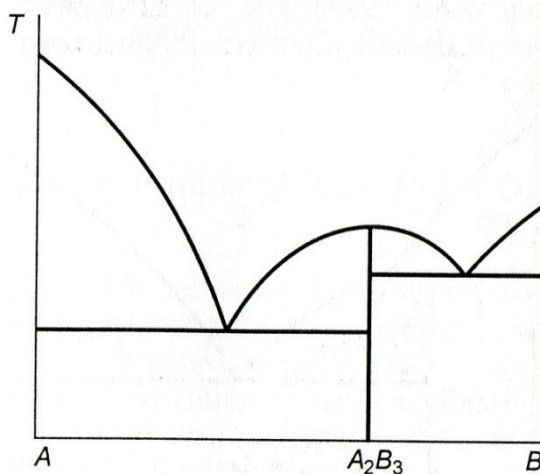


Рис. 1.5. Диаграмма двухкомпонентной системы с промежуточным соединением постоянного состава, плавящимся конгруэнтно (без разложения)

Промежуточное соединение может иметь и переменный состав (рис. 1.6). Описание этой диаграммы также не представляет особых трудностей.

Диаграмма двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии (рис. 1.7).

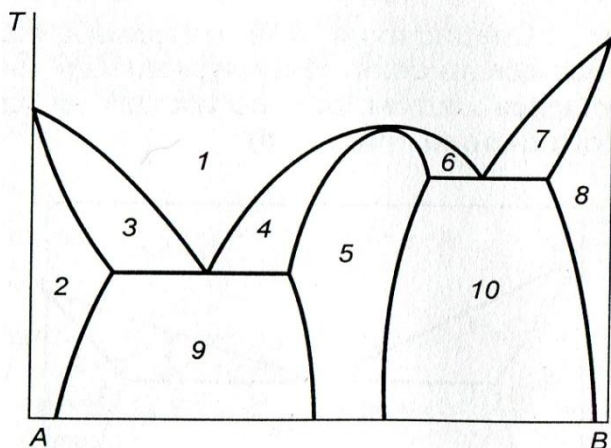


Рис. 1.6. Диаграмма двухкомпонентной системы с промежуточным соединением переменного состава

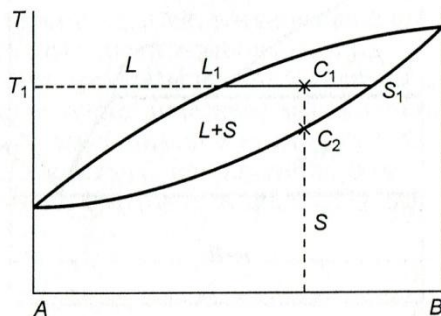


Рис. 1.7. Диаграмма двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии

Диаграмма имеет три области: две однофазные (выше кривой ликвидуса и ниже кривой солидуса) и одну двухфазную.

Следует напомнить, что мы рассматриваем равновесные системы. Это означает, что при понижении (или повышении) температуры система в любой момент времени успевает прийти в состояние равновесия. Это особенно важно подчеркнуть в данном случае, так как при некоторой достаточно большой скорости охлаждения системы образовавшаяся твердая фаза может не успеть прореагировать с жидкой фазой и часть ее сохранится в метастабильном состоянии. Тогда вновь кристаллизующиеся твердые фазы будут нарастать на предыдущие и путь кристаллизации системы изменится. В таком случае образуются зональные твердые фазы (зональные кристаллы). Процесс, при котором скорость охлаждения превышает скорость достижения равновесия, называется закалкой. При этом абсолютная скорость охлаждения может быть весьма малой.

Конкретным примером такой системы является пара широко распространенных в природе минералов – плагиоклазов, зональные кристаллы которых далеко не редкость. Говоря о закалке, мы вышли за рамки равновесной термодинамики и коснулись кинетических аспектов. Подробнее они будут рассмотрены в гл. 3 «Геохимия процессов».

Теперь рассмотрим ситуацию, когда в некотором диапазоне температур под влиянием другого интенсивного параметра появляется зона (в области S) с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге (рис. 1.8, a).

Этот пример показывает, что при изменении вариантности системы за счет действия дополнительных интенсивных параметров диаграмма состояния системы может заметно изменяться и что в реальной действительности все значительно сложнее, чем в упрощенных термодинамических моделях.

При любом математическом или физико-химическом моделировании надежность и возможная область применения модели определяется начальными условиями: «что заложишь – то и получишь». Чрезмерное упрощение снижает надежность. Чрезмерное усложнение затрудняет расчеты. Приходится искать некоторый оптимум. Кроме того, необходима верификация модели – ее проверка в ключевых точках другими методами, например, экспериментальными. Естественно, ошибки возможны и в экспериментах. Поэтому для

геохимических исследований желательно сочетание трех независимых методов: полевые наблюдения, физический эксперимент и физико-химическое (математическое) моделирование.

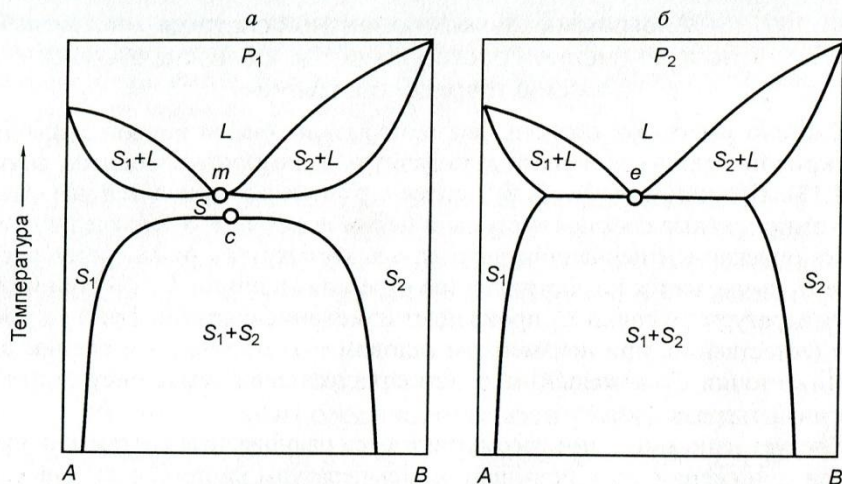


Рис. 1.8. Схематические диаграммы, иллюстрирующие влияние дополнительного интенсивного параметра (например, давления): а – кривая распада твердых растворов не пересекает область плавления; б – кривая распада твердых растворов пересекает область плавления

Диаграмма двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (рис. 1.9). На этой диаграмме поле $L_1 + L_2$ является областью ограниченной растворимости в жидком состоянии. Процесс распада гомогенной жидкости на две несмешивающиеся называется ликвацией. Остальные поля этой диаграммы рассмотрены в предыдущих случаях.

Наконец, на рис. 1.10 показана диаграмма *двухкомпонентной системы с газовой фазой*. Здесь имеет место неограниченная растворимость в газовой и жидкой фазах и ограниченная растворимость в твердой фазе. Очевидно, что с появлением газовой фазы давление играет более существенную роль. Поэтому появляется необходимость построения трехмерных диаграмм или их сечений.

Из рассмотрения описанных диаграмм состояния следует, что введение в систему дополнительного компонента приводит к снижению температуры плавления (кристаллизации). Диаграммы плавко-

сти принципиально не отличаются от диаграмм растворимости. В обоих случаях имеет место взаимная растворимость компонентов друг в друге, влияющая на термодинамическое поведение системы. Следует особенно подчеркнуть, что снижение температуры плавления происходит и при добавлении более тугоплавкого компонента. Это явление для разбавленных растворов было рассмотрено Раулем и Вант-Гоффом. При отсутствии диссоциации растворяющегося вещества понижение температуры кристаллизации (плавления) зависит от свойств растворителя и пропорционально концентрации (m) растворяющегося вещества $\Delta T = Km$, где K – криоскопическая постоянная. Однако для концентрированных растворов, не подчиняющихся закону Рауля, это правило не работает.

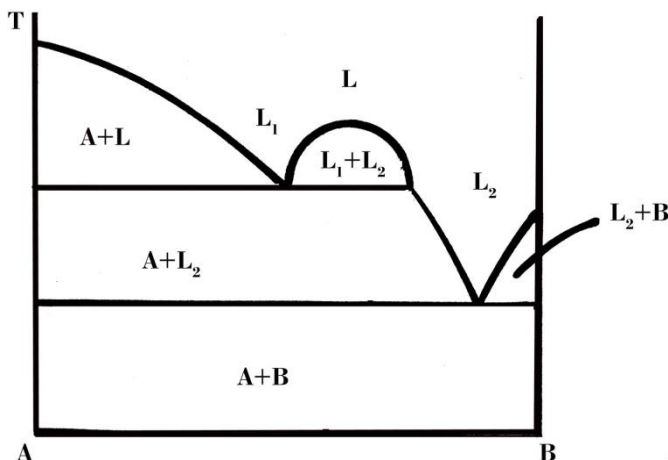


Рис. 1.9. Диаграмма двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии

Для непрерывных твердых растворов Ван-Лааром выведены уравнения, позволяющие построить кривые равновесия (Заварицкий, Соболев, 1961):

$$\ln \frac{x'_a}{x_a} = \frac{\Delta Q_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right); \ln \frac{x'_b}{x_b} = \frac{\Delta Q_b}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right),$$

где x' – мольные доли компонентов соответственно в твердой и жидкой фазах; ΔQ_a и ΔQ_b – мольные теплоты плавления обоих компонентов; T_a и T_b – температуры их плавления (абсолютные); T – температура равновесия твердой и жидкой фаз; R – газовая постоянная. Как показали дальнейшие исследования, это уравнение далеко не во всех случаях дает хорошее совпадение с экспериментальными данными, что свидетельствует о необходимости поисков иного подхода в подобных расчетах. Ниже мы покажем это на примере водных растворов.

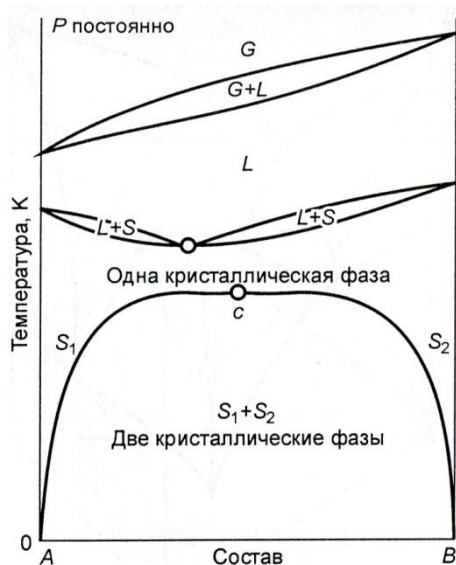


Рис. 1.10. Диаграмма двухкомпонентной системы с газовой фазой

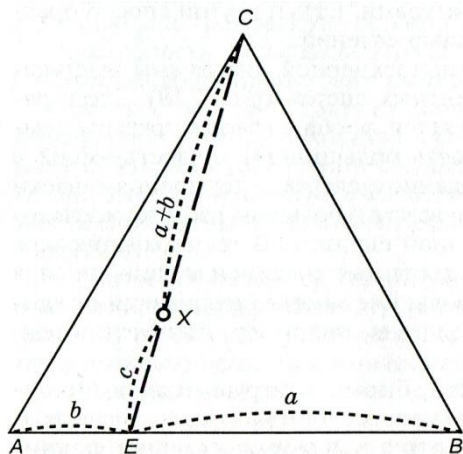
Диаграммы трехкомпонентных систем. Как можно было видеть при рассмотрении двухкомпонентных систем, состав системы задается не в абсолютных концентрациях, а в атомных долях. Это позволяет сократить число переменных на единицу: зная содержание одного компонента (x_1), содержание другого легко определить по разности $1 - x_1$. Для двухкомпонентной системы ее химический состав выражается прямой линией, соединяющей фигуративные точки компонентов.

Для трехкомпонентной системы в качестве геометрического места точек, характеризующих все возможные варианты состава, ис-

пользуется равносторонний треугольник (рис. 1.11). Вершины треугольника соответствуют чистым веществам (компонентам): A , B , C . Каждая сторона треугольника отражает составы одной из трех двухкомпонентных систем, которые являются как бы составными частями трехкомпонентной системы. Этот треугольник является основанием трехмерной фазовой диаграммы состав – температура. Переход от двухкомпонентной системы к трехкомпонентной, естественно, сопровождается увеличением степеней свободы: точка превращается в линию, линия – в поверхность, поверхность – в объем.

Трехкомпонентную фазовую диаграмму можно изобразить на плоскости подобно тому, как на карте изображают рельеф земной поверхности, с помощью проекции на плоскость. В этом случае изолинии представляют геометрическое место точек с равными температурами. Есть и другой способ представления трехмерных диаграмм – с помощью сечений.

Рис. 1.11. Определение компонентного состава трехкомпонентной системы



Таковыми изотемпературными сечениями трехмерной диаграммы являются *диаграммы растворимости* двухкомпонентных систем. Здесь растворитель (в геохимии обычно – вода) является, вообще говоря, третьим компонентом. Однако поскольку растворимость большинства существующих в природе минералов довольно мала, вода в данном случае термодинамически избыточный компонент. Это значит, что она всегда в большом избытке и, следовательно, ее активность можно считать равной единице. В тех геохимических системах, в которых присутствуют легкорастворимые соединения,

ионная сила раствора достаточно высока и активность воды уже заметно отличается от единицы. Это влечет за собой серьезные последствия, например понижение температуры замерзания раствора.

Растворение, так же как и плавление вещества, бывает конгруэнтным и инконгруэнтным. Конгруэнтное растворение – это процесс, при котором твердая фаза переходит в раствор без изменения соотношения между валовыми содержаниями ее компонентов. При этом формы нахождения этих компонентов в жидкой фазе могут быть разными. При инконгруэнтном растворении соотношение компонентов в растворе не отвечает их стехиометрии в твердой фазе. Это может быть только тогда, когда в процессе растворения образуется новая фаза.

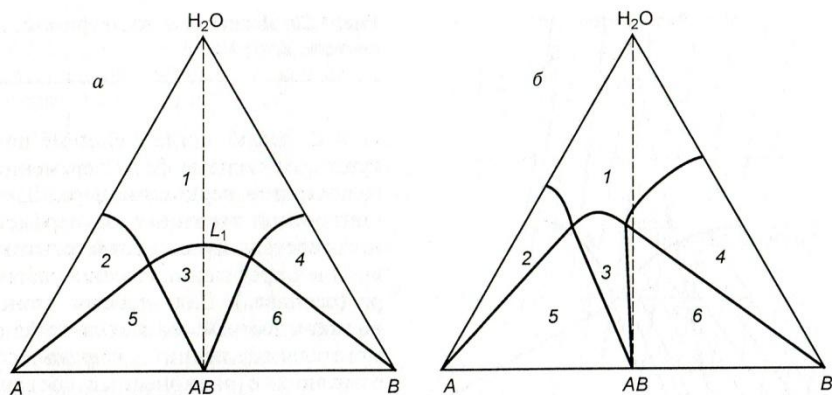


Рис. 1.12. Диаграммы растворимости: *a* – с конгруэнтно растворяющимся соединением; *б* – с инконгруэнтно растворяющимся соединением

Таким образом, под термином *растворимость* следует понимать предельную концентрацию раствора, находящегося в равновесии с данной твердой фазой и только с ней. Иначе говоря, термин *растворимость* для инконгруэнтно растворяющегося соединения абсурден.

Таким образом, анализ реальных фазовых диаграмм состояния позволяет сделать важные для геохимии выводы.

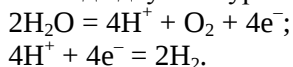
Некоторые методические вопросы построения фазовых диаграмм состояния. Среди большого разнообразия диаграмм состояния гетерогенных систем несколько особняком стоят диаграммы, фазовые переходы в которых связаны с реакциями окисления – вос-

становления. Эти диаграммы важны при исследовании взаимодействий в системах типа «вода – порода». Метод построения таких диаграмм разработан М. Пурбэ, а позднее развит Р. Гаррелсом и другими исследователями. Интенсивное использование диаграмм Пурбэ минералогами и геохимиками способствовало внедрению в геологию идей физической и неорганической химии.

В качестве координат диаграмм Пурбэ могут использоваться различные функции. Как правило, это концентрации (активности) наиболее важных компонентов системы. Чаще других используются диаграммы в координатах окислительный потенциал – рН. Окислительный потенциал выражают двумя способами. Для температур, близких к комнатной, удобнее пользоваться Eh – окислительно-восстановительным потенциалом полуреакции или, иначе, потенциалом полуэлемента, измеренного относительно стандартного водородного электрода, потому что его величина может быть инструментально измерена. Для области повышенных температур такие измерения невозможны, поэтому в этом случае предпочтительнее пользоваться величиной парциального давления кислорода P_{O_2} . Использование этой функции в качестве координаты имеет ряд преимуществ:

- в эксперименте ее можно задавать специальными буферными смесями;
- есть принципиальная возможность ее непосредственного измерения масс-спектроскопически;
- диаграммы в этом случае более наглядны, так как многие линии равновесия параллельны оси рН или имеют малый наклон.

Взаимосвязь двух показателей окислительного потенциала видна из нижеследующего. Реакцию диссоциации воды на кислород и водород можно записать в виде двух полуреакций:

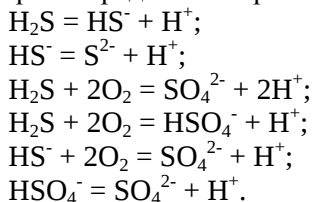


Для первой из них составим уравнение

$$Eh = E^0 - \frac{2,303RT}{f} pH + \frac{2,303RT}{4f} \lg P_{O_2}, \quad (1.1)$$

где E^0 – потенциал полуэлемента в стандартном состоянии, R – универсальная газовая постоянная, f – число Фарадея. Из трех переменных в уравнении (1.1) любые две могут быть выбраны в качестве независимых координат.

Рассмотрим процедуру расчета диаграмм Пурбэ на примере сульфидных систем (рис. 1.13). В этом случае сера является «сквозным» элементом и, следовательно, поля устойчивости ее форм определяют протекающие реакции между минеральными фазами. Поэтому прежде всего нужно рассчитать линии равновесия между формами серы, которые определяются реакциями:



Расчет линии равновесия между двумя формами в растворе или в твердой фазе заключается в следующем. Например, для первой из приведенных реакций. Константа равновесия (равных активностей) двух форм серы выражается уравнением

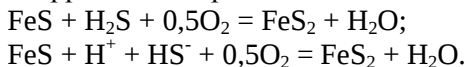
$$-\lg K = -pH.$$

Константа равновесия связана с изменением свободной энергии реакции выражением

$$\lg K = \frac{\Delta G}{2,303RT};$$

$\Delta G_p = \Delta G_{\text{HS}^-} - \Delta G_{\text{H}_2\text{S}}$, поскольку ΔG_{H^+} по определению равно 0.

Рассчитав таким образом величину $\lg K$, определяем положение линии равновесия, которая в данном случае не зависит от окислительного потенциала. Аналогично рассчитываются все остальные линии равновесия. Уравнения реакций равновесия минеральных форм несколько трансформируются в зависимости от того, какая форма серы устойчива в данных условиях. Например, для равновесия пирротина с пиритом:



Для минералогических и геохимических исследований представляет интерес использование и других координат для построения диаграмм Пурбэ: температуры, суммарной активности растворенных форм серы, углерода и др.

В заключение этого раздела необходимо сказать о применимости равновесных диаграмм состояния к реальным природным системам, в которых равновесие, как правило, не достигается. Подобные диа-

граммы следует рассматривать как некий предел, к которому система должна стремиться при отсутствии или минимизации внешних поступлений вещества и энергии. Сопоставляя результаты полевых наблюдений с термодинамическими расчетами, можно оценить степень удаленности природных систем от равновесия.

В последние несколько десятилетий получило распространение компьютерное моделирование геохимических систем, основанное на уравнениях равновесной термодинамики. Наиболее известные школы, разрабатывающие его методологию, сформировались в США и России.

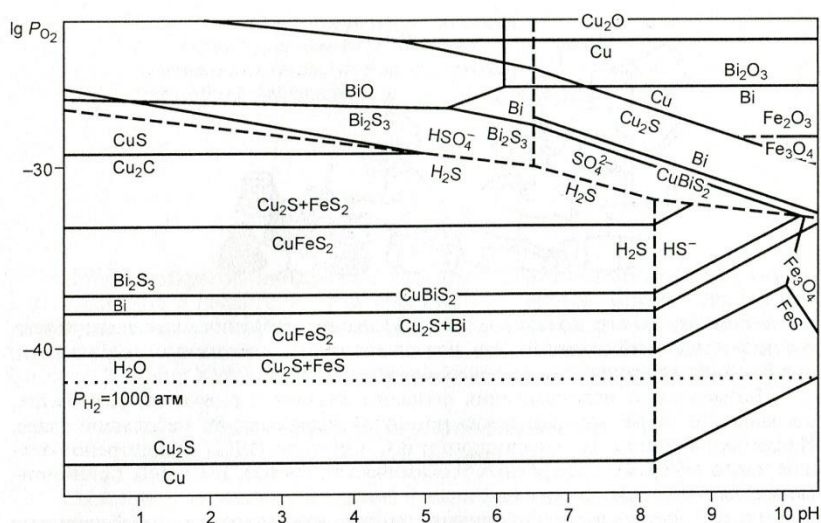


Рис. 1.13. Пример диаграммы Пурбэ для системы Cu – Bi – Fe – S – H₂O

Таким образом, аппарат равновесной термодинамики является хорошим инструментом для исследования и описания природных геохимических систем. Однако при пользовании этим инструментом необходимо помнить об одном очень важном правиле моделирования: «что заложишь, то и получишь». Ошибка в формулировании начальных и граничных условий, неучет какого-либо важного фактора или компонента могут привести к неверным результатам и выводам. Поэтому при исследовании геохимических систем оптималь-

ным является сочетание компьютерного моделирования, лабораторных физических экспериментов и полевых наблюдений. Это позволит минимизировать возможность ошибок путем перекрестных проверок в ключевых точках.

Возможности использования фазового анализа в геохимии несравненно шире, чем показано в этой сравнительно небольшой главе. Например, в книге А. Н. Заварицкого и В. С. Соболева (1961) представлено большое число диаграмм конкретных геохимических систем, имеющих принципиальное значение для геологии.

В заключение этой главы еще раз предостережем читателя: теоретические построения обязательно должны проверяться хотя бы в ключевых точках физическими экспериментами и исследованиями природных объектов.

ГЛАВА 2

ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

История открытия

История открытия химических элементов уходит своими корнями в древние эпохи. Согласно В. Ф. Барабанову (1985), уже в неолите человек знал 6 элементов: углерод, свинец, золото, медь, железо и серебро. Затем за длительный период до начала XVIII в. было открыто всего 8 элементов: олово, ртуть, сурьма, цинк, мышьяк, висмут и фосфор. К концу XVIII в. было известно 28 элементов, а к концу XIX – 81.

Информацию о химическом составе материи за пределами Земли можно получить из следующих источников:

- спектроскопическое изучение Солнца, звезд, комет и т. д.;
- изучение тяжелых частиц космических лучей, солнечного ветра с помощью шаров-зондов;
- анализ состава метеоритов, изучение поверхности Луны,
- теоретические расчеты относительных количеств элементов, образующихся при ядерных процессах.

На основании осреднения информации, полученной из этих источников, и складывается картина распределения химических элементов во Вселенной, показывающая не очень большие колебания относительных количеств элементов в разных частях Вселенной и позволяющая выявить следующие особенности (рис. 2.1):

- чрезвычайно высокую распространенность водорода и гелия;
- тенденцию уменьшения распространенности элемента с увеличением атомного номера;
- более высокую распространенность элементов с четными номерами;

• отдельные резкие «выбросы», например, относительно низкую распространенность лития, бериллия и бора и относительно высокую – железа, никеля и свинца.

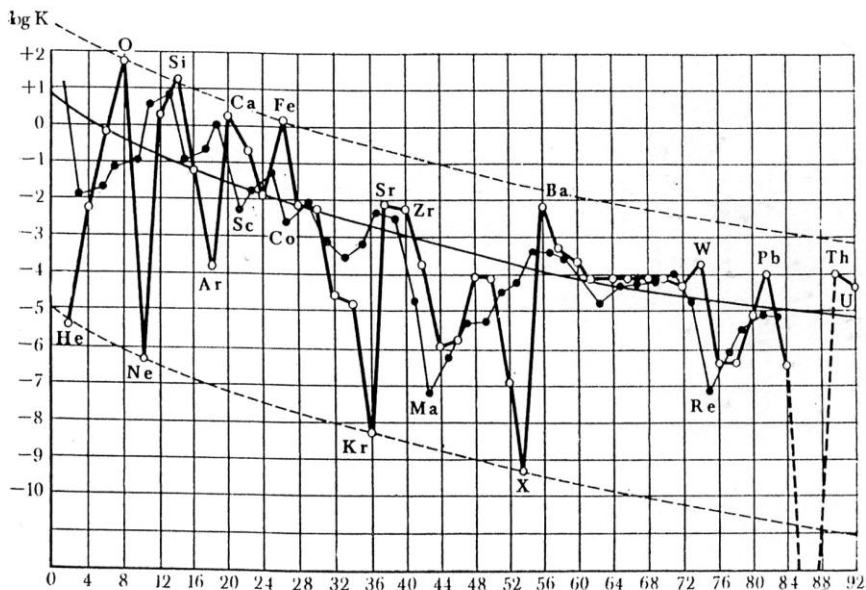


Рис. 2.1. Распространенность химических элементов в зависимости от атомного номера (по А. Е. Ферсману): K – распространенность относительно углерода; $K_C = 1$; $\lg K_C = 0$. Сплошная линия – усредненная зависимость $\lg K$ от атомного номера. Пунктирные линии – диапазон колебаний $\lg K$

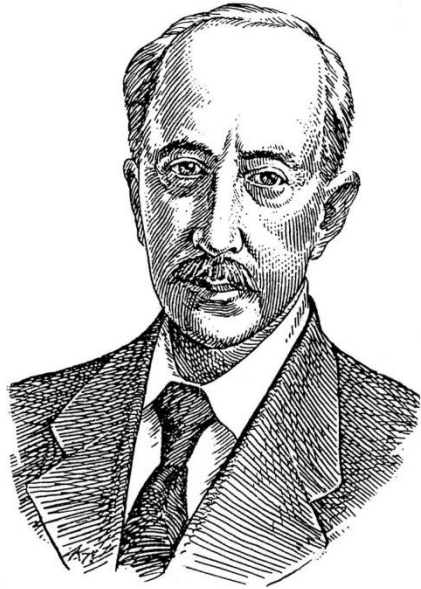
По современным представлениям Вселенная состоит на 75,4 % из водорода, на 23,1 % из гелия и лишь 1,5 % приходится на все другие элементы. Зависимость распространенности химических элементов от их атомных номеров близка к экспоненте. Считается, что более тяжелые элементы образуются из более легких в результате термоядерных реакций в ядрах крупных звезд. Поэтому распространенность элементов скорее связана с их ядерными свойствами, чем с химическими особенностями.

Если из космического материала удалить летучие компоненты, то остаток будет иметь состав, близкий к составу метеоритов, в которых отношение металлическая + сульфидная фаза : силикатная фаза примерно равно отношению масс ядра и мантии Земли. Это довод в пользу того, что метеориты и планеты земной группы являются дегазированным средним космическим материалом. Поэтому вещество метеоритов принято рассматривать в качестве эталона при анализе состава Земли.

Верхние оболочки Земли (земная кора, гидросфера и атмосфера) составляют относительно небольшую часть ее массы, поэтому химический состав Земли определяется

прежде всего составом ядра и мантии. Считается, что ядро в основном состоит из железа с примесью никеля и некоторых более легких элементов (C, Si, S), а также допускается присутствие Mg и O. Главная трудность в определении химического состава ядра в том, что мы не знаем свойств вещества при таких высоких давлениях. Некоторые исследователи считают ядро зоной нулевого химизма, где под действием высоких давлений атомы теряют свои электронные оболочки, а следовательно, и присущие им в нормальных условиях химические свойства.

Мантия, средний атомный вес которой близок к 12, состоит в основном из силикатов и окислов железа и магния. Большое сходство по химическому составу каменных метеоритов и ряда земных горных пород позволило высказать предположение, что соотношение основных химических элементов в Земле близко к таковому в метеоритах. На этом основании рассчитан средний гипотетический состав Земли, %: железо – 41,67; кислород – 27,27; кремний – 12,23;



Ф. У. Кларк

магний – 10,68; никель – 3,14; сера – 1,41; кальций – 1,06; алюминий – 1,02; калий – 0,74. Цифры в разных источниках различаются, но последовательность элементов сохраняется.

В ходе эволюции Земли произошла дифференциация ее вещества. Преобладающими химическими элементами в разных зонах Земли по геохимическим представлениям являются (в порядке убывания): в ядре – Fe, Ni, Mg...; в мантии – O, Fe, Si...; в земной коре – O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti... Кроме того, земная кора содержит в повышенных (относительно средних для Земли) концентрациях U, Ba, Rb, Sr. Количественную распространенность химических элементов в земной коре впервые установил Ф. У. Кларк, посвятивший этим исследованиям более 40 лет. В его честь А. Е. Ферсман предложил термином *кларк* обозначать среднее содержание химических элементов в земной коре, какой-либо ее части, Земле в целом, а также в планетах и других космических объектах.

По подсчетам В. И. Вернадского, в морях и океанах содержится $1,4 \cdot 10^{18}$ т воды, в поровом пространстве горных пород – $n \cdot 10^{17}$ т, вода и лед суши в сумме составляют $4 \cdot 10^{15}$ т. Лишь 6,3 % суммарного объема воды Земли относится к категории пресных вод, но только половина ее находится в форме, доступной для использования человеком. Основными элементами, растворенными в морской воде, являются Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C.

В составе атмосферы преобладают, %: азот – 78,1; кислород – 20,9; аргон – 0,9; углекислый газ – 0,03; на долю всех остальных элементов приходится всего 0,07 %.

Свойства химических элементов, определяющие их геохимическое поведение

Свойства химических элементов – физические (термические, гравитационные, радиоактивные и др.); химические (электроотрицательность, валентность, координационное число и т. д.) и биологические – относятся к внутренним факторам миграции элементов в различных геосистемах и в различных процессах. Вся совокупность внутренних факторов определяет формы существования химических элементов в природных системах и агрегатные состояния этих форм.

Существуют три основных агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное, а также переходные между ними. Различия меж-

ду агрегатными состояниями с точки зрения возможности миграции в них химических элементов определяются наличием или отсутствием ближнего и дальнего порядков. Так, твердые кристаллические вещества имеют и ближний, и дальний порядок, соответственно атомы в них являются жестко закрепленными и, следовательно, малоподвижными. Жидкости характеризуются наличием ближнего и отсутствием дальнего порядка, что определяет возможность их перетекания. Подвижность жидкости зависит от ее вязкости. Твердые аморфные вещества в определенной мере аналогичны жидкостям, поскольку также характеризуются отсутствием дальнего порядка. Они могут рассматриваться как очень вязкие жидкости. Газообразные вещества не имеют ни ближнего, ни дальнего порядка и поэтому обладают наибольшей подвижностью. К веществам с промежуточным агрегатным состоянием относится, например, газовой-жидкий флюид, существующий в земных недрах при надкритических параметрах. Другим примером промежуточного агрегатного состояния являются граничные фазы, например, адсорбированные на минеральных поверхностях водные пленки, которые вследствие действия поверхностной энергии минеральных частиц приобретают дальний порядок.

Все возможные механизмы миграции химических элементов в природе можно разбить на две категории: миграция вместе со средой нахождения – *конвективный перенос* и миграция относительно среды нахождения – *диффузионный перенос*. Диффузионный перенос весьма интенсивен в газовой фазе и достаточно интенсивен в жидкостях. Диффузия в твердых телах, даже в масштабах геологического времени, вряд ли может внести существенный вклад в перераспределение химических элементов в геосистемах. Конвективный перенос в газах и жидкостях, несомненно, является наиболее действенным механизмом перераспределения вещества Земли. Таким образом, переход химических элементов из инертного состояния в подвижное связан либо с изменением собственного агрегатного состояния, либо с переносом в «чужую» подвижную среду вследствие растворения (в жидкости или газе).

Параметры перехода вещества в другое агрегатное состояние определяются его элементным составом и типом связи, т. е. внутренними факторами. Для гетерогенных систем положение границ фазовых переходов может существенно меняться в зависимости от

состава системы. Так, температура плавления горных пород в присутствии летучих компонентов (например, воды) может уменьшаться на несколько сотен градусов. Температура плавления смеси твердых фаз ниже температуры плавления чистой фазы (см. диаграмму с эвтектикой).

Подвижность химических элементов в значительной мере определяется формами их существования в природе, которые в свою очередь зависят от типа химической связи, характерной для данного элемента.

Металлическая связь характеризуется обобщением внешних электронов для нескольких атомов, что обуславливает хорошую электрическую проводимость металлов, как в твердом, так и в жидком состоянии. Металлы обладают также хорошей теплопроводностью.

Ковалентная, или *гомеополярная*, связь характеризуется обобщением валентных электронов между двумя атомами. Поэтому обобщенные электроны обладают малой подвижностью, а соединения с ковалентной связью являются электроизоляторами. Элементы, склонные к ковалентной связи, имеют на предвалентной орбитали 18 электронов. Соединения с ковалентной связью – плохие проводники тепла, как правило, имеют высокую температуру плавления, довольно устойчивы к внешним воздействиям и, следовательно, препятствуют миграции химических элементов.

Ионная (полярная) связь характерна для элементов с 8 электронами на предвалентной орбитали. В этом случае валентные электроны одного элемента (донора) переходят в окружение другого (акцептора). В полярных жидкостях (например, в воде) ионные соединения диссоциируют и становятся подвижными.

Известны соединения, характеризующиеся промежуточными типами связи: между металлической и ковалентной, между ковалентной и ионной. Процент ионности связи может быть вычислен приближенно по величинам электроотрицательности атомов в соединении (Pauling, 1932; Поваренных, 1956). Сила ковалентной, ионной или гибридной связи является функцией произведения электронейтральностей, числа связей, квадрата расстояния между центрами атомов. Гомеополярные связи, как правило, прочнее ионных, но бывают исключения в зависимости от межатомных расстояний. Имеется четкая корреляция между типом связи и атомным номером эле-

мента. Повышение температуры уменьшает силу химической связи, а повышение давления – увеличивает.

Говоря о химической связи, необходимо упомянуть о таком ее свойстве, как насыщаемость, которая проявляется в достижении динамического равновесия между силами притяжения и отталкивания. Теория химической связи направлена на понимание и количественное описание энергий взаимодействия частиц, их реакционной способности и т. д. Свойства тел: прочность, твердость, устойчивость к внешним воздействиям зависят в первую очередь от особенностей химической связи в них. Силы химического сродства сводятся главным образом к силам электрического взаимодействия.

Гетерополярная связь основана на стремлении атомов образовывать ионы, имеющие электронные оболочки ближайших атомов благородных газов. Способность атома при контакте с другими образовывать ион того или иного знака определяется величиной электроотрицательности атома (табл. 2.1), которая определяется (Угай, 2002) как полусумма потенциала ионизации (I) и работы сродства к электрону (E) $\text{ЭО} = (I + E)/2$. Величина потенциала ионизации находится в периодической зависимости от атомного номера элемента.

Таблица 2.1

Относительная электроотрицательность некоторых элементов
(Угай, 2002)

Порядковый номер	Элемент	ОЭО	Порядковый номер	Элемент	ОЭО
1	H	2,1	29	Cu(1)	1,8
3	Li	0,95	(29)	Cu(2)	2,0
4	Be	1,5	30	Zn	1,5
5	B	2,0	33	As	2,0
6	C	2,6	34	Se	2,4
7	N	3,0	42	Mo(4)	1,6
8	O	3,5	(42)	Mo(6)	2,1
9	F	3,9	47	Ag	1,9
11	Na	0,9	48	Cd	1,7
12	Mg	1,2	50	Sn(2)	1,7
13	Al	1,5	(50)	Sn(4)	1,9
14	Si	1,9	51	Sb(3)	1,8
15	P	2,1	(51)	Sb(5)	2,1

16	S	2,6	56	Ba	0,9
17	Cl	3,1	78	Pt	2,2
19	K	0,8	79	Au(1)	2,3
20	Ca	1,0	80	Hg	1,8
22	Ti(2)	1,1	81	Tl(1)	1,4
(22)	Ti(4)	1,6	(81)	Tl(3)	1,9
24	Cr(2)	1,4	82	Pb(2)	1,6
(24)	Cr(3)	1,6	(82)	Pb(4)	1,8
(24)	Cr(6)	2,4	83	Bi	1,8
25	Mn(2)	1,4	92	U(4)	1,4
(25)	Mn(4)	2,1	(92)	U(6)	1,9
(25)	Mn(7)	2,5			
26	Fe(2)	1,7			
(26)	Fe(3)	1,8			
27	Co	1,7			
28	Ni	1,8			

Чем больше разность относительных электроотрицательностей элементов, образующих соединение, тем больше степень ионности связи.

Для геохимического поведения ионов чрезвычайно важным показателем является ионный радиус. От него зависит подвижность иона при конвекции и диффузии, способность иона к изоморфным замещениям. Важно также сочетание ионного радиуса и валентности химического элемента. В геохимии используются такие показатели, как потенциал Картледжа – отношение валентности (W) к ионному радиусу (R), энергетические коэффициенты анионов и катионов (ЭК), введенные А. Е. Ферсманом. Эти показатели в определенной мере характеризуют поведение ионов в химических процессах, а также их подвижность в той или иной геохимической обстановке. Современные геохимики рассматривают их как полуколичественные показатели (Алексеев и др., 2002).

Тип связи является важным фактором, определяющим взаимную растворимость компонентов (или фаз), как твердых, так и жидких. Подобное растворяется в подобном в том случае, когда растворяющееся вещество встраивается в структуру растворителя. Иное дело растворение в полярных жидкостях, например, в воде. В этом случае процесс растворения сопровождается диссоциацией растворяющегося вещества, и чем легче вещество диссоциирует, тем больше его

растворимость. Поэтому наибольшей растворимостью в воде обладают соединения с ионной связью.

Способность химических элементов проявлять разную валентность в различных физико-химических обстановках существенно влияет на их подвижность (или инертность) в геохимических процессах. Валентность определяется числом электронов на последней (валентной) оболочке, а также числом электронов на предвалентной оболочке. Элементы, имеющие на предвалентной оболочке 2 или 8 электронов, как правило, проявляют в химических процессах одну единственную валентность. Типичным представителем этой группы являются щелочные металлы. Усложнение электронного строения атома с увеличением атомного номера способствует появлению поливалентных свойств. Валентное «поведение» элемента проявляется в процессах окисления – восстановления, ионного обмена, изоморфного замещения. Для реализации таких процессов необходимо наличие подходящего партнера.

Влияние валентности на геохимическую подвижность можно наглядно продемонстрировать на примере урана. В восстановительной обстановке уран проявляет валентность +4, по геохимическому поведению аналогичен четырехвалентному торию, инертен по отношению к водным растворам и, следовательно, малоподвижен. В окислительной обстановке уран шестивалентен, в водной среде образует уранил-ион UO_2^{2+} , который по свойствам аналогичен щелочным металлам, т. е. активно мигрирует.

Напротив, двухвалентное железо хорошо мигрирует в близонейтральном или слабощелочном водном растворе, а трехвалентное – выпадает в осадок в виде гидроокиси уже при $\text{pH} > 3$ (при нормальной температуре).

Таллий в одновалентном состоянии проявляет свойства щелочных металлов, образует сильную щелочь и высокоподвижен в водной среде. Трехвалентный таллий тяготеет к халькофильным элементам и накапливается в сульфидных залежах.

Эти примеры демонстрируют влияние внешних факторов миграции (в данном случае – окислительного потенциала) на внутренний – валентность, что в итоге приводит к резкому изменению подвижности элемента. Это результат действия одного из геохимических барьеров, о которых речь пойдет в гл. 3 «Геохимия процессов».

Возможность конвективного переноса химических элементов в «чужой» среде определяется растворимостью в этой среде его химических соединений. Главным переносчиком химических элементов в литосфере является вода. Миграция в атмосфере связана со способностью элементов образовывать летучие соединения. А. И. Перельман разработал геохимическую классификацию элементов по особенностям их гипергенной миграции.

Воздушные мигранты он разделил на активные, образующие химические соединения (О, Н, С, N, I), и пассивные – инертные газы. Водные мигранты разделяются на катионогенные и анионогенные, и внутри каждой категории выделяются группы по степени подвижности (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Классификация водных мигрантов по А. И. Перельману
(в сокращенном виде)

Характеристика	Катионогенные	Анионогенные
Очень подвижные		C, Br, S
Подвижные	Ca, Na, Mg, Sr, Ra	F, B
Слабоподвижные	K, Ba, Rb, Li, Be, Cs, Tl	Si, P, Ge, Sn, Sb, As
Подвижные и слабоподвижные в окислительной и глеевой обстановках, но инертные в присутствии сероводорода	Zn, Cu, Ni, Pd, Cd, Hg, Ag, Bi	
Подвижные в окислительной, но инертные в восстановительной среде		V, Mo, Se, U, Au, Re
Подвижные в глеевой, но инертные в окислительной и сероводородной среде	Fe, Mn, Co	
Малоподвижные в большинстве обстановок	Al, Ti, Cr, Ce, Nd, Y, La, Ga, Th, Sc, Sm, Gd, Dy, Tb, Er, Tm, Ho, Eu, Yb, In	Zr, Nb, Ta, W, Hf, Te

Эта классификация построена А. И. Перельманом на основе данных полевой геохимии и, как можно видеть, частично противоречит

«чистой» теории. Так, щелочные металлы, образующие типично ионные связи, должны быть наиболее активными водными мигрантами, однако многие из них оказываются менее подвижными, чем щелочно-земельные. Далее, подвижность химических элементов существенно зависит от окислительного потенциала и состава среды. Особенно это относится к элементам с переменной валентностью. Из сказанного следует, что *подвижность химических элементов в геохимических системах определяется конкретным сочетанием внутренних и внешних факторов миграции.*

Растворимость минералов в воде и водных растворах

Прежде всего, определимся с термином *растворимость*. Под растворимостью химического соединения следует понимать концентрацию его компонентов в растворе, равновесном с данным соединением (и только с ним одним), при условии, что растворение происходит по конгруэнтной схеме, т. е. без образования других фаз (твердых или газообразных). Растворение неорганических веществ в воде, как правило, связано с явлением электролитической диссоциации. Вода как полярная жидкость обладает способностью ослаблять связи между разноименно заряженными частицами – при нормальных условиях в 81 раз по сравнению с вакуумом. Вода занимает на Земле особое положение и заслуживает отдельного рассмотрения.

Вода – участник большинства процессов, протекающих в земной коре. Океаны и моря занимают 71 % земной поверхности. Вода – необходимое составляющее жизни человека и всей биосферы в целом. Животные и растения в среднем на 50 % состоят из воды (человек – на 65 %). Вода необходима для развития промышленности, транспорта, энергетики. По имеющимся оценкам человечество ежедневно расходует около 7 млрд тонн воды.

Вода поддерживает эволюцию биосферы всеми своими свойствами. Температуры кипения воды и плавления льда предопределяют температурные границы существования большей части организмов; теплоемкость и теплоты плавления и парообразования регулируют климат; лед, плавая в собственном расплаве, защищает водоемы от промерзания; океаны играют существенную роль в поддержании газового режима планеты; высокая диэлектрическая постоянная воды обуславливает ее свойства как инертного растворителя, подающего в организмы питательные вещества и выводящего

шлаки, но не вступающего в реакции с живыми тканями. Исчезновение любого из свойств воды губительно для жизни.

Вода – аномальное соединение. Из периодического закона Д. И. Менделеева следует, что вода должна быть аналогом сероводорода, селенистого водорода и теллуристого водорода. Если бы это было так, вода в условиях земной поверхности была бы токсичным газом с неприятным запахом, замерзала бы примерно при $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а кипела бы при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2.1). Аномальные свойства воды (теплоемкость, скрытые теплоты плавления и испарения, диэлектрическая постоянная) объясняются ее структурированием – образованием агрегатов (тетраэдров, цепочек, колец) за счет действия водородных связей.

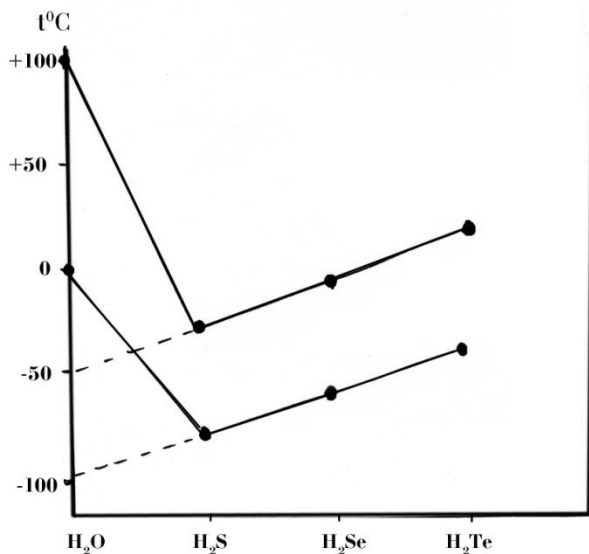


Рис. 2.2. Вода – аномальное соединение

Структура воды и ее свойства могут изменяться при воздействии внешних факторов. Например, при одновременном воздействии высоких температур (до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) и давлений (до 100 МПа) или при медленном оттаивании льда без перемешивания получается активированная вода, характеризующаяся пониженным рН, повышенной электропроводностью и повышенной растворяющей способностью

по отношению ко многим минералам. У талой воды изменяются и физические свойства, например, диэлектрическая постоянная. Электрическое поле ослабляет структурные связи воды. Магнитное поле усиливает растворяющие свойства воды, что используется, например, для удаления накипи в котлах тепловых станций.

Чувствительность воды по отношению к внешним воздействиям обнаруживается и при изучении влияния на ее свойства естественных геофизических полей. Некоторые исследователи считают, что свойства воды, в том числе и ее структура, претерпевают изменения вместе с эволюцией нашей планеты. Установлена зависимость скорости некоторых химических процессов от колебаний интенсивности магнитного поля Земли. Вода обладает структурной памятью – способностью длительно (до нескольких месяцев) сохранять свойства, появившиеся при воздействии физических полей.

Тепловое движение молекул в жидкостях имеет двоякий характер. С одной стороны это колебательное движение около положений равновесия, а с другой – скачкообразный переход из одного состояния равновесия в другое. Такой переход называется *трансляционным*, он ослабляет степень структурированности воды. Ионы неорганических соединений, присутствующие в воде, по-разному действуют на ее структуру. Одни ионы (стрикторы) ослабляют трансляционное движение молекул воды, усиливая ее структурность. К ним относятся однозарядные ионы с небольшим радиусом и многозарядные ионы, т. е. ионы с относительно большими энергетическими константами (ЭК): Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , Li^+ , SO_4^{2-} и др. Другие (дестрикторы) – крупные однозарядные ионы с малыми ЭК усиливают трансляционное движение молекул воды, ослабляя ее структуру.

Влияние растворенных веществ на структуру воды сравнивается с влиянием температуры и давления. В 1944 г. Дж. Берналл и Р. Фаулер ввели понятие *структурной температуры раствора*, а позднее благодаря А. В. Копелиовичу появился термин *структурное давление*. Под структурной температурой понимается температура, при которой чистая вода имеет ту же структурность, что и раствор данного состава и концентрации. Аналогично структурное давление.

Свойства воды, характер протекающих в ней физико-химических процессов и влияние на процессы жизнедеятельности существенно зависят от состава воды, который определяется как природными, так

и антропогенными факторами. Свойства воды как полярного растворителя обуславливают возможность растворения и переноса в ней различных химических элементов.

В чистой воде хорошей растворимостью обладают только соединения с типично ионной связью. Это главным образом хлориды, сульфаты, а также некоторые фториды и карбонаты.

Минералы, имеющие ковалентную связь, в чистой воде практически не растворяются. Между тем изучение природных систем показывает, что в равновесии с такими минералами могут находиться растворы, содержащие значительно более высокие концентрации входящих в них элементов. Это объясняется существованием в водных растворах прочных комплексных ионов и молекул. На этом вопросе необходимо остановиться подробнее.

Доминирующая роль комплексообразования в переносе тяжелых металлов водными растворами была признана во второй половине XX в. Последующие исследования были посвящены изучению конкретных видов комплексных ионов и молекул, существующих в водных растворах в зависимости от условий. Природные растворы содержат весьма широкий ассортимент потенциальных лигандов: HCO_3^- , CO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , HS^- , S^{2-} , S_n^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , F^- , OH^- , различные органические соединения и т. д. Распределение различных форм существования металлов в водных растворах зависит от соотношения концентраций лигандов, pH, окислительного потенциала, температуры. Вопросы комплексообразования в природных растворах обсуждались в литературе А. Г. Бетехтиным (1953), Я. Бьеррумом (1961), И. Л. Ходаковским (1966), Ф. Смитом (1968), Х. Барнсом и Г. Чаманским (1970), Н. Н. Барановой (1971), Г. Р. Колониным и А. Б. Птицыным (1974) и многими другими.

Увеличение равновесной концентрации металлов в растворе вследствие комплексообразования численно выражается величиной закомплексованности, которую также называют функцией Ледена, представляющей собой отношение общей концентрации металла к концентрации его свободных (акватированных) ионов:

$$\Phi = \frac{C_M}{[M^{m+}]}$$

Закомплексованность рассчитывается по формуле (Яцимирский, Васильев, 1959)

$$\Phi = 1 + \sum \beta_n [L^{m-}]^n,$$

где β_n – полная константа образования n -го комплекса; L – лиганд.

Закомплексованность резко зависит от концентрации лиганда (табл. 2.3), а с повышением температуры может как повышаться (для слабых комплексообразователей), так и уменьшаться (для сильных комплексообразователей).

Таблица 2.3

Логарифмы закомплексованностей рудообразующих металлов в форме хлорокомплексов при 25 °С (Колонин, Птицын, 1974)

Металл	Концентрация хлор-иона в растворе, г-ион/ кг					
	10	4	1	0,4	0,1	0,01
Cu^+	8,17	7,01	5,35	4,36	3,00	0,99
Cu^{2+}	1,57	0,94	0,35	0,16	0,04	–
Ag^+	9,54	7,99	5,83	4,69	3,34	1,59
Au^+	11,0	10,2	9,0	8,2	7,0	5,0
Au^{3+}	30,0	28,4	26,0	24,4	22,0	18,0
Zn^{2+}	3,89	2,36	0,55	0,14	0,02	–
Hg^{2+}	20,3	18,8	16,4	14,9	12,07	9,63
Pb^{2+}	6,10	4,59	2,61	1,71	0,88	0,19
Fe^{3+}	4,37	3,39	2,10	1,36	0,52	0,06

Таким образом, с помощью термодинамических расчетов можно объяснить высокие концентрации рудообразующих элементов в водном растворе, значительно превышающие произведения растворимости равновесных с ним минералов, а также прогнозировать поведение конкретного химического элемента в водных растворах в той или иной физико-химической обстановке.

Классификация природных вод

Существует много классификаций природных вод. Самая подробная была разработана В. И. Вернадским. Одна из последних создана А. И. Перельманом. Все они неоднократно освещались в литературе, в том числе и в учебной, поэтому мы лишь кратко остановимся на основных принципах классификации вод:

- по происхождению;
- по химическому составу;

- по общей солености;
- по температуре.

По происхождению воды делят на:

- метеорные – прошедшие атмосферный цикл (испарение, конденсация, выпадение);
- талассогенные – морские воды, захваченные осадками;
- ювенильные (эндогенные).

По химическому составу воды делят по основным анионам (гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные) и катионам (натриевые, кальциевые, магниевые). По общей солености выделяются три главных таксона: пресные (до 1 %) – воды, в которых может существовать пресноводная фауна и флора; соленые (до 3,5 %) – воды мирового океана; рассолы – высококонцентрированные растворы с общей минерализацией до 35 % и более. Наконец, по температуре следует выделять высокотемпературные, холодные и криогенные воды. В понятие *криогенные воды* входит два принципиально различных вида водных фаз: водные растворы, понижение температуры замораживания которых обусловлено наличием в них растворенного вещества, и адсорбированные водные пленки, незамерзающие при отрицательной температуре благодаря влиянию поверхностной энергии минеральных частиц. Следует отметить, что криогенные воды ни в одной из ранее опубликованных классификаций не выделяются. Кроме того, целесообразно, видимо, к особой категории отнести аномальные воды, о которых речь шла выше.

Систематизации химических элементов

Химическая классификация

Поведение химических элементов в различных системах и процессах определяется в первую очередь их индивидуальными свойствами, компактно выраженными в Периодическом законе элементов Д. И. Менделеева (рис. 2.3). Согласно этому закону многие свойства элементов, такие как валентность, атомный объем, потенциал ионизации и др., являющиеся следствием волновых свойств вещества, периодически повторяются в ряду, расположенном по возрастанию атомного веса. Последующими работами Н. Бора и других физиков показано, что Периодический закон является следствием законов волновой механики и принципа Паули, а также что распола-

гать элементы следует не по атомному весу, а по заряду ядра. Это снимает ряд противоречий, имевших место в первоначальной трактовке Периодического закона. В числе важнейших следствий открытия Д. И. Менделеева нужно отметить возможность корректировки некоторых свойств элементов и прогноза открытия новых, что блестяще подтвердилось в дальнейшем.

Периодическая функция, описывающая зависимость свойств элементов от заряда ядра (атомного веса), весьма сложна. При этом следует иметь в виду, что действие Периодического закона ограничено некоторым факторным пространством, а именно той областью интенсивных параметров, в которой химические элементы имеют «привычное» электронное строение, так как многие свойства определяются состоянием валентной и предвалентной электронных оболочек. Однако в некоторых условиях, существующих в недрах Земли, под воздействием высоких давлений строение электронных оболочек может измениться и свойства элементов станут иными. При сверхвысоких давлениях поведение элементов, по мнению ряда исследователей, определяется их ядерными свойствами. А. Ф. Капустинский (1956) предположил, что начиная с элемента под номером 20 (Ca) в условиях высоких давлений происходит вдавливание внешних электронов на незаполненный 3d-уровень с соответствующим изменением их свойств. Например, Ca приобретает свойства двухвалентного титана, а двухвалентное Fe – двухвалентного никеля. В этих условиях, по представлениям А. Ф. Капустинского, система Менделеева превращается из семипериодной в пятипериодную. При супервысоких давлениях, которые могут иметь место в ядре Земли, по мнению ученого, происходит обобществление электронов всех атомов и соответственно потеря ими привычных химических свойств. Эту область А. Ф. Капустинский назвал зоной нулевого химизма. Согласно экспериментальным данным при гигантских давлениях, которые можно получить в условиях ударной волны мощного подземного ядерного взрыва (до 10 ТПа), «...вещество представляет собой плотную ионизированную плазму с сильным межчастичным взаимодействием» (Трунин, 2001, с. 388).

Периоды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ															
	a I б		a II б		a III б		a IV б		a V б		a VI б		a VII б		a VIII б	
1	H												H		He	
2	Li		Be		B		C		N		O		F		Ne	
3	Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		Ar	
4	K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe	
5	Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru	
6	Cs		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os	
7	Fr		Ra		Ac		Ku		Ns		106		107		108	
8																
9																
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																
20																
21																
22																
23																
24																
25																
26																
27																
28																
29																
30																
31																
32																
33																
34																
35																
36																
37																
38																
39																
40																
41																
42																
43																
44																
45																
46																
47																
48																
49																
50																
51																
52																
53																
54																
55																
56																
57																
58																
59																
60																
61																
62																
63																
64																
65																
66																
67																
68																
69																
70																
71																
72																
73																
74																
75																
76																
77																
78																
79																
80																
81																
82																
83																
84																
85																
86																
87																
88																
89																
90																
91																
92																
93																
94																
95																
96																
97																
98																
99																
100																
101																
102																
103																

Рис. 2.3. Периодическая система элементов

По современной трактовке Периодического закона все изотопы одного элемента располагаются в одной клетке таблицы, имеют одинаковое электронное строение, химические свойства и, следовательно, *не могут быть разделены на основании Периодического закона элементов*. Можно предположить, что различия изотопного состава некоторых химических элементов в глубинных и приповерхностных геологических образованиях связаны с воздействием высоких давлений. Температура также является фактором разделения изотопов. Так, по отношению O^{18}/O^{16} геохимики оценивают температурные условия древних водных бассейнов, по отношению S^{32}/S^{34} – температуры образования минералов в гидротермальном процессе, по отношению C^{12}/C^{13} – условия образования алмазов. Геохимия изотопов – очень важный раздел геохимии, и мы рассмотрим эти вопросы более подробно.

Геохимические классификации

Геохимическое поведение элементов по сравнению со своим чисто химическим прототипом имеет некоторую специфику. Связано это с качественными и количественными различиями в составах геосистем. Одним из важных обстоятельств является принятое в геохимии разделение элементов на избыточные и дефицитные. С позиций термодинамики более строго было бы выделять три категории: избыточные, системообразующие и дефицитные. Под избыточными следует понимать элементы, активность которых можно считать равной единице. Иначе говоря, система является открытой по данному элементу. Системообразующие – это элементы, которые можно рассматривать в качестве термодинамических компонентов, соотношение которых однозначно определяет фигуративную точку системы. Наконец, дефицитные – это элементы, которые вследствие их низких содержаний не могут образовывать самостоятельные фазы, а входят в фазы макроэлементов в виде изоморфных примесей. В этом случае геохимики употребляют термин *рассеянные элементы*. Таким образом, геохимическое поведение дефицитных элементов зависит от того, какие макроэлементы присутствуют в системе.

Известно несколько геохимических классификаций химических элементов. Простейшая из них – разделение на петрогенные и металлогенные. К петрогенным, или порообразующим, относятся: кислород, кремний, алюминий, кальций, магний, натрий, углерод,

сера и др. Они являются основными компонентами земной коры. Металлогенные формируют продуктивную часть рудных месторождений полезных ископаемых. По представлениям некоторых исследователей (Лукашев, 1964), металлогенные элементы накапливаются главным образом в ходе эндогенных процессов, а петрогенные – экзогенных. Очевидно, эта типизация весьма условна и неточна. Яркое тому доказательство – куда относить железо, которое в данном случае «сидит на двух стульях».

В. И. Вернадский классифицировал химические элементы по их участию в химических, в частности радиохимических, процессах на благородные газы, благородные металлы, циклические, рассеянные, сильно радиоактивные элементы и редкие земли. Инертные газы – продукт радиохимических процессов – химически инертны, однако их геохимическая роль еще далеко не ясна. Благородные металлы также химически устойчивы и потому слабо изменяются в ходе геологических процессов.

Циклические элементы составляют основную массу земной коры и всей Земли в целом. По первой классификации это избыточные и системообразующие элементы (кремний, алюминий, железо, кислород, кальций, натрий, магний, сера, углерод и др.). Они формируют основные круговороты вещества в Земле, переходя из одного состояния в другое.

Рассеянные элементы (Li, Sc, Ga, Br, J, Rb, Cs, In, Nb, Ta), как правило, не дают высоких концентраций и не образуют самостоятельных минералов. Они входят в состав других минеральных фаз в виде изоморфных примесей и являются, по мнению В. И. Вернадского, компонентами «волосных» растворов.

Сильно радиоактивные элементы – это по существу естественные радионуклиды (Po, Rn, Ra, Ac, Th, U). Их выделение в самостоятельную группу оправдано их важнейшей ролью в энергетике Земли.

Наконец, редкоземельные элементы, занимающие в периодической таблице особое положение, имеют специфические химические и геохимические свойства. Их минералы, как правило эндогенного происхождения, весьма устойчивы и в приповерхностных условиях.

По приуроченности к тем или иным геохимическим системам, родству к сере, кислороду, с учетом строения ионов и магнитных свойств В. М. Гольдшмидт разделил химические элементы на:

- атмофильные, составляющие основу газовой оболочки Земли;

- литофильные, тяготеющие к силикатно-окисной (земная кора, мантия) оболочке Земли;
- халькофильные, имеющие большое сродство к сере;
- сидерофильные, хорошо растворимые в жидком железе;
- биофильные – основные элементы живой материи.

К этому перечню целесообразно добавить еще гидрофильные элементы – главные компоненты гидросферы и технофильные – интенсивно используемые промышленностью.

В 1954 г. В. М. Гольдшмидт опубликовал свою классификацию в виде таблицы (Goldschmidt, 1954) (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Геохимическая классификация элементов
по В. М. Гольдшмидту

Сидеро- фильные	Халько- фильные	Литофильные	Атмофиль- ные	Био- фильные
<i>Fe, Ni, Co, P, (As), C, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Ge, Sn, Mo, (W), (Nb), Ta, (Se), (Te)</i>	<i>S, Se, Te, As, Sb, Bi, Ga, In, Tl, (Ge), (Sn), Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, (Au), Ni, Pd, (Pt), Co, (Rh), (Ir), Fe, (Os)</i>	<i>O, (S), (H), Si, Ti, Zr, Hf, Th, F, Cl, Br, I, (Sn), B, Al, (Ga), Se, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, (Fe), V, Cr, (Ni), (Co), Nb, Ta, W, U,</i>	<i>H, N, C, O, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe</i>	<i>C, H, O, N, P, S, Cl, I, (B), (Ca, Mg), (K, Na), (V, Mn, Fe, Cu)</i>

Легко видеть, что классификация эта не строгая. Во-первых, одни и те же элементы закономерно присутствуют в разных таксонах (выделены мною курсивом). Например, кислород – элемент одновременно атмофильный, литофильный и биофильный. Кроме того, некоторые элементы в зависимости от условий могут переходить из одной группы в другую (например, из литофильных в халькофиль-

ные). Это относится к элементам с амфотерными свойствами (Mo, W, As и др.) и к переходным элементам (Mn, Fe и др.). Есть, однако, и «чистые» представители названных таксонов (выделены мною полужирным шрифтом). Например, инертные газы однозначно принадлежат к атмофильным элементам; Na, Li – к литофильным; Cu, Pb, Zn – к халькофильным. Основное местонахождение углерода – живые организмы и продукты их метаболизма, хотя, по В. М. Гольдшмидту, он является также сидеро- и атмофильным. К преимущественно технофильным можно, видимо, отнести плутоний, искусственное производство которого значительно превысило природные запасы. В основном же эта классификация отражает лишь «пристрастие» химических элементов к тем или иным формам нахождения в природе. Однако, несмотря на заметную нестрогость этой классификации, она весьма полезна, так как позволяет прогнозировать подвижность конкретного элемента в определенной геохимической обстановке.

Отнесение элементов к конкретной геохимической категории определяется их способностью в ходе геологических процессов переходить в определенную среду в той или иной форме и устойчиво находиться там некоторое время.

Атмофильные элементы – это элементы, способные устойчиво существовать в газовой фазе при низких температурах и давлениях. Сюда относятся: инертные газы, азот, кислород, водород (в виде H_2O), углерод (в виде CO_2). Некоторой степенью атмофильности обладает также ртуть, суммарное содержание которой в атмосфере характеризуется весьма внушительной цифрой. Говоря об атмофильных элементах, нельзя не упомянуть серу, которая легко переходит в газовую фазу в виде SO_2 при вулканических извержениях и в процессе металлургической переработки сульфидных руд. Вследствие техногенеза атмофильные свойства приобретаются (или усиливаются) и у ряда других элементов.

Литофильные – это элементы, которые в ходе дифференциации вещества Земли концентрируются в ее силикатно-окисной (земная кора, мантия) оболочке. Это в первую очередь кремний, алюминий, натрий, калий, в какой-то степени кальций – главные компоненты кислых дифференциатов горных пород. Эти же элементы являются оксифильными, т. е. склонными к образованию кислородных соединений. К литофильным элементам относятся также литий, бор, бе-

риллий и ряд других. В специфических условиях оксифильные свойства могут проявлять и типично халькофильные элементы, например, Cu, Pb, Zn – в зоне гипергенеза, где они могут образовывать как простые оксиды (Cu_2O), так и соли кислородных кислот.

Халькофильные элементы обладают ярко выраженным родством к сере. Это, главным образом, элементы, образующие соединения с ковалентной связью и располагающиеся в побочных подгруппах I–V групп: медь, серебро, цинк, кадмий, ртуть, свинец, мышьяк (III), сурьма, висмут. Проявляет халькофильные свойства и двухвалентное олово. В зависимости от условий халькофильные свойства могут проявлять переходные элементы: Mn, Fe, Co, Ni. Кроме того, сульфиды образуют и другие элементы со средними силовыми характеристиками (CX): Mo, W, V, Cr, из них для молибдена сульфидная форма (MoS_2) весьма распространена, в то время как вольфрам и хром в основном образуют кислородные соединения. Некоторые редкие элементы, такие как Ge, In, Ga, ведут себя как халькофилы, хотя присутствуют обычно в виде изоморфных примесей в минералах других более распространенных элементов.

Способность металлов окисляться и проявлять свою окси- или халькофильность связана с величиной нормального электродного потенциала, в зависимости от которого они располагаются в ряд напряжений: Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Sb, As, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Элементы, стоящие в ряду напряжений правее водорода, склонны к существованию в самородном состоянии. Из них только благородные металлы обладают достаточной устойчивостью к химическим воздействиям, чтобы сохраняться в самородном состоянии и в гипергенных условиях. Ртуть, как типичный халькофил, устойчива в кислородной обстановке, но легко окисляется в присутствии сульфидной серы. Из неметаллов в самородном состоянии широко распространены углерод и сера. Самородный углерод в виде различных типов угля, являющегося хорошим сорбентом, как правило, загрязнен различными примесями. Самородная сера, которая в изобилии образуется в районах действующих вулканов, бывает исключительно чистой. Например, некоторые образцы серы с Курильских островов соответствуют марке ОСЧ.

Гидрофильные элементы – это элементы, которые способны длительное время удерживаться в водных растворах благодаря либо вы-

сокой растворимости их соединений, либо за счет процессов комплексообразования, либо вследствие низких концентраций.

Технофильные элементы – категория в определенной мере искусственная, зависящая от экономической конъюнктуры. Относить их к этой категории можно на основании введенного А. Е. Ферсманом показателя, обозначаемого термином *технофильность* и рассчитываемого как отношение величины ежегодной добычи элемента (в тоннах) к его кларку.

Технофильность характеризует относительную востребованность элемента промышленностью и его удельную извлекаемость. Если же мы расположим элементы в ряд по величине их абсолютной добычи, то на первом месте окажется углерод (миллиарды тонн в год), на втором – железо (сотни миллионов) и т. д. вплоть до редких элементов, некоторые из которых добываются в количествах всего несколько граммов в год. Однако ни первый, ни второй подход не является универсальным.

Элементы, для которых характерно несколько валентных состояний, в зависимости от внешних условий, определяющих степень их окисления, попадают в разные группы геохимической классификации. Так, уран в высшей степени окисления образует уранил-ион, который в химических процессах ведет себя подобно щелочным металлам, а четырехвалентный уран по геохимическим свойствам аналогичен торию и в воде практически не растворяется. Трехвалентный мышьяк – типичный халькофил, а пятивалентный, соединяясь с кислородом, участвует в образовании мышьяковистой кислоты и ее солей. Олово в четырехвалентном состоянии является типичным литофильным элементом, а в двухвалентном – имеет устойчивое сродство к сере.

Нельзя не отметить большие заслуги А. Е. Ферсмана в разработке геохимических классификаций. Сопоставляя геохимические свойства химических элементов с их положением в Менделеевской таблице, представленной в развернутом виде на рис. 2.4 и 2.5, А. Е. Ферсман выявил некоторые закономерности изменения кларков как в пределах групп, так и в пределах больших периодов таблицы; выделил диагональные ряды элементов, имеющих близкие ионные радиусы и, следовательно, склонных к изоморфизму. А. Е. Ферсман заключил, что «для геохимии эти ряды намечают и совместное нахождение этих элементов в природе» (1959, с. 469). По общности

химических и геохимических свойств А. Е. Ферсман выделил пять семейств:

- железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni);
- молибдена (Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd);
- рения (Ta, W, Re, Os, Ir, Pt);
- урана (Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U);
- редких земель.

А. Е. Ферсман выделил на развернутой Менделеевской таблице области, соответствующие определенным геохимическим ассоциациям, которые хорошо коррелируют с вышеприведенной классификацией В. М. Гольдшмидта.

Обилие геохимических классификаций уже само по себе является свидетельством их несовершенства. Каждый из авторов, причем – что следует особенно подчеркнуть – ведущих геохимиков мира, хотя и привязывает разработанную им классификацию к Периодическому закону элементов, все же отдает предпочтение определенной группе геологических факторов. В результате, например, золото по В. М. Гольдшмидту, В. И. Вернадскому и Г. Бергу – благородный металл, а по А. Е. Ферсману и А. Н. Заварицкому попадает в группу халькофильных. Г. Берг в отличие от других авторов относит серебро к благородным металлам, а не к халькофильным. Молибден по В. М. Гольдшмидту и Г. Бергу относится к группе железа, по А. Н. Заварицкому – к редким элементам, а по А. Е. Ферсману оказывается в одной группе с платиноидами и радиоактивными элементами.

Все это свидетельствует о том, что геохимический закон поведения химических элементов в земной коре еще не открыт. Вместе с тем он должен существовать, поскольку совершенно очевидно, что Периодического закона Д. И. Менделеева здесь недостаточно. Логически рассуждая, можно предположить, что геохимическая классификация химических элементов должна представлять собой некий синтетический продукт Периодического закона, теории фазового анализа, разработанного Н. С. Курнаковым, и основанной Ф. Кларком системы средних содержаний элементов (кларков) в земной коре и отдельных ее частях. Тогда в единой системе, по-видимому, можно будет учесть внутренние и внешние факторы миграции химических элементов, т. е. их геохимическое поведение.

																		VII		1	2																
																		H	He																		
																		1,06	0,65	0,07	0																
0	I	II	III	IV		V												IV	V	VI	9	10															
He	Li	Be	B															C	N	O	F	Ne															
s ²	s	s ²	s ² p															s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶															
0,07	0	35	1,28	296	3,9	667	13												1700	720	4,6	50,25	4,9	1,51	3,0	0,75	1,04	0									
Ne	Na	Mg	Al	Si	P													(Si)	(P)	S	Cl	Ar															
s ² p ⁶	s	s ²	s ² p	s ² p ³	s ² p ³													s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶															
1,04	0	15,7	1,02	66	2,56	49,5	5,26	140	10,26	18,6	14,30													140	10,26	18,6	14,30	24,1	1,15	68,3	0,55	3,0	0				
Al	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																			
s ² p ⁶	s	s ²	s	d ² s ²	d ³ s ²	d ⁴ s	d ⁵ s	d ⁶ s ²	d ⁷ s ²	d ⁸ s	d ⁹ s ²	d ¹⁰ s ²	s ² p	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶																			
3,0	0	7,3	0,75	41,8	1,90	-	8,59	193	4,35	234	4,61	239	4,68	204	8,20	254	2,41	262	2,44	258	2,56	191	1,04	75,4	2,41	25,7	4,84	92,6	9,09	86	4,35	29,7	1,05	10,4	0,51	2,8	0
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe																			
s ² p ⁶	s	s ²	s	d ² s ²	d ⁴ s	d ⁵ s	d ⁶ s	d ⁷ s	d ⁸ s	d ⁹ s ²	d ¹⁰ s	d ¹⁰ s ²	s ² p	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶																			
2,08	0	3,6	0,67	31	1,58	76,2	2,81	152	4,60	223	7,25	260	5,88	-	306	6,15	261	4,41	270	-	120	0,89	45	1,94	27	3,26	31	5,40	50,4	3,33	35,4	0,95	15	0,45	3,6	0	
Xe	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	№ 85	Rn																			
s ² p ⁶	s	s ²	d ²	f ¹⁴ d ² s ²	d ³ s ²	d ⁴ s ²	d ⁵ s ²	d ⁶ s ²	d ⁷ s ²	d ⁸ s ²	d ¹⁰ s	d ¹⁰ s ²	s ² p	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶																			
3,6	0	4,5	0,61	48-82	2,46-3,02	180	4,65	288	7,25	340	8,82	-	3,88	350	5,97	300	6,06	223	-	129	0,73	16	1,79	33	0,67	33	4,76	26	-	-	-	-	5,2	0			
Rn	№ 87	Ra	Ac	Th	Pa	U																															
s ² p ⁶	s	s ²	ds ²	d ² s ²	(d ³ s ²)	(d ⁶ s) _{IV}																															
5,2	0	-	-	106	3,63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																		
18	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																			

Рис. 2.4. Таблица Д. И. Менделеева с развернутыми периодами

	I	II	III	IV	V	VI	VII	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1							1,54 H	1,22 He	0,78 Li	0,34 Be									
2		0,34 (Be)	0,20 B	<0,25 C	0,15 N	1,32 O	1,33 F	1,60 Ne	0,98 Na	0,78 Mg									
3			0,57 Al	0,39 Si	0,35 P	1,74" S	1,81 Cl	1,92 Ar	1,33 K	1,06 Ca	0,83 Sc	0,69 Ti	0,65" V	0,64 Cr	0,91" Mn	0,83 Fe	0,82 Co	0,78 Ni	4
5	0,96 Cu	0,83 Zn	0,62 Ga	0,44 Ge	Несоиз. As	1,91" Se	1,96 Br	1,98 Kr	1,49 Rb	1,27 Sr	1,06 Y	0,87 Zr	0,69 Nb	0,68 Mo	— Ma	0,65 Ru	0,68 Rh	— Pb	6
7	1,13 Ag	1,03 Cd	0,92 In	0,74 Sn	Несоиз. Sb	2,11 Te	2,20 J	2,18 Xe	1,65 Cs	1,43 Ba	1,22 TR	0,99 Hf	0,86 Ta	0,69 W	0,68 Re	0,68 Os	0,67 Ir	0,66 Pt	8
9	1,37 Au	1,12 Hg	1,49 ^I Tl	1,32" Pb	Несоиз. Bi	По	Ab	Rn	Vi	Ra	Ac	Th	Pa	U					10

Рис. 2.5. Таблица Д. И. Менделеева с выделенными А. Е. Ферсманом диагональными рядами.
Верхняя цифра – радиус иона (в ангстремах); нижняя – кларк в земной коре (%)

В качестве примера действия геохимического закона (или законов) элементов можно привести разное поведение редких и рассеянных элементов. Рассеянные элементы, по В. И. Вернадскому, это такие элементы, которые не дают в земной коре высоких концентраций (т. е. обладают слабой способностью к концентрированию), хотя могут присутствовать в значительных количествах (имеют относительно высокие кларки). К ним относятся, например, Rb, Ga, Re, Cd, Sc. Редкие элементы, несмотря на меньшие средние содержания в земной коре, способны образовывать собственные минералы и давать рудные скопления. В чем причина такого разного поведения элементов? Вряд ли это можно объяснить только свойствами самих элементов. Видимо, существенную роль играет то, что мы называем внешними факторами миграции.

Геохимические классификации элементов, разработанные разными авторами, базируются либо на чисто геологических признаках, либо на сочетании геологических и химических признаков и, следовательно, в большей или меньшей степени отражают специфику геохимических систем, обусловленную их составом и условиями образования. Все эти классификации более или менее удовлетворительно отражают положение вещей в условиях земной коры и, вероятно, верхней мантии. Однако в более глубоких горизонтах Земли, по мнению ряда исследователей, ситуация должна существенно измениться вследствие влияния сверхвысоких давлений на электронное строение атомов и, следовательно, на их химические свойства. Если, как считают некоторые, под влиянием давления валентные электроны способны перейти на более низкие орбитали, то, очевидно, можно ожидать изменения типа связи элемента в соединениях. Неравномерное, по-видимому, уменьшение атомных и ионных радиусов изменит привычные закономерности изоморфизма. Эти и другие проблемы областей высоких давлений пока практически не исследованы, однако мы не можем игнорировать возможное отклонение свойств химических элементов от Периодического закона в этих условиях. В связи с этим все, изложенное в этой книге, справедливо (в пределах достоверности) только для геосистем с нормальными химическими свойствами элементов.

Геохимические классификации базируются на геологической эмпирике, т. е. выделяют таксоны химических элементов по их приуроченности к известным петрологическим или рудным формациям,

по их способности концентрироваться в известных типах руд, по их принадлежности к известным парагенетическим ассоциациям. Таким образом, практическая значимость этих классификаций – в возможности прогнозирования и поисков месторождений уже известного типа. Однако прогноз существования нового типа месторождения, а тем более его поиск на основе этих классификаций в принципе невозможен. Для этого необходима классификация, основанная только на законах природы без эмпирического субъективизма. Таких законов в геохимии пока немного, да и те, которые есть, как правило, не имеют строгого математического выражения.

Таким образом, одной из важнейших задач геохимии является разработка системы геохимических законов и правил. Назовем некоторые достижения геохимии, которые могут быть положены в основу такой разработки. В первую очередь это эмпирическая закономерность, установленная А. Е. Ферсманом (1959), которую он назвал основным законом геохимии и сформулировал так: «Последовательность геохимической кристаллизации определяется основными чертами атомов (ионов), входящих в раствор, расплав или газовую смесь, и обычно следует некоторому порядку, по которому раньше кристаллизуются решетки наиболее плотной упаковки, четной симметрии, максимальной валентности и наименьших расстояний между узлами, т. е. исходя из современных энергетических представлений – решетки максимальной энергии или, что то же самое, с минимальными запасами свободной работоспособной энергии; этот порядок соответствует принципу Ле-Шателье и закону Оствальда – в общем, следует основным законам термодинамики с тем, однако, дополнением, что особую роль в последовательности играет не только количество свободной энергии, но и ее характер, выражаемый типом кристаллической структуры (Kristallbauplan Ниггли)...» (Ферсман, 1959, с. 464). Это – сформулированный Д. В. Рундквистом геогенетический закон, согласно которому в каждом более мелком геохимическом цикле сохраняются основные черты цикла более крупного. Это и законы статистической геохимии (Булкин, 1972), определяющие эволюцию геохимических систем при условии наличия потока энергии через них. Все эти эмпирические законы (лучше сказать закономерности) еще нуждаются в теоретической обработке, что, кстати сказать, понимал и А. Е. Ферсман, который

писал: «Конечно, моя формулировка точно математически может быть выражена только в будущем...» (с. 465).

Содержание и распространённость химических элементов в Земле

Распространённость химических элементов в Земле (табл. 2.5) связана с их происхождением во Вселенной. По существующим на сегодня представлениям химические элементы образовались на определенном этапе эволюции Вселенной, начиная с легких (водород, дейтерий, гелий), из которых в ядрах крупных звезд (в 10–50 раз больше Солнца) последовательно синтезировались более тяжелые элементы. Обсуждение процесса ядерного синтеза и его энергетики не входит в нашу задачу. По представлениям физиков-теоретиков при супервысоких температурах «горячей Вселенной» не могли существовать не только атомы, но и их ядра, и лишь с образованием протонов и нейтронов при температуре порядка 10^{11} К началось их соединение и появились первые элементы. В. Ф. Барабанов (1985) со ссылкой на Я. Б. Зельдовича приводит следующий примерный состав Вселенной: H – 72 %; He – 25; C, O, Fe, Ar, N, Si вместе около 3 %. В учебнике геохимии А. И. Перельмана (1989) цифры несколько другие (%): H – 75,4; He – 23,1; остальные элементы – 1,5.

Таблица 2.5

Распространённость химических элементов в земной коре

Содержание, г/т	Химические элементы
0,001–0,01	Re, Os, Ir, Ru, Rh, Te, Pt, He, Au, Pd
0,01–0,1	Ar, Se, Ag, Hg
0,1–1,0	Cd, Bi, In, I, Sb, Lu
1,0–10,0	Eu, Ho, Er, Yb, Hf, Ta, W, Tl, U, Ge, As, Br, Mo, Sn, Cs, Pr, Sm, Be
10,0–100,0	Pb, Th, Y, Nb, La, Ce, Nd, Li, B, N, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga
100,0–1000,0	C, F, P, S, Cl, Rb, Sr, Zr, Ba
1000,0–10000,0	Mn, Ti
> 10000,0	O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K

Распространенность химических элементов в Земле напрямую связана с устойчивостью их ядер. Вопрос этот достаточно подробно рассмотрен В. Ф. Барабановым в его учебнике «Геохимия» (1985). Среди многих факторов, определяющих устойчивость ядер, в качестве главных выделяют дефект массы, соотношение числа протонов и нейтронов, четность протонов, нейтронов, массовых чисел и радиоактивность.

Дефектом массы называют разность между суммой масс протонов и нейтронов и реальной массой атома, выраженной в атомных единицах массы:

$$\Delta M = Zm_p + Nm_n - M.$$

Упаковочным коэффициентом называют дефект массы, нормированный на число нуклонов $P = \Delta M/A$.

Соотношение протонов и нейтронов для устойчивых ядер с относительно небольшим атомным числом (до 40) равно 1. Далее с увеличением атомного числа происходит рост сил кулоновского отталкивания и для сохранения устойчивости ядра требуется вовлечение дополнительного числа нейтронов. Например, у свинца их уже 44. Элементы с атомным номером более 83 становятся неустойчивыми, радиоактивными, несмотря на увеличение числа нейтронов.

При прочих равных условиях наиболее устойчивыми оказываются ядра с четным числом протонов и нейтронов, что подтверждается распределением по этому признаку числа стабильных изотопов (Барабанов, 1985). В этой группе выделяются элементы с особо устойчивыми ядрами, которые характеризуются так называемыми «магическими числами»: 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126. Это может быть число протонов или нейтронов. Ряд магических ядер выглядит так: He, O, Ca, Ni, Sr, Sn, Ba, Pb. Элементы, имеющие магические числа и протонов, и нейтронов, называются дважды магическими (He, O, Ca, Pb).

Геохимия изотопов

«Атомы элемента, имеющие в атомных ядрах одинаковое число протонов (Z), но разные числа нейтронов (N), а следовательно, и разные числа нуклонов $M = Z + N$, называются *изотопами*» (Селинов, 1990, с. 5). Атомы разных элементов с одинаковым числом нук-

лонов называются *изобарами*, атомы с одинаковым числом нейтронов – *изотонами*.

В настоящее время известно около 300 стабильных изотопов и более 1200 радиоактивных. Большая часть химических элементов обладает 1 или 2 изотопами, однако некоторые имеют до 8 (Cd), 9 (Xe), 10 (Sn) стабильных изотопов (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Число стабильных изотопов химических элементов

	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	H-2								He-2
2	Li-2	Be-1	B-2	C-2	N-2	O-3	F-1		Ne-3
3	Na-1	Mg-3	Al-1	Si-3	P-1	S-4	Cl-2		Ar-3
4	K-2	Ca-6	Sc-1	Ti-5	V-1	Cr-4	Mn-1	Fe-4	Co-1
	Cu-2	Zn-5	Ga-2	Ge-5	As-1	Se-6	Br-2		Kr-6
5	Rb-2	Sr-4	Y-1	Zr-5	Nb-1	Mo-7	Tc	Rn-7	Rh-1
	Ag-2	Cd-8	In-2	Sn-10	Sb-2	Te-7	I-1		Xe-9
6	Cs-1	Ba-7	La-Ln-7	Hf	Ta	W-5	Re-2	Os-7	Ir-2
	Au-1	Hg-7	Tl-2	Pb-4	Bi-1	Po	At		Rn

Изотопы одного элемента имеют почти одинаковые физические и химические свойства, но резко различные ядерные. С открытием в 30-х гг. XX в. нуклонных оболочек в ядре атома, магических чисел N_m и Z_m , а также 2β -стабильных нуклидов появилась возможность создания периодической системы атомных ядер (Селинов, 1990). Тогда же была разработана и периодическая система изотопов.

Свойства атомных ядер, в частности их устойчивость, зависят от общего числа нуклонов и их соотношения. Кривая зависимости устойчивости атомных ядер от массового числа имеет максимум в районе ядра железа, а затем плавно снижается. Наиболее устойчивым ядерным образованием является комплекс из четырех нуклонов (дважды магическое число). Свойства ядер, определяющие их поведение в различных процессах, связывают с оболочечным строением ядра.

Построенная И. П. Селиновым периодическая система изотопов (1934) базируется на свойствах ядер. Многообразие стабильных изотопов образно представляют в виде узкой долины между двумя ши-

рокими склонами нейтроноизбыточных и протоноизбыточных радиоактивных изотопов. Испускание β -частицы нейтроноизбыточными и захват электрона протоноизбыточными стабилизируют радиоактивные изотопы.

Убеждение в одинаковых химических свойствах разных изотопов одного элемента, которое базировалось на их одинаковых электронных конфигурациях и долгое время превалировало в умах химиков, постепенно развеивается. Например, выяснилось, что изменение числа нейтронов в ядре влияет на скорость химической реакции с участием этого элемента. Перераспределение изотопов между разными фазами, различное их поведение в геологических и биологических процессах убедительно свидетельствуют о различии именно физико-химических свойств.

В. Ф. Барабанов (1985) со ссылкой на Й. Хефса отмечает следующие закономерности геохимического поведения стабильных изотопов:

- более осязательная склонность к фракционированию у элементов с атомным номером меньше 40;
- предпочтительное вхождение тяжелых изотопов в твердую фазу в ходе гетерофазных реакций;
- увеличение доли тяжелых изотопов у элементов в высших степенях окисления;
- увеличение доли легких изотопов в некоторых биологических процессах, например, фотосинтеза.

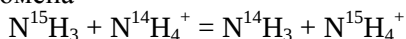
Первая из перечисленных закономерностей основана на относительно больших различиях масс изотопов у легких элементов. Однако масс-спектрометрические исследования, проведенные Б. Хиртом и С. Эпштейном, показали, что в природе не наблюдается значительных колебаний содержания изотопов кальция, несмотря на то, что они имеют самую большую после водорода относительную разницу масс (Дегенс, 1967). Э. Т. Дегенс полагает, что причину следует искать в типе связи: элементы, образующие соединения с ионной связью, характеризуются незначительными колебаниями состава изотопов по сравнению с элементами, образующими ковалентную связь.

Как отмечалось, в современной трактовке периодического закона химических элементов изменение их свойств определяется зарядом ядра, а не атомным весом. Напротив, различие свойств изотопов од-

ного элемента связано именно с атомным весом, а точнее с влиянием массы ядра на энергетику атома (изотопа). На различии свойств изотопов основаны методы их разделения (Жуховицкий, Шварцман, 1963). Это такие свойства, как:

- различная скорость диффузии в газах;
- различная скорость термодиффузии;
- отклонение движущегося иона в магнитном поле;
- разная подвижность в электролите;
- различная скорость перемещения в электрическом поле;
- различная упругость пара соединений;
- способность к изотопному обмену;
- различия в скоростях химических реакций.

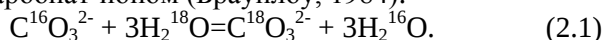
Различия в физико-химических свойствах изотопов незначительны, поэтому их ощутимое разделение может произойти лишь при многократном повторении процесса. Так, константа равновесия реакции изотопного обмена



при 25 °С равна 1,034. Это означает, что при достижении равновесия соль аммония лишь незначительно обогатится тяжелым изотопом азота. Для более полного протекания процесса изотопного обмена необходимо сместить равновесие вправо.

«Разделение изотопов при геохимических процессах происходит вследствие диффузии, испарения, дистилляции и кристаллизации. Разделению изотопов способствуют биохимические процессы» (Барбанов, 1985, с. 70). Таким образом, физические, химические и биологические процессы, протекающие в различных геосистемах, могут приводить к фракционированию и перераспределению изотопов. Среди физических процессов в этом плане наиболее существенны диффузия и испарение. Биологическое разделение изотопов происходит в процессах фотосинтеза, жизнедеятельности микроорганизмов. Наиболее изучены химические изотопные эффекты, которые связываются с энергетическими характеристиками атомов и молекул. Исследования показали, что разное поведение изотопов в химических реакциях обусловлено различиями в энергиях колебаний. Степень различия зависит от относительной разницы в массах изотопов. Поэтому степень химического изотопного фракционирования больше у легких элементов и меньше у тяжелых.

Частота колебаний молекул может быть определена спектроскопически и путем расчетов (Браунлоу, 1984), что в свою очередь позволяет вычислить константы равновесия изотопных реакций. Степень фракционирования в химических реакциях является функцией температуры. Это навело исследователей на мысль использовать изотопный состав кислорода в карбонате для определения температуры его образования в океане (Urey, 1974). Рассматривалась реакция между водой и карбонат-ионом (Браунлоу, 1984):



Было предложено использовать показатель фракционирования α – отношение двух изотопов в одном соединении, деленное на аналогичное отношение в другом. В данном случае – в карбонат-ионе и воде. Расчетное значение α для реакции (2.1) при 273 К равно 1,033, а экспериментальное – 1,036. При 298 К $\alpha = 1,026$. Предложение по использованию этого метода в качестве палеотермометра было основано на допущении, что соотношение изотопов кислорода в древней морской воде было таким же, как в современной, что вряд ли соответствует действительности. Необходимо учесть зависимость изменения изотопного состава морской воды от времени. Чувствительность современной аналитики дает принципиальную возможность определять температуру с точностью до 1 °С. Таким образом, повышение температуры уменьшает степень фракционирования изотопов кислорода. То же относится и к изотопам серы.

Изотопный анализ в настоящее время является весьма распространенным инструментом при геологических исследованиях. Применение изотопного анализа в геологии справедливо при условии, что общее содержание используемых для этих целей изотопов не менялось с момента образования Земли, а современное их соотношение в водах, породах и минералах определяется предшествующими процессами перераспределения: «...с большой долей уверенности можно принять важный постулат: в момент общего нуклеосинтеза сформировалась сера определенного изотопного состава, который не изменился при последующих ядерных реакциях; этот состав одинаков во всех доступных сегодня для наблюдений космических объектах; он должен был наследоваться и нашей планетой; все изменения изотопного состава серы земного вещества связаны с последующим перераспределением ее изотопов» (Виноградов, 1980, с. 8).

Изотопный анализ геологических объектов требует соблюдения определенных условий по отбору образцов, их представительности, однородности и незагрязненности. Изотопное отношение характеризуется величиной отклонения от стандарта (δ), измеряемой в промилле (о/оо):

$$\delta = \left(\frac{No}{Ns} - 1 \right) 1000,$$

где No – изотопное отношение в образце, а Ns – изотопное отношение в стандарте. Принято использовать отношение тяжелых изотопов к легким, для обозначения которого используют символ типа « δS^{34} ». В качестве изотопного стандарта кислорода и водорода принята средняя океаническая вода – SMOW, для изотопов серы – троилит из метеорита Каньон Дьявола.

Приведем для примера некоторые средние изотопные отношения кислорода и серы в разных геологических объектах (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Средние изотопные отношения кислорода и серы
в геологических объектах (Браунлоу, 1984)

Объекты	δ (промилле) для $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	δ (промилле) для $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$
Изверженные породы	+5 ÷ +9	+10 ÷ –2
Осадочные породы	+12 ÷ +30	+42 ÷ –45
Морская вода	–0,5 ÷ +0,5	+21 ÷ +19
Гидротермы	–24 ÷ +7	+35 ÷ –6

Использование изотопных отношений в геологии для решения задач генезиса и геохронологии базируется на информации о фракционировании изотопов в ходе различных геологических (и биологических) процессов. Надежность методов изотопной геохимии обусловлена достоверностью наших знаний о фракционировании изотопов в конкретных геологических процессах. Причем важно знать не только тенденции, часть которых перечислена в вышеупомянутой книге В. Ф. Барабанова, но и скорости процессов, от которых зависит полнота фракционирования и возможность изменения изотопного отношения в результате наложенных процессов. Например, имеются сведения (Ohmoto, 1972), что изотопный состав серы и углерода

да в минералах гидротермального происхождения зависит от рН и окислительного потенциала, что «...величина первоначального отношения O^{18}/O^{16} в карбонатах (при отложении осадка) изменяется в процессе литогенеза» (Дегенс, 1967, с. 10) (рис. 2.6, 2.7).

Фракционирование изотопов в разных геохимических и биологических процессах используется геологами для определения генезиса природных вод, горных пород и других геологических объектов. Например, биогенное происхождение некоторых пород или минералов можно установить по изотопному составу Н, С, N, О, S. При исследовании процессов рудообразования изотопный анализ может помочь в определении источников минерального вещества.

Так, сера, поступившая в кору из мантии, легче биогенной серы осадочных пород. Колебания значений δS^{34} в природе охватывают диапазон от +28 для древних морских сульфатов до –40 для осадочных сульфидов. Фракционирование изотопов серы между сульфатом и сульфидом Э. Т. Дегенс объясняет следующим образом. «Более тяжелый, менее подвижный изотоп S^{34} будет концентрироваться в сульфате, обладающем более прочными связями, а более легкий и подвижный изотоп S^{32} войдет в состав сульфида» (Дегенс, 1967, с. 154). Главным фактором фракционирования изотопов серы в экзогенных условиях считается деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий. В современных морях существенных колебаний изотопного состава сульфатной серы не отмечалось. В противоположность сере органический углерод легче неорганического. Важным биологическим процессом, приводящим к фракционированию изотопов углерода, является фотосинтез. В цепочке процессов от поглощения атмосферного CO_2 до образования углеводов δC^{13} может измениться от –7 до –38 (Дегенс, 1967).

Многочисленные исследования различных углей показали, что корреляция между составом изотопов углерода, степенью углефикации и геологическим возрастом углей отсутствует. Из этого следует, что во время катагенеза углей фракционирования изотопов не происходит, а также что древние наземные растения имели тот же состав изотопов, что и современные (Дегенс, 1967).

По сравнению с океанической водой, используемой в качестве эталона при изотопном анализе, ювенильные воды обеднены D^2 и обогащены тяжелым O^{18} . Напротив, при испарении океанической воды ее пары обогащаются изотопом O^{16} , поскольку упругость пара

«легкой» воды больше. При образовании дождевых капель происходит обратный процесс.

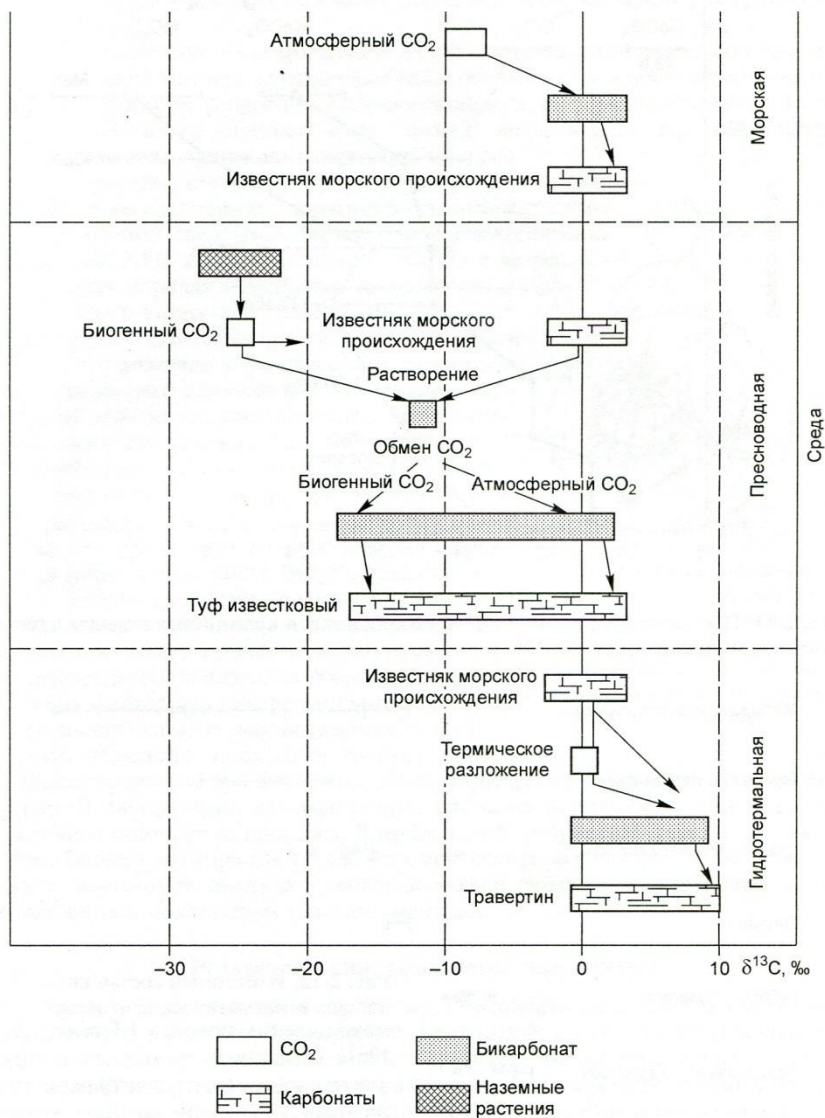


Рис. 2.6. Соотношение изотопов ^{12}C и ^{13}C в карбонатных циклах (Дегенс, 1967)

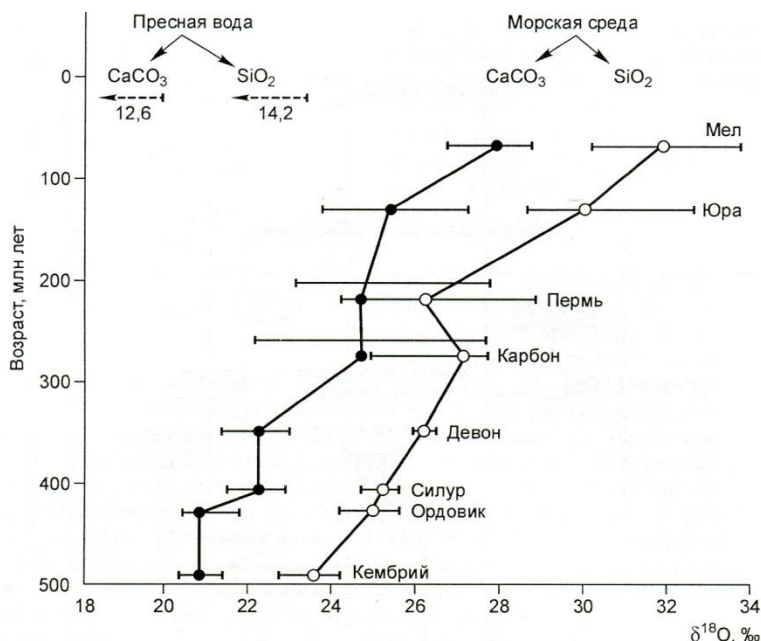


Рис. 2.7. Изменение величины $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в карбонатах и кремнистых породах с геологическим возрастом (Дегенс, 1967)

Кремнезем, образовавшийся в морских условиях, богаче O^{18} по сравнению с кремнеземом, отложившимся в пресноводной среде, или кремнеземом магматических пород. Отношение $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ в морских кремнистых породах изменяется под влиянием времени в процессах диа- и катагенеза (Дегенс, 1967).

Подводя итог сказанному, можно констатировать, что отличия в физическом и химическом поведении различных изотопов одного элемента обусловлены либо термодинамическими, либо кинетическими причинами. Термодинамические константы реакций изотопного обмена, насколько можно судить по литературе, незначительно отличаются от единицы. Следовательно, различия концентраций конкретного изотопа в сосуществующих фазах также будут незначительными. Только смещение равновесия путем вывода из системы какого-либо компонента реакции может привести к ощутимому перераспределению изотопов. Участие кинетических факторов в диф-

ференциации изотопов вносит элемент неопределенности в конечный результат, поскольку требует знания продолжительности процесса, что для геохимических систем весьма затруднительно. В лаборатории для разделения изотопов используется многократное цикличное повторение процесса. В природе это, разумеется, тоже может иметь место. Однако мы никогда не сможем определить количество циклов. Поэтому результат изотопного анализа в геологии является скорее качественным показателем (больше – меньше).

Экологическая геохимия элементов

Экологическая геохимия изучает закономерности распределения, миграции, накопления и рассеяния биоактивных химических элементов в различных экзодинамических обстановках земной поверхности, экосистемах и продуктах техногенеза. В число актуальных задач экологической геохимии входят (Гавриленко, 1993): создание количественных моделей миграции химических элементов в различных экосистемах, создание геохимической классификации загрязнителей. Биологическая роль многих химических элементов не ясна: являются они необходимыми для жизнедеятельности или случайно захвачены организмом. Исследователи все больше приходят к выводу о том, что нет полезных и вредных химических элементов (может быть, за редким исключением), а все зависит от их содержания и формы нахождения. К наиболее опасным относят Hg, Be, Tl, Pb, As, Cd, Cr, Ni, Co, Mo, Se, Cu.

При недостатке химического элемента в среде обитания он может замещаться в металлоферментах другим, близким по размеру и заряду, что часто приводит к уменьшению активности фермента, а иногда и к прекращению его деятельности.

Региональная геохимическая специализация геологического субстрата отражается на химическом составе проживающих на данной территории организмов. При этом некоторые растения избирательно накапливают химические элементы, например, кукуруза накапливает золото, табак – литий, бледная поганка – селен, морская капуста – йод, зерна граната – железо. Особенно высокой способностью ассимилировать химические элементы из окружающей среды обладают простейшие организмы. Затем, в трофических цепях, концентрация токсичных элементов может увеличиваться, что представляет опасность для человека. Соот-

ветственно, необходимо особо рассматривать химизм среды обитания человека. Нужно отметить, что содержание многих химических элементов в воздухе, воде, пище в интервале жизни одного последнего поколения изменилось во много раз, что является беспрецедентным случаем в истории биосферы. Чем это грозит человечеству, предсказать трудно, однако симптомы надвигающейся беды налицо: резкий рост аллергии у детей, увеличение числа раковых заболеваний и т. д.

Химические элементы по степени опасности подразделяются на классы (наиболее опасный – 1-й).

Экобиогеохимические особенности элементов логично рассмотреть в соответствии с их положением в Периодической системе (Гавриленко, 1993; Иванов, 1994; Здоровье..., 1995; Экологический словарь, 1993).

Первая группа

Медь. Относится ко 2-му классу опасности. Интоксикация солями меди вызывает расстройство нервной системы, болезни почек и печени. Однако более ядовиты соединения меди для гидробионтов. Поэтому ПДК для меди в воде для рыбохозяйственных нужд на порядок ниже, чем в питьевой воде. Токсична медь также для почвенной микрофлоры.

Серебро. К токсичным элементам не относится. Обладает способностью убивать микробы. Содержащее растворенное серебро воды священного Ганга исцеляли заболевания кожи. В серебряных сосудах вода долго сохраняет свежесть. «Серебряная вода» хорошо помогает при отравлениях некачественными продуктами. Однако злоупотребление серебряной водой или слишком высокие ее концентрации могут испортить работу желудка, убив всю, в том числе полезную, микрофлору.

Цезий. Опасность представляет искусственный радионуклид, образующийся при атомном взрыве.

Вторая группа

Бериллий. Относится к 1-му классу опасности. Особенно опасен для теплокровных животных и, следовательно, для человека. Обладает общетоксическим, канцерогенным, аллергическим и эмбриотоксическим действием. Вызывает дерматиты, язвы, воспаления слизистых оболочек. Блокирует деятельность некоторых ферментов,

замещаая в них биологически важные металлы: Mg, Mn и др. Характеризуется повышенной проникающей способностью, даже на клеточном уровне. Заболевания (острые и хронические) могут развиваться и после прекращения контакта. Выводится из организма медленно.

Цинк. Не относится к числу опасных токсикантов, однако его повышенные содержания в почве и воде могут привести к гибели микроорганизмов, рыб, а у теплокровных вызвать болезни крови, нарушения ферментной активности, повысить хрупкость костей. При этом цинк, как основа инсулина, играет важную биологическую роль.

Стронций. Относится ко 2-му классу опасности. Более опасен для теплокровных, поражает костную ткань, печень, кровь, известен как нервный и мышечный яд, способствует развитию так называемого «стронциевого рахита», замедляет рост детей. Со стронций-кальциевым дисбалансом связывали распространение болезни Кашина – Бека (уровская болезнь) – тяжелое поражение костно-суставной системы, имеющее четкую пространственную локализацию и распространенное в некоторых районах Восточной Сибири, Кореи и Китая. Однако более поздние исследования обосновали связь этого заболевания с фосфорно-марганцевой интоксикацией.

Кадмий. Относится к высокотоксичным элементам 1–2-го класса. Влияет на углеродный обмен, угнетает деятельность крови, печени, вызывает кишечные кровотечения, при попадании в легкие может вызвать смертельное отравление. Может также способствовать развитию почечных болезней, рака предстательной железы. Очень медленно выводится из организма. В Японии зафиксировано массовое отравление кадмием, попавшим на рисовые поля со сточными водами горно-металлургических предприятий. Тяжелое заболевание, выразившееся в декальцификации скелета и, как следствие, ломке костей даже при незначительных напряжениях, было названо «итай-итай». Причем болезнь проявилась спустя длительное время после того, как кадмий начал поступать на рисовые поля. Кадмий не относится к легкоподвижным элементам. Генетически связан с минералами свинца, цинка и меди на полиметаллических и колчеданных месторождениях. В зоне окисления также связан с минералами свинца, цинка, меди и железа. Может сорбироваться гидроокислами железа,

глинистыми минералами и органическими веществами. В речных водах содержание кадмия низкое – около 0,6 мкг/л.

Барий. Относится ко 2-му классу опасности. Избыток бария может вызвать нарушение кальциевого обмена, приводящего к увеличению хрупкости костей. Способствует усилению сердечно-сосудистых заболеваний и может даже приводить к смертельному исходу. Барий является малоподвижным водным мигрантом. Хорошо сорбируется глинистыми минералами, гидроокислами железа и марганца, органикой. Миграция осуществляется главным образом на взвешенных частицах.

Ртуть. Один из самых токсичных элементов 1-го класса опасности. Обладает общетоксическим, аллергическим и эмбриотропным действием. Воздействует на нервную систему, вызывает нарушения сенсорных функций и координации, почечную недостаточность. Начиная с концентрации в воде 0,1 мкг/л подавляет жизнедеятельность гидробионтов. У теплокровных блокирует наиболее активные группы белковых молекул. В организм может попадать как с водой или пищей, так и при вдыхании паров. Выводится крайне медленно. При медленном накоплении развивается хронический меркуриализм, проявляющийся в поражении нервной системы, нарушении работы кишечного тракта, костного мозга. В Японии зафиксировано тяжелое психопаралитическое заболевание, названное «болезнью Минамата». В г. Минамата произошло массовое заболевание и гибель людей в результате многолетнего употребления морепродуктов из залива, загрязненного ртутью из стоков химического комбината. При этом установлено, что ультрамикрочимические количества ртути полезны для жизнедеятельности теплокровных организмов. Миграционная способность ртути определяется физико-химической обстановкой. Ртуть интенсивно переносится гидротермальными растворами в виде галогенидных и сульфидных комплексов. Важное экологическое значение имеет перенос ртути в газовой фазе. Ртуть прекрасно сорбируется глинистыми минералами и различными формами органики. Это определяет ее низкую подвижность в почвах и корях выветривания, а с другой стороны – возможность ее переноса на взвешенных частицах. В окислительных условиях земной поверхности в присутствии органики образуется метилртуть, представляющая наибольшую опасность для живых организмов. В атмосферу ртуть поступает из глубинных источников при извержениях вулканов и

через зоны разломов, а также из техногенных источников. Причем подсчитано, что поступление ртути в атмосферу только от сжигания топлива больше, чем из всех природных источников.

Третья группа

Бор. К высокоопасным элементам не относится, но может вызывать поражение почек и желудочно-кишечного тракта, эндемичные энтериты. В организм поступает с водой.

Таллий. Относится к 1-му классу опасности. Один из самых высокотоксичных элементов. Поражает нервную систему, почки, желудочно-кишечный тракт. Легко поглощается организмами, поскольку в одновалентном состоянии по свойствам близок к калию. Всасывается через кожу, слизистые оболочки. Концентрируется в почках, волосах, слюнных железах. Может вызывать как острое, так и хроническое отравление, неврологические и нейровегетативные расстройства: нарушение сна, утомляемость, слабость, расстройство зрения, нервозность. При остром отравлении – выпадение волос, желудочные расстройства. Выявлена токсичность по отношению к растениям и животным. Геохимическая подвижность таллия определяется его способностью к поливалентности. Одновалентный таллий обладает свойствами щелочных металлов, образует сильную щелочь, его соли хорошо растворимы в воде. Трехвалентный таллий по свойствам близок к Pb, Hg, In, Ga – переносится гидротермальными растворами, накапливается в сульфидных рудах. В атмосфере таллий переносится преимущественно со взвесями.

Четвертая группа

Олово. Не относится к высокотоксичным элементам, однако значительные концентрации хлорида олова и Sn-органических соединений представляют опасность для биоты. При концентрации SnCl_2 выше 1 г/л гибнут рыбы.

Олово – типичный компонент эндогенных сульфидных месторождений. Одним из самых распространенных минералов олова является касситерит SnO_2 , высокая устойчивость которого в экзогенных условиях определяет его присутствие в россыпях. В почвах олово находится либо в сорбированном состоянии, либо в виде Sn-органических соединений, в которые оно может переходить, например, в результате деятельности бактерий.

Свинец. Выхотоксичен, относится к 1-му классу опасности, однако в малых дозах оказывает стимулирующее действие. Накапливается в костях, мягких тканях, крови. Вызывает нарушения процессов кроветворения, повреждения почек и печени, отрицательно действует на половые клетки. Наиболее опасно хроническое отравление, поражающее нервную систему и сопровождающееся головными болями, галлюцинациями, атрофией зрительного нерва. Свинец легко всасывается организмом и трудно выводится (период выведения из организма около 30 дней). В организм может попадать с воздухом, водой и пищей. Низшие животные менее чувствительны к свинцу, чем высшие. Свинец хорошо переносится в кислых гидротермальных растворах в виде хлоридных, сульфидных и других комплексов. Отлагается на щелочных и сероводородных геохимических барьерах. Поведение в зоне гипергенеза изучено недостаточно. Главной формой миграции свинца в поверхностных водах является взвесь, растворимые формы играют подчиненную роль. Относительно высокие содержания свинца в воде устанавливаются в районах разработки полиметаллических месторождений и в пределах урбанизированных территорий. Свинец обладает способностью накапливаться в фито- и зоопланктоне. Содержание свинца в городском воздухе может превышать фон в 10–25 тыс. раз.

Уран. Относится к 1-му классу опасности. Помимо радиационного воздействия на организмы, обладает химической токсичностью, вызывая нарушения деятельности почек, нервной системы, печени, желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы. Радиационное воздействие урана на организмы проявляется в поражении костной ткани и костного мозга. Подвижность урана в геохимических системах существенно зависит от окислительно-восстановительной обстановки. Четырехвалентный уран достаточно инертен. Шестивалентный уран образует уранил-ион, который ведет себя подобно щелочным металлам – образует растворимые в воде соединения, легко образует комплексные ионы с продуктами диссоциации угольной кислоты и с органикой. Накапливается уран на сорбционных и восстановительных барьерах. Уран, сорбированный глинистыми минералами, прочно и долго удерживается в инертном состоянии, но может быть выщелочен, например, сернокислыми растворами.

Пятая группа

Ванадий. Высокотоксичен для высших растений. В повышенных концентрациях токсичен для гидробионтов и теплокровных. У человека может вызывать аллергию, снижение иммунитета, а при поступлении с пылью – заболевания верхних дыхательных путей. Способствует развитию астмы, нервных расстройств, приводит к изменению формулы крови. Миграция ванадия в поверхностных водах происходит в основном в виде взвесей. Доля растворенных форм в речном переносе не превышает 2 %. В отличие от многих тяжелых металлов ванадий довольно инертен в кислой среде, а в щелочной переходит в подвижные токсичные формы, основными из которых являются гидроксокомплексы. Образует ванадий комплексные соединения и с органикой, поэтому он способен накапливаться в торфе, углях и нефтях. Соответственно, предприятия, перерабатывающие энергетическое сырье, являются источниками поступления ванадия в окружающую среду. Ванадий необходим для жизнедеятельности некоторых видов бактерий и водорослей. Ванадий, содержащийся в атмосфере, имеет в основном техногенное происхождение, выводится с осадками и накапливается в верхних частях почвы в органических формах, легко вовлекаемых в биологический круговорот.

Мышьяк. Относится к 1-му классу опасности. Мышьяковый ангидрид – «король ядов» или «яд королей» – и в наше время используется при изготовлении боевых отравляющих веществ (как с этим совместить борьбу за экологическую чистоту планеты?). Используется мышьяк также в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и сорняками. Вызывает широкий спектр расстройств функций организма человека и животных, в том числе желудочно-кишечные расстройства, острую почечную и печеночную недостаточность, мышечную атрофию, параличи, вестибулярные расстройства и т. д. Вызывает рак легких, кожные болезни, гематологические эффекты, анемию, нарушает обмен веществ. При этом в малых дозах мышьяк необходим организму, поскольку он улучшает обменные процессы, усиливает жизнедеятельность тканей, участвует в синтезе гемоглобина.

Геохимическое поведение мышьяка весьма разнообразно в связи с его амфотерностью. В эндогенных условиях мышьяк участвует в гидротермальных процессах, входит в состав сульфидных руд, является частым спутником редких металлов и золота, что создает эко-

логические проблемы при добыче. Освобождение руд от мышьяка на начальном этапе их переработки может быть осуществлено путем бактериального выщелачивания с помощью культуры *Thiobacillus ferrooxidans*. В экзогенных условиях является подвижным элементом, образуя водорастворимые, например, мышьяковые и мышьяковистые кислоты, а также летучие соединения, некоторые из которых высокотоксичны (арсин – AsH_3).

Поступает в воздух при сжигании угля.

Сурьма. Не относится к числу наиболее опасных элементов, но в некоторых формах при повышенных дозах может вызывать как острые, так и хронические отравления, нарушая деятельность почек, печени, щитовидной и поджелудочной желез. В значительных количествах сурьма встречается в низкотемпературных гидротермальных сульфидных месторождениях. В экзогенных условиях миграционная способность невысокая, однако в районах разработки сурьмяных месторождений содержание сурьмы в природных водах может превышать фоновое в 50–100 раз.

Висмут. Относится ко 2-му классу опасности. Является токсикантом широкого действия, нарушая деятельность крови, белковый, углеводный обмен и т. д.

Геохимические свойства. Характерный элемент полиметаллических гидротермальных сульфидных месторождений. В экзогенных условиях является малоподвижным мигрантом.

Шестая группа

Сера. Диоксид серы раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз, нарушает углеводный и белковый обмен, снижает иммунитет.

Селен. Даже при небольшом содержании в атмосфере может вызывать раковые заболевания, а также кишечные нарушения, дерматиты, артриты. Отсутствие селена – компонента провитаминов группы В – негативно сказывается на работе организма.

Хром. Вызывает рак легких, злокачественные образования в желудочно-кишечном тракте, дерматиты.

Молибден. Приводит к нарушениям центральной нервной системы, подагре. В организм попадает с воздухом, водой и пищей. В микроколичествах является биологически важным микроэлементом.

Седьмая группа

Марганец. Вызывает прогрессирующие поражения центральной нервной системы, летаргию, синдром Паркинсона, пневмонию. В организм попадает с воздухом. Содержится в линолеуме, спичках, пиротехнических изделиях, поэтому в воздухе городов часто присутствует в повышенных концентрациях.

Восьмая группа

Железо. Может вызывать цирроз печени, заболевания кровеносной системы. Часто присутствует в повышенных концентрациях в водопроводной воде. При этом железо – необходимый элемент для кроветворения.

Никель. Может способствовать развитию бронхиального рака, дерматитов, аллергии. В организм может попадать с пищей и воздухом.

Выше перечислены химические элементы, которые даже при небольших концентрациях в компонентах природной среды могут оказывать на человеческий организм отрицательное воздействие. Однако, как показано на нескольких примерах, и они в микродозах не только полезны, но и необходимы организму. Это подтверждает справедливость тезиса, что нет вредных элементов, есть вредные дозы. Только относительно одного из вышеперечисленных элементов автор не располагает информацией о его полезности – это таллий.

В завершение главы сделаем некоторые выводы.

Химический элемент – это микросистема, состоящая из нуклонов и электронов. Количество и соотношение разных нуклонов определяют как свойства ядра атома, так и структуру его электронного окружения, а следовательно, и энергетику их взаимодействия – «законодательную базу» химических свойств. При переходе с ядерного уровня на атомный происходит считывание «генетической» информации и формирование нового качества за счет взаимодействия элементарных частиц. Отсюда генетическая связь периодического закона ядер с периодическим законом атомов (элементов).

Учитывая выше рассмотренные представления А. Ф. Капустинского и Р. Ф. Трунина, можно утверждать, что периодический закон элементов (аналогично термодинамическим константам) изменяется в зависимости от значений интенсивных параметров – давления и

температуры. Можно предположить существование плавного перехода от периодического закона элементов (атомов) к периодическому закону ядер. Следовательно, содержание нового качества при формировании системы более высокого ранга (атома) из составных частей (элементарных частиц) зависит не только от свойств этих частиц, но и от внешних условий. Поэтому при высоких давлениях более легкий элемент может приобретать химические свойства более тяжелого вследствие перестройки электронной оболочки. Поскольку компонентный состав при этом не меняется, этот процесс можно отнести к категории фазовых переходов. Таким образом, выявляется новое свойство химических элементов – способность к фазовым переходам. Следующим логическим шагом в рассмотрении данного вопроса является предположение о закономерном скачкообразном изменении химических свойств элементов при увеличении давления от поверхности к глубинам Земли. Это, в свою очередь, повлечет за собой необходимость корректировки фундаментальных представлений о геохимии мантии, в частности, в вопросах изотопии, природе фазовых границ, эволюции глубинных магм при их движении вверх и т. д.

ГЛАВА 3

ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ

Химическая эволюция Земли

Химическую эволюцию Земли можно рассматривать двояко. Первый подход заключается в анализе изменения валового химического состава Земли, которое может иметь три причины.

1. Распад естественных радионуклидов, вследствие которого их содержание в Земле уменьшается и соответственно увеличивается содержание продуктов их распада.

2. Обмен веществом с окружающим космическим пространством: поступление вещества с метеоритами и космической пылью, потери легких элементов из верхних слоев атмосферы.

3. Искусственный ядерный синтез. В различных военных и мирных атомных технологических процессах человек активно синтезирует такие крайне редкие для Земли элементы, как плутоний и трансураны.

При втором подходе под химической эволюцией Земли понимается перераспределение химических элементов между геосистемами (Ферхуген и др., 1974). В этом случае необходимо рассмотреть все варианты миграции химических элементов в магматических, гидротермальных, деструктивных, осадочных, испарительных, биологических и многих других процессах. Все эти процессы в комплексе определяют различные круговороты вещества, установившиеся в ходе эволюции Земли как системы.

Наши представления о химической эволюции Земли основываются главным образом на косвенных данных. Объединив накопленные геологами знания о происходящих в Земле процессах, можно построить логическую схему движения химических элементов в пространстве и во времени, как это сделали Дж. Ферхуген с соавто-

рами для атомов углерода: эти атомы могли быть образованы миллиарды лет тому назад на какой-то звезде, принесены на Землю с космической пылью, могли перейти в атмосферу в виде CO_2 , участвовать в образовании живого вещества, перейти в осадочные горные породы в виде органических остатков или карбонатов, опять перейти в CO_2 в глубоких зонах Земли под действием высоких температур и с вулканическими газами быть выброшенными в атмосферу Земли. Однако нужно отдавать себе отчет, что такая логическая схема – это более или менее достоверная гипотеза.

Факторное пространство геохимических процессов

Рассматривая геохимические процессы в широком смысле, мы имеем дело с весьма обширным факторным пространством, которое в общем виде может быть описано функцией $Y_i = f(T, P, \sigma, P\text{O}_2, C_{\text{H}_2\text{O}}, C_i)$, где σ – поверхностное натяжение или поверхностная энергия, C_i – концентрация (или активность) компонентов системы, включая (для водных растворов) активность ионов водорода. Все эти факторы являются интенсивными.

Значения основных интенсивных параметров – температуры и давления – в объеме Земли распределены неравномерно. С одной стороны, существует градиент возрастания температуры и давления от поверхности вглубь Земли. Этот градиент известен, хотя и неточно. С другой стороны, известны процессы, нарушающие эту закономерность. Например, распад естественных радионуклидов, которые распределены в Земле неравномерно, должен приводить к появлению зон с аномально повышенной температурой. Неравномерность давления можно объяснить, например, геодинамическими процессами, приводящими к появлению зон сжатия и растяжения. Однако и сами геодинамические процессы являются порождением градиентов температуры и давления. Для геохимических процессов важным параметром, кроме температуры и давления, является окислительный потенциал, который, естественно, определяется составом системы. Эти и другие внешние факторы миграции, наряду со свойствами химических элементов (или их ядер), и регламентируют процессы перераспределения химических элементов в недрах Земли и на ее поверхности.

В глубинах Земли основными факторами являются температура и давление, а на поверхности – температура, влажность, окислительный потенциал. Давление в экзогенных условиях играет существенную роль лишь в процессах испарения (возгонки), т. е. перехода летучих элементов в газовую фазу. Большое значение имеют и другие условия среды протекания процесса, например, ее минеральный (вещественный) состав, определяющий вследствие процессов «вода – порода», например, такой важный показатель, как кислотность – щелочность. Следует различать глобальные факторы, значения которых определяются планетарными процессами – температура, давление, влажность, окислительный потенциал (химический потенциал кислорода) и локальные факторы, значения которых регламентируются в пределах более мелких геосистем. Характер конкретного процесса в пределах конкретной геосистемы зависит от сочетания тех и других.

Энергетика геохимических процессов

Энергия – движитель геологических процессов. Образование магматических очагов, метаморфизм, формирование гидротерм, конвекция в мантии и т. д. требуют тепловой энергии. Тепловая энергия переходит в потенциальную (например, при горообразовании), в энергию химической связи (при кристаллизации минералов), во внутреннюю энергию геосистем (при увеличении сложности, разнообразия). Экогеосистемы получают энергию из Космоса (главным образом от Солнца) и из недр Земли. Эти два встречных потока энергии на фоне стремления всей системы Земля к уменьшению градиентов потенциалов в соответствии со вторым началом термодинамики и определяют направленность протекающих процессов. Распределение тепла в глубинных зонах Земли недоступно прямому исследованию. Поэтому многое в проблеме земного тепла остается неопределенным.

Геотермический градиент, измеренный в шахтах и скважинах, колеблется от 8 до 40 °C/км. Средним геотермическим градиентом многие геологи считали 30 °/км. Однако обобщенные данные, приведенные в (Добрецов и др., 2001), свидетельствуют об изменяющемся с глубиной градиенте температуры. До глубины примерно 1600 км изменение температуры и давления близко к линейному.

Затем линейность нарушается. Совершенно очевидно, что изотермы внутри Земли не совпадают с гипсометрическими поверхностями, т. е. в объеме Земли существуют температурные «горы» и «долины». Это связано с геодинамикой Земли и неравномерным распределением в ней естественных радионуклидов. Средняя величина исходящего теплового потока на поверхности Земли (по нескольким тысячам измерений) составляет примерно $6,3 \cdot 10^{-6}$ Дж/(с·см²). Его распределение по различным типам геологических областей выглядит следующим образом (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Тепловой поток на поверхности Земли (Земля, 1974)

Типы областей *		Среднее значение, Дж/(с·см ²)	Стандартное отклонение
Суша	щиты	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
	орогенные	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
	вулканические	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Океан	бассейны	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	хребты	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
	желоба	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$

* Приведены в терминологии источника.

Учитывая, что площадь земного шара равна $5,1 \cdot 10^{18}$ см², можно рассчитать общую отдачу тепла Землей, которая составляет примерно 10^{21} Дж/год. Количество тепла, которое Земля получает от Солнца в среднем при обычных условиях, согласно (Земля, 1974), составляет $0,034 \cdot 10^6$ Дж/(с·см²). Судьба этого тепла пока еще недостаточно ясна. Часть его отражается земной поверхностью, часть поглощается атмосферой, в частности облаками, часть расходуется на разогрев земной поверхности, часть идет на поддержание жизни (в первую очередь фотосинтез).

Другие космические источники земной энергетики существенно меньше солнечной. Например, энергия, выделяющаяся за счет приливного трения, оценивается в 10 % теплового потока Земли. Приливы, т. е. колебание уровня поверхности под действием гравитационных сил Луны и (в меньшей степени) Солнца, имеют место не только в морях и океанах, но и в твердой оболочке Земли. Амплиту-

да колебаний литосферы составляет около 30 см. При этих колебаниях за счет приливного трения выделяется тепловая энергия, часть которой может пойти на разогрев Земли.

Возможными внутренними источниками тепла в Земле являются следующие.

1. Охлаждение Земли от первоначального горячего состояния. Имеется в виду энергия, которую Земля получила в процессе своего образования и сохранила в недрах.

2. Высвобождение гравитационной энергии при разделении Земли на ядро и мантию (по оценкам около 10^{31} эрг). Наличие этого источника возможно при условии, что Земля первоначально была сравнительно однородна, а разделение на ядро и мантию произошло уже после ее формирования как планеты.

3. Радиоактивность. Скорость генерации радиогенного тепла составляет (Дж/(г·с)): гранит – $1,1 \cdot 10^{-12}$; базальт – $1,6 \cdot 10^{-13}$; перидотит – $1,2 \cdot 10^{-15}$; дунит – $2,5 \cdot 10^{-16}$.

Данные о распределении температуры в недрах Земли весьма приблизительны. По известным оценкам (Земля..., 1974), температура едва ли может превышать 1300 °С на глубине 100 км и 1600 °С на глубине 200 км. Что же касается температуры на границе «ядро – мантия», то авторы указанной монографии считают, что значение в 3000 °С не противоречит имеющимся данным.

Большой температурный градиент между глубинными и поверхностными зонами Земли обеспечивает тепловой поток к поверхности. Измеренные в разных точках земной поверхности тепловые потоки нельзя объяснить только теплопроводностью (кондуктивным переносом). По современным представлениям постоянный, хотя и медленный, перенос тепла из глубин Земли обеспечивает конвекция в мантии. Критерием возможности реализации конвективного переноса является число Рэлея (оно должно быть больше 1500):

$$R = \frac{g\alpha\beta d^4}{h\nu},$$

где g – ускорение свободного падения; α – коэффициент теплового расширения; β – температурный градиент; d – толщина слоя жидкости; h – коэффициент температуропроводности; ν – кинематическая вязкость (отношение вязкости к плотности).

Большая толщина мантии и значительная разность температур обеспечивают возможность конвективных потоков даже в столь вязком материале (рис. 3.1). По оценкам С. L. Pekeris (1935), время полного конвективного цикла в мантии составляет около 200 млн лет.

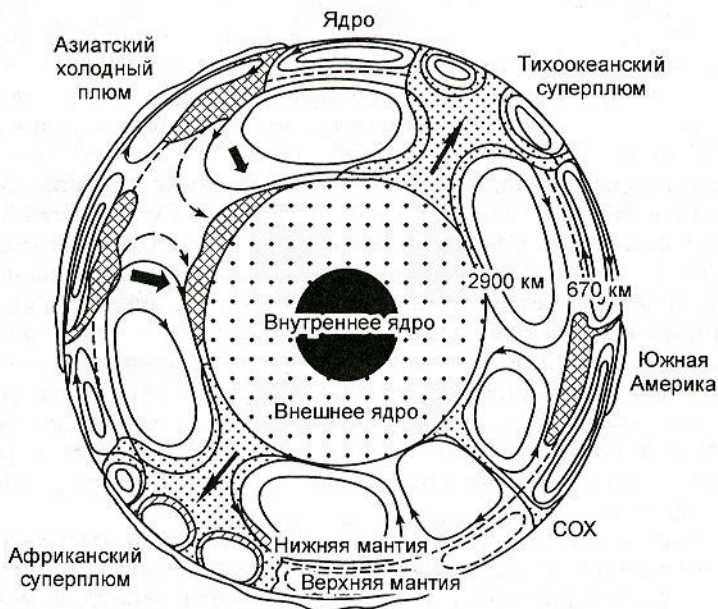


Рис. 3.1. Схема конвективных течений в мантии Земли (Добрецов и др., 2001)

Вышесказанное является фрагментарным изложением некоторых представлений о тепловой машине Земли. Причем нужно сказать, что представления эти довольно быстро меняются (см. Добрецов и др., 2001). Однако для понимания геохимических процессов, особенно с позиций термодинамики, все эти энергетические вопросы чрезвычайно важны. Это еще одна причина, по которой мы сосредоточим свое внимание главным образом на верхних геосферах, P - T -параметры которых не выходят за пределы 200 кбар и 2000 К. Нижней границей интересующего нас интервала можно считать 200 К и нормальное атмосферное давление.

Кинетика и динамика геохимических процессов

Теория и математический аппарат кинетики достаточно строго разработаны для гомогенных сред – газов и жидкостей и менее строго для гетерогенных систем, содержащих твердую фазу. Это обусловлено тем, что в последнем случае реакция идет на границе раздела фаз и появляются дополнительные осложнения, связанные с конечной скоростью переноса растворяющих агентов в зону реакции и отвода из нее образующихся продуктов. Добавление еще одной – диффузионной стадии часто не дает возможности определить истинные кинетические константы и, следовательно, рассчитать порядок и энергию активации реакции.

Родоначалником теории диффузионной кинетики реакций между жидким раствором и твердым телом является Вальтер Нернст. Согласно этой теории в растворе непосредственно у поверхности твердого тела возникает насыщенный слой. Это обусловлено тем, что скорость химической реакции больше скорости диффузии и процесс в целом лимитируется диффузионной стадией. Толщина диффузионного слоя (он еще называется диффузионным слоем Нернста) может быть различной в зависимости от наличия перемешивания и других факторов. Теория Нернста является качественной теорией диффузионной кинетики, так как не дает теоретического выражения для толщины диффузионного слоя. Количественная теория диффузионной кинетики реакций в гетерогенных системах основывается на различных решениях дифференциальных уравнений молекулярной и конвективной диффузии.

При рассмотрении механизма взаимодействия водного раствора с твердой минеральной частицей необходимо учитывать строение и свойства адсорбционного слоя, поскольку именно он вступает в непосредственный контакт с минеральной поверхностью. Термодинамика регламентирует предел насыщения раствора по данному компоненту. Условием равновесия является равенство химических потенциалов компонента в равновесных фазах. Реальные природные системы в большинстве случаев лишь в большей или меньшей степени приближаются к равновесию, но не достигают его по кинетическим причинам. Поверхностные явления, изучению которых в последнее время уделяется все больше и больше внимания, играют важнейшую роль в процессах взаимодействия водных растворов с

минеральными фазами. Здесь одним из ключевых является вопрос о месте пленочных растворов на фазовой диаграмме состояния системы. Этот вопрос особенно актуален для высокодисперсных геохимических систем (например, глинистых кор выветривания), имеющих большую удельную поверхность, в которых доля пленочной влаги в балансе массы системы весьма высока (до десятков процентов).

Толщина адсорбированного слоя определяется термодинамическим равновесием «твердая фаза – связанная влага – свободный раствор». Как наличие минеральных частиц, так и присутствие в воде растворимых веществ (рис. 3.2) уменьшает химический потенциал воды путем связывания части ее молекул в гидратные оболочки.

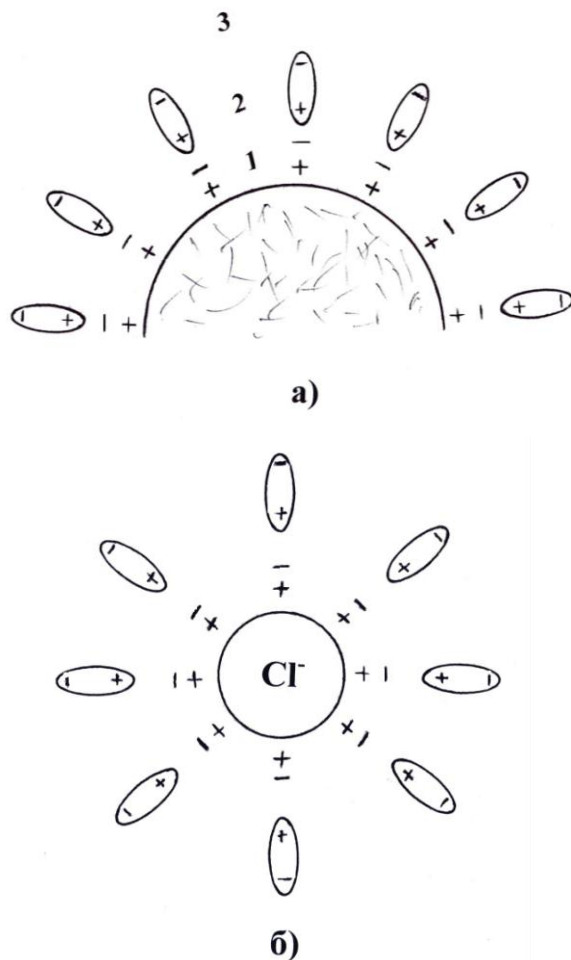


Рис. 3.2. Формы и структура связанной влаги:
 а – вокруг частицы твердого тела
 (1 – связанная (по другой терминологии – прочно связанная) влага (до 1 нм),
 2 – ориентированная (рыхло связанная) влага (до 20 нм), 3 – свободная влага);
 б – вокруг иона в растворе

Иначе говоря, минеральная поверхность и растворенные вещества являются конкурентами за «обладание» диполями воды. Поэтому увеличение концентрации раствора приводит к уменьшению толщины адсорбированного слоя и, следовательно, снижает вклад диффузионной стадии в процесс растворения. Эти вопросы на количественном уровне практически не исследованы. Существует некоторая критическая концентрация раствора, по достижении которой адсорбированный слой практически исчезает, что должно приводить к качественному скачку процесса растворения твердой фазы (Федякин, 1963). Этот важный кинетический фактор играет, надо полагать, особенно существенную роль в кинетике гетерогенных систем при отрицательных температурах, когда концентрация незамерзающих растворов резко возрастает за счет криогенного концентрирования.

Система «вода – порода»

Система «вода – порода» и процессы, в ней протекающие, достаточно сложны и включают различные подсистемы и стадии. Твердые фазы, условно названные «порода», представляют собой, как правило, полиминеральные образования, имеющие некоторую эффективную, т. е. доступную для внешних агентов, пористость, некоторую удельную поверхность, которая в зависимости от состава обладает теми или иными физико-химическими свойствами. Водные растворы, условно названные «вода», содержат некоторый исходный набор химически активных агентов и представлены различными формами: свободным раствором, который может перемещаться под действием сил гравитации; капиллярной влагой, мигрирующей вверх вопреки гравитации, и водными пленками, адсорбированными на минеральных поверхностях и в силу этого имеющими весьма ограниченные возможности для миграции. Кроме этого существует еще паровая фаза, а для области отрицательных температур – лед.

Взаимодействие «вода – порода», приводящее в итоге к переходу компонентов породы в водный раствор, включает три основные стадии: подвод выщелачивающего реагента к минеральной поверхности, собственно химическую реакцию реагента с конкретными минералами и отвод продуктов реакции в объем раствора. Подвод реагента и отвод продуктов реакции включает диффузионную и конвективную стадии. Для частиц, имеющих некоторую эффективную пористость, диффузион-

ный процесс распадается на внешнюю и внутреннюю (внутрипоровую) диффузию. Кинетика процесса в целом лимитируется наиболее медленной его стадией.

Математическое моделирование процессов взаимодействия водных растворов с минеральными фазами базируется на законах Фика.

Для диффузионного потока вещества

$$I_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dX} \right).$$

Для скорости изменения концентрации, обусловленного диффузией,

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right).$$

Конвективный перенос описывается уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_y \frac{\partial C}{\partial Y} + V_z \frac{\partial C}{\partial Z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right),$$

где V_x , V_y , V_z – компоненты вектора скорости течения жидкости.

Процедура моделирования осуществляется путем решения системы дифференциальных уравнений в частных производных, включающей несколько сопряженных задач изменения во времени и пространстве:

- концентрации реагента в потоке;
- диффузии реагента в частице;
- концентрации полезного компонента в потоке;
- диффузии полезного компонента в частице;
- переноса тепла потоком;
- теплопроводности в частице,

а также уравнение баланса реагирующих веществ и уравнение движения фазовой границы.

Для того чтобы уменьшить размерность задачи в целом, можно свести ее к одномерному варианту – одна координата по потоку (X) и одна координата в частице (по радиусу), кроме того, представление задачи в безразмерном виде сокращает размерность на единицу. Естественно, что подобная математическая модель, как, впрочем, и любая другая, содержит некоторые вынужденные ограничения (граничные условия).

Однако при моделировании реальных природных систем возникают различные трудности. Во-первых, полиминеральность этих систем, вследствие чего появляются дополнительные факторы, например, элек-

трохимические процессы, протекающие в зоне контакта разных минералов и в рамках таких моделей учету пока не поддающиеся. Во-вторых, трудность учета изменения исходных параметров (начальных условий задачи) в ходе течения процесса: эффективной пористости и удельной поверхности, которые при выщелачивании увеличиваются, температуры, которая изменяется за счет эндо- и экзотермических эффектов реакций, сложной функции изменения кислотности-щелочности (вследствие выпадения вторичных фаз) и т. д. Для высокодисперсных систем с большой удельной поверхностью повышается роль пленочных растворов, обладающих существенно иными свойствами, чем свободный водный раствор. Теоретически алгоритмы математических моделей процессов, протекающих при положительных температурах, применимы и для области отрицательных температур, хотя, конечно, потребуется их адаптация с учетом специфики криогенных систем.

В гипергенных условиях многие геохимические системы характеризуются высокой диспергированностью твердой фазы. Таковыми являются глинистые породы кор выветривания, почвы, илы, донные осадки водоемов. Важнейшая особенность этих систем – большая удельная поверхность минеральных частиц, что предопределяет значительную роль в геохимических процессах поверхностных явлений. Для частиц глинистой размерности эффективные свойства вещества при его взаимодействии с другими фазами, например, водным раствором, определяются свойствами его поверхности, а не объема.

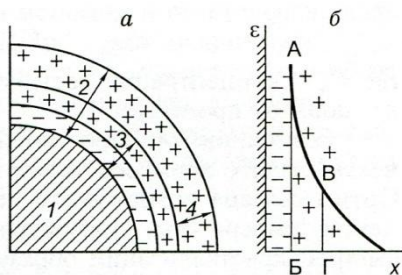
Поверхность твердой фазы обладает избыточной энергией, которая при контакте минеральной частицы с водной фазой обеспечивает формирование на минеральной поверхности адсорбированной водной пленки (Русанов, 1960). В дисперсных (пористых) породах и почвах выделяют следующие формы влаги:

- связанную воду, включающую воду кристаллической решетки и адсорбированную влагу;
- воду переходного типа, в которую входят «осмотически» поглощенная и капиллярная влага;
- свободную (гравитационную) воду.

Адсорбированная и осмотически поглощенная влага в сумме составляют пленочный слой толщиной до 20 нанометров. Критерием выделения этого слоя является структурная перестройка воды под действием поверхностной энергии твердых фаз и соответствующее

изменение ее физико-химических свойств. Слой, непосредственно прилегающий к минеральной поверхности, называется двойным электрическим слоем (рис. 3.3). Это химически сорбированная влага, в которой ион H^+ связан с поверхностными радикалами частицы химической связью, а гидроксил-ионы притягиваются положительными зарядами образовавшихся комплексов. Толщина слоя хемосорбированной влаги – около 1 нм. Нужно отметить, что слой хемосорбированной влаги не является сплошным, поскольку он определяется плотностью некомпенсированных связей на минеральной поверхности. Эти активные центры могут быть положительными и отрицательными, однако число тех и других, как правило, не одинаково. У большинства породообразующих минералов преобладают отрицательные активные центры. Наличие на поверхности минеральных фаз отрицательных и положительных некомпенсированных связей объясняет действие сорбционно-нейтрализационного геохимического барьера. При взаимодействии дисперсных пород с кислыми растворами происходит сорбция ионов водорода, компенсирующая отрицательные связи поверхности минералов. В том же случае, когда раствор щелочной, преимущественно сорбируются гидроксил-ионы. Таким образом, вследствие сорбционного взаимодействия вода – порода достигается некоторое динамическое равновесие заряда минеральной поверхности с водным раствором. Изменение состава раствора, фильтрующегося через дисперсную породу, может привести к десорбции ранее сорбированных ионов или, что вероятнее, к ионному обмену. Поскольку в описанных процессах происходит взаимодействие заряженных частиц, нельзя сбрасывать со счетов возможность влияния на них естественных и техногенных электрических и электромагнитных полей.

Рис. 3.3. Строение двойного электрического слоя (а) и распределение потенциала по толщине пленки воды (б): 1 – ядро; 2 – двойной электрический слой; АБ – межфазный потенциал; ВГ – электрокинетический потенциал (минусы – потенциалопределяющие ионы, плюсы – противоионы)



Пленочные растворы играют заметную, а часто и определяющую роль в процессах растворения минеральных фаз, тепло- и массопереноса в дисперсных системах, дезинтеграции пород и руд, химического выветривания в зоне криогенеза, изменяют прочностные и реологические характеристики пород, скорость прохождения сейсмических волн. Если в породах с малой удельной поверхностью количество структурированной влаги исчезающе мало по сравнению с массой породы, то в высокодисперсных системах ее уже нельзя не учитывать в общем балансе массы. В монтмориллонитовой глине, имеющей удельную поверхность до $500 \text{ м}^2/\text{г}$, расчетное содержание пленочной влаги теоретически может превышать массу сухой породы. Рассмотрим свойства и геохимическое поведение пленочной влаги.

Адсорбционно-связанная влага состоит из воды, химически связанной с активными центрами минеральной поверхности, с энергией связи $40\text{--}120 \text{ кДж/моль}$, и воды, связанной с поверхностью твердого тела более слабыми физическими (Вандер-Ваальсовскими) связями (энергия связи $< 40 \text{ кДж/моль}$). Осмотически-поглощенная вода образуется за счет избирательной диффузии воды в направлении поверхности частиц («поверхностный» осмос), обусловленной разницей концентраций раствора в пленке и в свободной водной фазе. Эта вода за счет осмотического давления производит расклинивающее действие, приводящее к набуханию пород. Процесс поверхностного осмоса лимитируется общей влажностью системы и концентрацией раствора.

Пленочная влага по своим свойствам существенно отличается от свободной. Под влиянием поверхностной энергии минеральных частиц адсорбированная влага структурируется, что приводит к уменьшению ее химического потенциала и, как следствие, к изменению других свойств: температур кипения и замерзания, плотности и др. Изменяется также и диэлектрическая постоянная воды (в физически связанной воде до $40\text{--}50$, а в химически связанной – до $4\text{--}6$), а следовательно, и все константы, связанные с электролитической диссоциацией. Соответственно, изменяется и растворяющая способность воды. В области отрицательных температур диэлектрические свойства воды претерпевают дополнительные изменения. Таким образом, дисперсные криогенные системы являются специфическими как в химическом, так и в термодинамическом плане. Термодинамический статус водных пленок, адсорбированных на минеральной по-

верхности, все еще остается дискуссионным (см., например, Сторонкин, 1967). Наиболее разумной представляется позиция В. С. Урусова с соавторами (1997), согласно которой пленочные растворы следует рассматривать как неавтономную фазу (Птицын, 1998). Считать пленочные растворы самостоятельной фазой (как предлагают некоторые авторы) неправильно, так как пленочные растворы не могут существовать вне минеральной поверхности и, следовательно, не могут иметь собственной однофазной области на диаграмме состояния.

Из сказанного с очевидностью следует вывод, что в природе существует вода разных типов, существенно отличающихся друг от друга по свойствам. Многообразие форм воды – одного из важнейших компонентов природной среды – обуславливает разнообразие и сложность взаимоотношений в системах «вода – порода» и «вода – органическое вещество». Поэтому H_2O не может безоговорочно рассматриваться в качестве независимого компонента, как это делается при построении диаграмм растворимости и в других случаях.

Кинетика адсорбции

При выводе кинетических уравнений, характеризующих скорость сорбции во внешнедиффузионной области, полагают, что скорость самой сорбции много больше скорости диффузионного подвода вещества к поверхности сорбента. Поэтому на поверхности всегда имеет место сорбционное равновесие с прилегающим слоем раствора. Тогда концентрация сорбирующегося вещества в слое, прилегающем к зерну, и скорость сорбции равны соответственно

$$C^* = \frac{q}{k} \quad \text{и} \quad \frac{dq}{dt} = \gamma \left(C - \frac{q}{k} \right),$$

где C^* – концентрация в слое, C – концентрация в объеме, q – концентрация на поверхности, k – коэффициент сорбции, γ – константа скорости внешней диффузии.

Кинетика кристаллизации

Кристаллизация является многостадийным процессом, включающим возникновение зародышей, рост кристаллов и перекристаллизацию. Скорость собственно кристаллизации во многих случаях определяется уравнением формальной химической кинетики

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = \beta(C_N - C)^n,$$

где C_N – концентрация насыщения; β – константа скорости кристаллизации; n – порядок процесса.

Возникновение зародышей зависит от наличия или отсутствия в системе механических примесей, которые могли бы явиться центрами кристаллизации. С этим связана возможность пересыщения растворов (расплавов) при понижении температуры. При резком понижении температуры и, как следствие, быстрой кристаллизации образуется мелкозернистое вещество, а при медленной – могут вырастать крупные кристаллы с правильной структурой. Хорошо ограненные кристаллы образуются при кристаллизации из раствора в расплаве, из флюидной фазы, из водного раствора, которые соответствуют магматическому, пегматитовому и гидротермальному процессам.

Геохимические барьеры

Понятие и теоретические обоснования геохимических барьеров введены А. И. Перельманом и развиты его учеником В. А. Алексеевко. *Геохимическим барьером называется изменение физико-химических, химических или физических факторов, приводящее к уменьшению подвижности тех или иных химических элементов.* Этот процесс может происходить как без изменения, так и с изменением формы нахождения элемента. Например, при переносе вещества в виде твердых частиц (взвеси или более крупных) уменьшение скорости воздушного или водного потока приведет к осаждению этих частиц. Ярким примером такого барьера является зона шельфа, где отлагаются тонкозернистые частицы, выносимые в море поверхностными водами.

Однако на большинстве геохимических барьеров уменьшение подвижности химических элементов происходит вследствие изменения их формы существования. Перечислим основные типы геохимических барьеров.

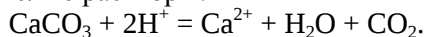
Окислительный барьер. Уменьшение подвижности химических элементов происходит вследствие резкого повышения окислительного потенциала. Например, при разгрузке подземных минерализованных вод на поверхность Земли, где высокий окислительный потенциал обеспечивается контактом с кислородом воздуха, двуква-

лентное железо окисляется до трехвалентного и выпадает в виде гидроокиси. Другой пример – выпадение элементарной серы в газовых фумаролах при окислении сероводорода.

Восстановительный барьер. В качестве восстановителя могут выступать газообразный и растворенный в воде сероводород, органические вещества, минералы, содержащие элементы в низших степенях окисления. Наличие в системе сульфидной серы снижает подвижность халькофильных элементов. Примером такого барьера являются так называемые «черные курильщики». В некоторых участках океанического дна происходят выделения сероводорода глубинного происхождения. В результате его реакции с растворенными в морской воде металлами образуются мелкозернистые сульфиды, которые постепенно оседают на дно. Выпадение малорастворимых сульфидов может происходить и вследствие проникновения сульфатных растворов, содержащих металлы, извлеченные из боковых пород в глубинных частях гидротермальной системы, в область с низким окислительным потенциалом. Некоторые поливалентные элементы в низших степенях окисления становятся инертными. К ним, например, относится уран, который в шестивалентном состоянии образует уранил-ион, по свойствам аналогичный щелочным металлам и потому очень подвижный в водных растворах, а в четырехвалентном – малоподвижный.

Барьеры, на которых в качестве восстановителя выступает органическое вещество (а сероводород отсутствует), называются *глеевыми*. Они имеют место, например, в болотах.

Щелочной барьер характеризуется увеличением pH водных растворов, например, вследствие их реакции с вмещающими породами. Ярким примером такого барьера являются карбонатные отложения, нейтрализующие кислые растворы:

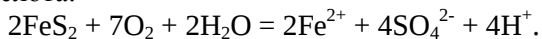


При нейтрализации кислого раствора из него могут выпадать, например, гидроокислы железа и других металлов, что часто наблюдается в природе.

На примере щелочного барьера удобно показать еще один тип геохимического барьера – подвижный. Представим себе, что кислый раствор, содержащий растворенное железо, фильтруется через толщу пород, содержащих карбонатные минералы. На передовом фронте раствора происходит реакция нейтрализации, железо выпадает в

осадок в виде гидроокиси, а карбонаты растворяются. Последующие, свежие порции раствора растворяют выпавшую гидроокись железа и вновь отлагают ее дальше по потоку, соприкасаясь с еще не прореагировавшим карбонатом. И так многократно.

Кислотный барьер – противоположен предыдущему. В этом случае в осадок будут выпадать элементы, подвижные в щелочных растворах. Реализация такого барьера возможна, например, при смешении щелочных вод с кислыми. В зоне смешения происходит нейтрализация обоих растворов, следовательно, это – барьер смешанный. Другим примером кислотного барьера может быть зона окисления сульфидного месторождения или отвалы горнорудного предприятия, содержащие сульфидные минералы, при окислении которых образуется серная кислота:



Сорбционный барьер. Пока еще недостаточно изученный и чрезвычайно важный в экологическом отношении барьер. Работает там, где имеется достаточно развитая и активная минеральная поверхность, – в корках выветривания, почвах, донных осадках, осадочных породах. Особенность этого барьера в том, что он способен довольно прочно удерживать сорбированные вещества. Видимо, главным образом благодаря действию таких барьеров могут существовать подземные пресные воды. Сорбционные барьеры могут играть как положительную, так и отрицательную экологическую роль. Так, почвы, обладающие хорошей сорбционной способностью благодаря не только большой удельной поверхности, но и наличию органических сорбентов, собирают всю «грязь» из растворов, которые через них фильтруются. Затем сорбированные вещества (в том числе токсические) извлекаются растениями и включаются в биологический круговорот. Природа едина и протекающие в ней процессы взаимосвязаны. Поэтому геохимические барьеры часто бывают комплексными.

В. И. Федосеева (2003) приводит факты интенсификации с повышением температуры хемосорбции ряда элементов (Co, Cd, щелочно-земельные металлы) на оксидах и уменьшением интенсивности физической сорбции щелочных металлов. Она приводит следующий ряд металлов, гидроксиды которых обладают различной сорбционной емкостью по отношению к цезию: Mg^{2+} , $\text{La}^{3+} < \text{Be}^{2+}$, Al^{3+} , $\text{Th}^{4+} < \text{Zr}^{4+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Sn}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Nb}^{5+}$. Сорбируемость катионов разных ме-

таллов на одном оксиде также имеет свою последовательность: она, как правило, увеличивается от однозарядных катионов к двух- и многозарядным. Для щелочно-земельных металлов сорбируемость увеличивается сверху вниз по таблице Менделеева.

Повышение температуры способствует осаждению золота на сульфидных минералах – пирите, арсенопирите, причем первоначально кристаллизация золота протекает на наиболее активных участках поверхности (Сахарова и др., 1989). Подобных примеров можно привести множество, что свидетельствует о разнообразии геохимических барьеров даже в пределах одного типа.

Другие геохимические барьеры также бывают комплексными. Так, окислительно-восстановительные реакции часто сопровождаются изменением кислотности-щелочности.

Еще одним, также комплексным, геохимическим барьером является *термодинамический*. Его действие связано с изменением основных интенсивных параметров – температуры и давления, что в свою очередь приводит к изменению всех термодинамических констант равновесия и может стимулировать или подавить действие того или иного геохимического барьера. Например, монотонное уменьшение температуры гидротермального раствора вызовет дискретное выпадение минералов, последовательность которого определяется термодинамикой системы. Этот процесс, однако, осложняется за счет влияния температуры на константы диссоциации растворенных в воде соединений и т. д.

Действие любого геохимического барьера можно описать с помощью аппарата термодинамики, следовательно, термодинамический подход может быть основой для построения общей теории геохимических барьеров, в том числе комплексных.

Некоторые критерии классификации геохимических процессов

Главными критериями классификации геохимических процессов являются значения интенсивных параметров: температуры и давления. Таким образом, выделяются два крупных таксона: эндогенные и экзогенные процессы. Первые относятся к области высоких температур и давлений, а вторые – к приповерхностной области низких, в том числе отрицательных, температур и атмосферного давления.

Эндогенные процессы, в свою очередь, делятся на магматические, протекающие в высокотемпературном расплаве и на его контакте с твердыми породами; метаморфические, происходящие в твердых породах под воздействием высоких температур и давлений (фазовые превращения, образование или распад твердых растворов, возможно частичное плавление на контактах зерен с образованием расплавных пленок); гидротермальные в широком смысле, к которым следует отнести все высокотемпературные процессы, в которых участвует вода (водный раствор), как самостоятельная фаза, в том числе и в надкритической области. У каждого из названных типов эндогенных процессов, естественно, имеются свои P – T -области на фазовых диаграммах состояния, однако границы этих областей существенно зависят от составов систем. Таким образом, критерием классификации является не значение того или иного интенсивного параметра и не состав системы, а *состояние вещества, ими определяемое*. В свою очередь состояние вещества определяет типы и кинетику физико-химических взаимодействий в зависимости от подвижности химических элементов в данных условиях, наличия или отсутствия ближней и дальней связи, возможности образования супрамолекулярных соединений – кластеров и т. д.

Для экзогенных процессов также можно выделить три существенно отличающиеся температурные области (давление везде атмосферное): отрицательные (по Цельсию) температуры – криогенные процессы; низкие положительные температуры и сравнительно высокие температуры – экзотермические саморазгоняющиеся процессы. Кроме температуры важнейшими факторами экзогенных геохимических процессов являются окислительный потенциал и содержание влаги. Эти три фактора главным образом определяют подвижность химических элементов в верхней части литосферы и поэтому могут быть отнесены к основным критериям классификации экзогенных процессов. Экзогенные процессы включают также биогеохимические и атмогеохимические процессы, обладающие своими специфическими особенностями.

Эндогенные процессы

Магматический процесс

Магма – это поликомпонентный расплав, содержащий, кроме породообразующих и рудных компонентов, также и значительное ко-

личество летучих (H_2O , HF , HCl , CO_2 , CH_4 и др.). Эволюция магматического очага включает такие процессы, как плавление (зарождение очага), кристаллизационная и гравитационная дифференциация при понижении температуры, взаимодействие с вмещающими породами (ассимиляция), ликвация.

В зависимости от состава системы и сочетания значений температуры и давления может иметь место как полное, так и частичное или фракционное плавление некоторого массива горных пород. Конкретная горная порода представлена определенным набором минералов, разделенных фазовыми границами. При повышении температуры (например, вследствие погружения массива пород в более глубокие горизонты Земли) может произойти избирательное плавление некоторых из них. Причем не обязательно, что в твердой фазе останутся более тугоплавкие минералы. Все зависит от состава системы. Это легко показать на примере двойной диаграммы с простой эвтектикой (рис. 3.4).

Из механической смеси, состав которой описывается фигуративной точкой X_1 , при достижении эвтектической температуры первой исчезнет твердая фаза (минерал) B , в данном случае более легкоплавкая. Если же система имеет состав X_2 , то первым полностью выплавится компонент A , несмотря на то, что он более тугоплавкий. Следовательно, более легкоплавкий минерал может сохраниться в твердой фазе в равновесии с расплавом, если он присутствует в системе в избытке и если не достигнута его температура плавления. При этом состав первых капель жидкости должен соответствовать точке эвтектики, а не составу самой легкоплавкой фазы. Понижение температуры плавления смеси обусловлено взаимовлиянием компонентов друг на друга, вследствие чего химический потенциал расплава снижается. Для водно-солевых систем это явление называется криоскопией и является хрестоматийным. По аналогии с водно-солевыми системами в системах магматических процессы плавления следует рассматривать в сопряжении с процессами растворения.

Таким образом, при плавлении основных пород первые порции расплава будут обогащены гранитоидной компонентой, а при плавлении кислых – базальтоидной. Соответственно при кристаллизации базальтового расплава сначала должны выпадать темноцветные минералы, а кислый расплав будет оттесняться в верхнюю часть магматического очага и после полного застывания образуется классическая

зональность – базальтоиды снизу, гранитоиды сверху. Напротив, при кристаллизации кислой магмы первые кристаллы должны иметь более кислый состав, чем остающийся расплав, и зональность может быть обратной. При низком содержании тугоплавких компонентов в расплаве их выпадение в виде твердых фаз определяется не температурой их кристаллизации, а температурной зависимостью их растворимости в расплаве.

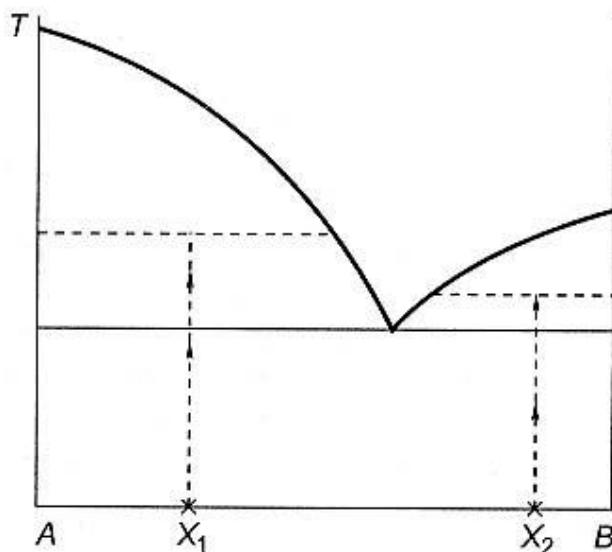


Рис. 3.4. Диаграмма, иллюстрирующая частичное плавление горных пород

Рассмотрим теперь некоторые варианты эволюции магматического очага.

Кристаллизационная дифференциация – это следствие неодновременного, последовательного выделения из расплава различных минералов. Согласно теории фазового анализа одновременная кристаллизация всего расплава возможна, когда его состав соответствует эвтектическому или конгруэнтно плавящемуся соединению. В качестве примера кристаллизации эвтектического расплава можно назвать образование письменного гранита (примерно 40 % кварца и 60 % ортоклаза).

Разделение вещества Земли в ходе кристаллизации непременно связано с его перемещением, главным образом в гравитационном поле. Как правило, кристаллическая фаза тяжелее расплава, поэтому она оседает в нижнюю часть магматического очага. Напротив, летучие компоненты, выделяющиеся при застывании магмы, а также при ее продвижении к поверхности Земли и, следовательно, снижении давления, устремляются вверх, не только потому, что они более легкие, но и потому, что стремятся в область более низкого давления.

Выпавшие кристаллические фазы могут быть отделены от остаточного расплава, например, вследствие образования разломов, по которым устремится расплав. Таким путем могут образовываться дайки – сравнительно узкие протяженные магматические тела. Флюидные компоненты, обладая высокой подвижностью, также находят себе путь наверх по зонам трещиноватости. Это уже переход к гидротермальному процессу.

Частичный вывод из системы продуктов реакций может привести к ее переходу в другую область фазовой диаграммы и резко изменить ход кристаллизации. Последствия кинетических ограничений, по существу, аналогичны (рис. 3.5).

Если скорость охлаждения системы существенно меньше скорости взаимодействия расплава с выпавшими фазами, то ход кристаллизации описывается линией 1–14 и состав последних кристаллов соответствует исходному составу системы. Если же соотношение скоростей будет обратным, то часть не успевших прореагировать кристаллов, по сути, выводится из системы и ход кристаллизации описывается линией 1–33, в результате образуется не гомогенный твердый раствор, а зональная порода из нескольких, отличающихся по составу твердых растворов.

Рассмотрим другой случай. Пусть воздействию высоких температур подвергается инконгруэнтно плавящееся соединение (рис. 3.6) Выше температуры перитектики образовавшийся расплав находится в равновесии с кристаллами минерала A . Если при последующем охлаждении кристаллы A не успеют прореагировать с расплавом, то после полной кристаллизации системы образуется неравновесная смесь: $A + A_3B + B$.

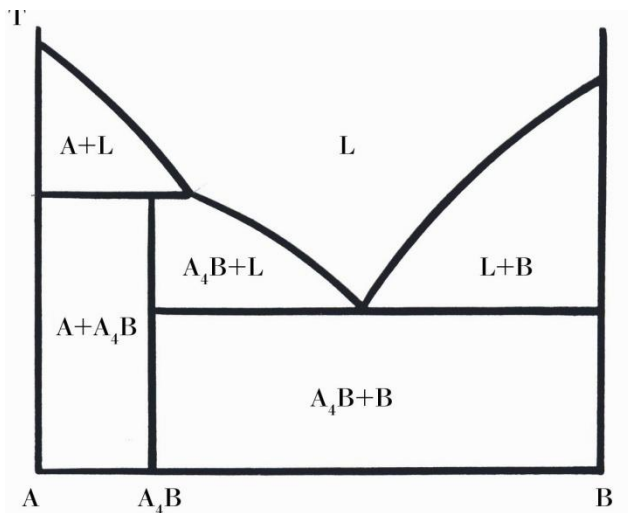


Рис. 3.5. Диаграмма системы «альбит – анортит» (Смит, 1968), иллюстрирующая образование метастабильной зональности

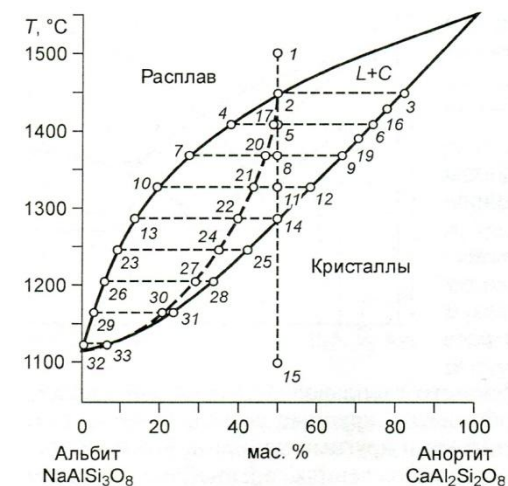


Рис. 3.6. Возможность образования неравновесных ассоциаций в системе с перитектикой

Ликвация. В ряде случаев при определенных составах и температурах магма распадается на несмешивающиеся жидкости (см. рис. 1.9). Наиболее известный в природе случай – это сосуществование силикатного и сульфидного расплава. При благоприятных условиях сульфидный расплав может отделиться от силикатного и образовывать крупные залежи богатых руд.

Еще одной причиной появления неравновесных ассоциаций минералов является сравнительно высокая вязкость магматического расплава, препятствующая перемешиванию и, следовательно, замедляющая скорость реакций между твердой фазой и расплавом.

Ассимиляция. Допустим, что расплав, состав и температура которого выражаются точкой 1 на диаграмме (рис. 3.7), внедрился в породы, обогащенные низкотемпературным минералом В.

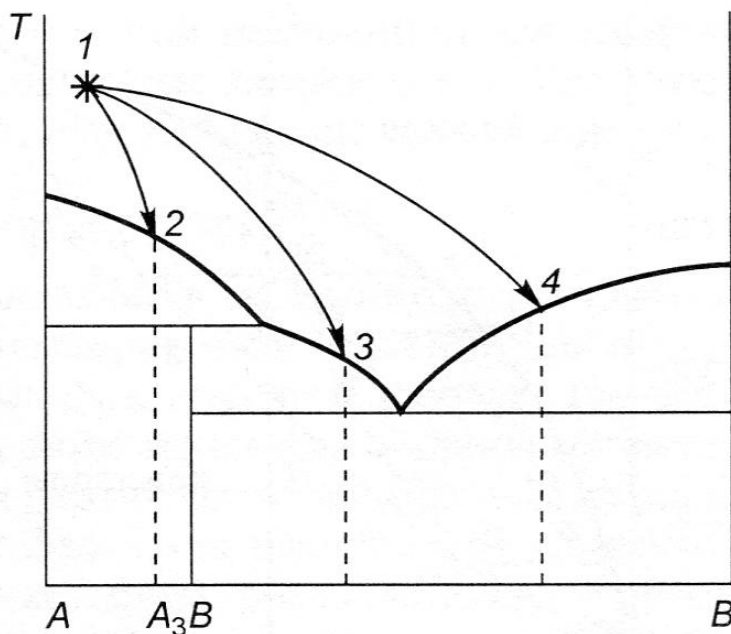


Рис. 3.7. Диаграмма, иллюстрирующая три варианта ассимиляции магмой компонентов вмещающих пород

Это приведет к частичному выплавлению из вмещающих пород минерала В. Процесс этот эндотермический, поэтому фигуративная

точка системы смещается по некоторой линии до пересечения с кривой ликвидуса. Далее все зависит от того, в каком месте будет пересечена кривая ликвидуса. Для приведенной диаграммы возможны три варианта. В первом (кривая 1–2) взаимодействие расплава с вмещающими породами вызовет кристаллизацию наиболее тугоплавкого минерала A , а после полного затвердевания расплава система будет представлять смесь A с A_3B . Во втором варианте (кривая 1–3) сначала произойдет кристаллизация соединения A_3B , а в итоге образуется смесь A_3B с B . В третьем варианте (кривая 1–4) результатом взаимодействия «расплав – порода» будет насыщение расплава компонентом B , а другая фаза (A_3B) начнет выпадать только ниже температуры эвтектики. Из сказанного ясно, что в процессе частичной ассимиляции магматическим расплавом вмещающих пород необязательно должны первыми выпадать наиболее тугоплавкие минералы. Следовательно, кристаллизационная дифференциация в зависимости от состава системы может приводить к различной, в том числе противоположной, стратификации кислых и основных пород.

При наличии непосредственной связи магматического очага с поверхностью Земли через трещины и каналы магма может изливаться на поверхность, образуя лавовые потоки и покровы. При подъеме магмы к поверхности и резком сбросе давления происходит отделение летучих компонентов. Важнейшей особенностью этого процесса является выделение в атмосферу воды и углекислого газа – одна из стадий глубинного круговорота этих основных компонентов органического мира. Вулканически активные зоны Земли, кроме эпизодических извержений, характеризуются и разнообразной постоянной деятельностью. Это – фумаролы, гейзеры, грязевые вулканы, кислотные потоки и т. д. Все это вместе обеспечивает особый тепловой и геохимический режим этих территорий.

Метаморфический процесс

При рассмотрении метаморфизма ограничимся изменением горных пород под воздействием температуры и давления при отсутствии привноса объемных жидких или газовых фаз. Это не исключает, во всяком случае не исключает полностью, возможность образования таких фаз в ходе метаморфизма. Например, при внедрении в горные породы магматического расплава происходят преобразования на контакте этих фаз – контактовый метаморфизм, результатом которого

может быть обезвоживание водных минералов, появление новых более высокотемпературных минералов.

С точки зрения геохимии важными особенностями процесса метаморфизма являются разложение карбонатов и глин и потеря породами летучих компонентов, в первую очередь – воды и углекислого газа. Это обеспечивает одну из эндогенных ветвей круговоротов воды и углерода.

Метаморфические преобразования, пожалуй, в наибольшей степени (по сравнению с другими геологическими процессами) соответствуют самопроизвольному движению системы к состоянию равновесия в новых термодинамических условиях. Изменение температуры и давления (как правило, увеличение), вызывающее метаморфизм, соответствует переходу системы в другую область фазовой диаграммы. Разумеется, и такая система не может быть безоговорочно признана закрытой, однако к ней можно применять аппарат равновесной термодинамики, руководствуясь принципом мозаичного равновесия (во времени и в пространстве).

Таким образом, в P – T -области ниже солидуса в минералах горных пород могут происходить:

- структурные фазовые превращения без изменения стехиометрии;
- твердофазные реакции с образованием новых, устойчивых в изменившихся условиях минералов, но без выноса вещества за пределы системы;
- разложение ставших неустойчивыми минералов с выделением летучих компонентов.

В последнем случае не только меняется состав данной системы, но и появляется реакционно способная жидкая или газовая фаза, дающая начало высокотемпературному гидротермальному процессу.

Гидротермальные процессы

Под гидротермальными процессами в широком смысле понимаются все высокотемпературные процессы, в которых участвует водная фаза, в том числе в надкритической области. Под это определение попадают и пегматитовый, и метасоматический процессы. Вообще говоря, абстрагируясь от смысловой сути термина («гидро»), сюда можно отнести все процессы с участием летучих (не только воды).

В результате кристаллизационной дифференциации в магматическом очаге в охлаждающемся расплаве накапливаются летучие компоненты, легкоплавкие соли, а также редкие элементы, свойства которых препятствуют их вхождению в магматические минералы (к таким элементам, отлагающимся на высокотемпературной (пегматитовой) стадии, относятся Li, Be, Nb, Ta, Ga, в меньшей степени Hf, Re, Mo, Se, Y, Sc (Годовиков, 1973)). Теоретически в зависимости от влагосодержания можно представить себе два пути дальнейшей эволюции системы. В маловодной системе возможно образование так называемых «растворов в расплаве», когда в легкоплавком солевом расплаве растворяются компоненты тугоплавких минералов. Это, по существу, низкотемпературная стадия магматического процесса. При кристаллизации из «раствора в расплаве» могут образовываться достаточно крупные и хорошо ограниченные кристаллы. При достаточной водности магматического расплава отделившийся флюид поглотит растворимые соли, что обеспечит условия для переноса цветных, редких и благородных металлов.

Таким образом, при понижении температуры от собственно магматической к собственно гидротермальной стадии имеют место некоторые промежуточные процессы, характер которых зависит от состава системы. А. Е. Ферсман разделял этот процесс на геофазы от собственно магматической (900–800 °C) до гидротермальной (400–50 °C). В наиболее высокотемпературную стадию из водного флюида растут крупные хорошо ограниченные кристаллы турмалина, мусковита, берилла, топаза и других минералов, содержащих редкие элементы. В собственно гидротермальную стадию образуются типичные для умеренных температур ассоциации рудных и жильных минералов.

Гидротермальный процесс – это миграция химических элементов в высокотемпературных водных растворах и кристаллизация соответствующих минералов при изменении физико-химических условий (рис. 3.8). Считается, что интенсивные параметры гидротермального процесса колеблются в пределах 50–400 °C и 1–1000 атм.

Современные исследователи признают два основных источника гидротермальных растворов: ювенильный и метеорный. Ювенильные (глубинные) гидротермы – это продукт эволюции магматических очагов. Кристаллизационная дифференциация приводит к отделению летучих компонентов, конденсация которых при понижении температу-

ры и дает гидротермальный раствор. Соответственно, состав этого раствора зависит от состава исходной магмы.

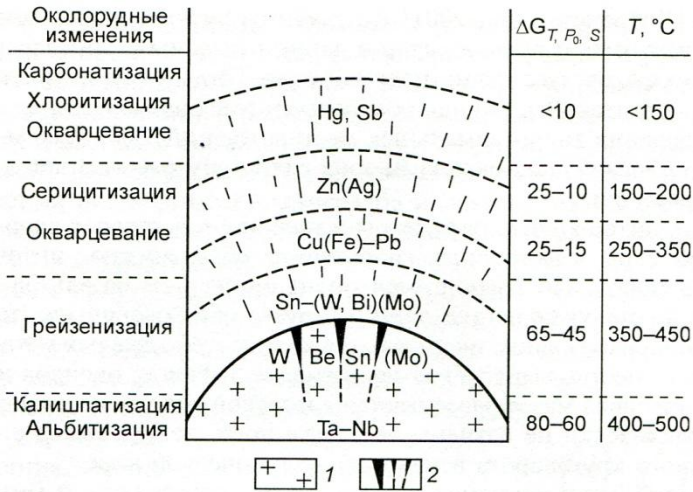


Рис. 3.8. Развитие температурной зональности вокруг флюидизированных рудоносных гранитных массивов: 1 – породы гранитного массива; 2 – жилы (Летников, 2000)

По последним обобщенным данным (Россия в условиях..., 1996) поступление эндогенного вещества на поверхность Земли в океанических бассейнах примерно в 3–5 раз больше, чем на материках. Метеорные гидротермы могут образовываться при погружении поверхностных вод в нижние разогретые зоны Земли, например, при захоронении морских осадков. Исследования показывают, что таким путем могут образовываться весьма значительные объемы высокотемпературных растворов. Некоторое количество гидротермальных растворов может образовываться при дегидратации минералов, например, в ходе регионального метаморфизма. Взаимодействие пород земной коры с морской водой, после ее проникновения вглубь Земли, происходит при давлении 300–500 атм., температуре 300–400 °C и pH в интервале 2–3, т. е. в условиях, типичных для гидротермальных процессов. Диапазон глубин гидротерм метеорного происхождения можно оценить в 1,5–10 км (при температурном градиенте 30 °/км). Если же температурный градиент меньше (Добрецов и др., 2001), то глубины

будут больше. Температурный градиент может быть и больше, если в данном регионе в определенный геологический этап существует магматический очаг. Тогда и глубины существования гидротерм сократятся. Все это не противоречит имеющимся данным о диапазоне глубин образования гидротермальных месторождений: 500–4200 м (Барабанов, 1985). Таким образом, под океанами зона гидротерм располагается вблизи границы Мохоровичича, что наводит на размышления о наличии здесь связи.

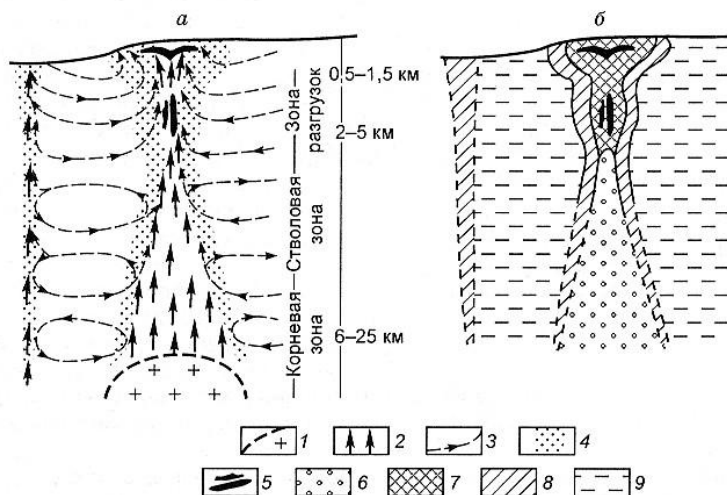


Рис. 3.9. Концептуальные схемы рудообразующей гидротермальной системы (а) и ее аномального геохимического поля (б): 1 – область генерации глубинных флюидов; 2 – восходящий поток флюидов; 3 – потоки поровых флюидов; 4 – зона смешения глубинных и поровых флюидов; 5 – рудные тела; 6 – аномальные геохимические поля ствольной зоны; 7 – околорудный ореол; 8 – зоны смешения флюидов, периферийной зоны (Баранов, 1998)

Высокие интенсивные параметры и наличие в растворах хлор-иона и различных форм серы в метеорных гидротермах обеспечивают интенсивное выщелачивание пород. По имеющимся оценкам, из 1 м³ базальтов может быть выщелочено до 500 кг вещества. При разгрузке образовавшихся гидротермальных растворов, содержащих значительное количество тяжелых металлов, на дне океана часть

вещества выпадает сразу в виде сульфидов, окислов и других минералов, но главная часть рассеивается в морской воде. Дальнейшая судьба этой второй части пока еще практически не изучена. Из сказанного следует вывод о существовании стабильного круговорота вещества в океанической коре.

Гидротермальные растворы обеспечивают подвижность и миграцию многих химических элементов благодаря высокой температуре и наличию различных химически активных веществ. Анионная часть этих растворов представлена соединениями серы, хлором, продуктами диссоциации угольной кислоты, гидроксил-ионом, реже фтором и некоторыми другими лигандами. Среди катионов преобладают халькофильные, переходные и сидерофильные элементы: Cu, Pb, Zn, Hg, As, Sb, Bi, Ag, Au, Mo, W, Sn, Fe, Ni, Co, а также Na, K, Ca, Mg, Ba. Высокой подвижностью в гидротермальных растворах обладает также кремнезем.

Гидротермальный процесс может протекать как в свободном пространстве (трещинах, полостях), так и путем фильтрации в поровом пространстве пород (метасоматизм). Естественно, эти два варианта существенно отличаются, однако в обоих случаях имеют место три составляющих: мобилизация вещества (растворение), миграция и отложение.

Мобилизация происходит в основном в области зарождения гидротерм при наиболее высоких температурах с участием лигандов (Cl^- , OH^- , HS^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} и др.). Затем растворы мигрируют в область более низкого давления, причем необязательно в направлении земной поверхности. Эволюция объемной гидротермальной системы в некотором смысле аналогична эволюции системы магматической. При движении высокотемпературного раствора по трещинам (преимущественно вверх) происходит его взаимодействие с вмещающими породами и смена форм нахождения металлов в растворе, в результате чего одни компоненты переходят в раствор, а другие отлагаются на стенках трещин. Постепенное снижение температуры раствора уменьшает пределы растворимости минералов, и они отлагаются в определенной последовательности, обусловленной температурной зависимостью их произведений растворимости и составом системы. Здесь просматривается аналогия с кристаллизацией магматического расплава. Существовавшие ранее представления о том, что произведения растворимости минералов являются главным регламентирую-

щим фактором последовательности их отложения из гидротермальных растворов, нуждаются в корректировке.

Зависимость хода кристаллизации от состава системы является следствием взаимовлияния ее компонентов друг на друга и соответствующего изменения свойств системы в целом. Хорошо известным примером изменения свойств системы путем некоторого изменения ее состава является легирование стали (от лат. *ligo* – связываю, соединяю). Добавляя в сталь один из металлов (Cr, Ni, Mo, V, W, Ti, Si, Mn и др.) или их сочетания, можно изменить ее физические и химические свойства, в том числе температуру плавления. Легирование приводит к определенным изменениям структуры вещества. Аналогичные явления мы наблюдаем в природе. Усложнение состава магматического расплава вызывает понижение температуры начала его кристаллизации, что связано с повышением устойчивости расплава вследствие уменьшения его внутренней свободной энергии. Природным примером легированных веществ являются минералы переменного состава – твердые растворы. Они имеют другие термодинамические характеристики и, следовательно, другие свойства, нежели их чистые компоненты. Состав гидротермальной системы может влиять на последовательность кристаллизации минералов и через константы нестойкости комплексных соединений в растворе. Металлы, имеющие более прочные комплексы с присутствующими лигандами, дольше удерживаются в растворе.

Основы теории метасоматического процесса разработаны Д. С. Коржинским и учеными его школы. В зависимости от механизма переноса вещества в поровом пространстве пород различают инфльтрационный и диффузионный метасоматоз. Метасоматический процесс – это комплекс различных взаимодействий в системе «вода – порода». По мере движения гидротермального раствора через поровое пространство пород происходят процессы растворения – осаждения минералов, сорбции – десорбции, разделения химических элементов в потоке и др. Здесь в полной мере проявляются механизмы функционирования различных геохимических барьеров, в частности подвижных.

Кроме факторов, уже рассмотренных нами для других эндогенных процессов – состав системы, температура, произведения растворимости минералов и др., метасоматоз имеет свои характерные особенности. Одна из таких особенностей – возможность разделения химиче-

ских элементов в растворе вследствие мембранного эффекта при фильтрации через тонкопористую среду. Другим специфическим фактором метасоматического процесса являются поверхностные явления, роль которых в тонкодисперсной среде резко возрастает. Вследствие хемосорбции на поверхности минеральных частиц образуются различные комплексы и тонкий слой связанной влаги, свойства которой существенно отличаются от свойств объемного раствора. В зависимости от радиуса кривизны этого граничного слоя могут резко изменяться его термодинамические характеристики (Русанов, 1967).

Сочетание различных геохимических характеристик метасоматической системы на фоне плавного понижения температуры во времени и пространстве создает в результате определенную метасоматическую зональность. Очевидно, метасоматический процесс может иметь место в непосредственной близости от магматического очага, как вторичное явление метаморфизма и в сочетании с жильным гидротермальным процессом.

Практически важным результатом метасоматоза является концентрирование рудных элементов на геохимических барьерах.

Факторы концентрирования химических элементов в эндогенных процессах

Практическая значимость положений теоретической геохимии – в установлении факторов концентрирования химических элементов, как основы методов прогноза и поисков рудных месторождений. Концентрирование химических элементов – процесс антиэнтропийный и, следовательно, энергетически затратный. Энергетические затраты необходимы на первой стадии процесса – извлечении рассеянных в геологическом пространстве химических элементов в подвижную среду. Уже на этой стадии происходит концентрирование некоторых элементов, благодаря их избирательному растворению в зависимости от состава и свойств подвижной среды (расплава, раствора, газа). В процессе последующей эволюции подвижной среды в направлении уменьшения градиентов потенциалов происходит перераспределение химических элементов между сосуществующими фазами. Процесс этот закономерный и при знании состава системы теоретически прогнозируемый. Если рассматривать каждый этап эволюции системы как условно равновесное (метастабильное) состояние, то, имея необходимые термохимические данные и используя аппарат

равновесной термодинамики, можно рассчитать состав сосуществующих фаз и установить распределение между ними конкретных химических элементов.

Очевидно, возможность образования высококонцентрированных рудных тел определяется не столько температурой процесса, сколько ее градиентом. Только резкое изменение температуры во времени и (или) пространстве может создать пересыщение в первоначально недосыщенных растворах и таким образом обеспечить массовую кристаллизацию. В качестве возможного механизма реализации подобного процесса можно предложить дроссельный эффект, который может иметь место при резком увеличении объема, например, при раскрытии трещины. В этом случае произойдет резкое снижение температуры и массовая кристаллизация.

Перечислим возможные варианты концентрирования химических элементов в различных геохимических процессах.

1. Перераспределение между сосуществующими фазами при условии, что коэффициент распределения существенно отличается от единицы.

2. Резкое отложение на геохимическом барьере (например, температурном).

3. Постепенное (накопительное) отложение на геохимическом барьере (например, сорбционном).

4. Последовательное ступенчатое накопление в цепи геохимических процессов.

5. Избирательное биологическое накопление.

6. Биогеохимическое концентрирование в трофической цепи.

Наряду с концентрированием, естественно, имеет место и рассеивание вещества, т. е. снижение градиентов концентраций. Этот процесс может протекать самопроизвольно при условии достаточной подвижности химических элементов или их соединений. Наиболее активно выравнивание концентраций происходит в газах, с меньшей скоростью – в жидкостях, в зависимости от их вязкости, наконец, в твердых телах – крайне медленно. Однако даже в твердых телах диффузия имеет место и при высоких температурах за геологическое время может привести к заметным результатам.

Экзогенные процессы

Основными факторами геохимических процессов в условиях поверхности Земли являются: температура, влажность, окислительный потенциал, живое вещество. Давление относится к климатообразующим факторам, может влиять на влажность и температуру на поверхности Земли, а также в значительной степени – на процессы в атмосфере и в глубинах океанов. Большую роль в экзогенной гидрогеохимии играют коллоидные растворы.

Основные типы экзогенных процессов представлены в классификации, разработанной А. Е. Ферсманом.

1. Собственно гипергенез – преобразование кристаллических пород и руд. Формирование кор выветривания, зон окисления и т. д.

2. Педогенез – почвообразование на суше.

3. Сингенез – водное осадкообразование.

4. Диагенез – преобразование осадков, приводящие к их уплотнению.

5. Катагенез – совокупность геохимических и минералогических процессов, происходящих в осадочных породах при повышенных температурах с участием воды, CO_2 и других компонентов.

6. Галогенез – осаждение солей из водных растворов.

7. Гидрогенез – совокупность процессов, вызываемых проникновением природных вод в литосферу (карст и т. д.).

8. Механогенез – процессы механического переноса и осаждения вещества.

9. Биогенез – совокупность биогеохимических процессов.

10. Техногенез – совокупность геохимических процессов, вызываемых различной деятельностью человека.

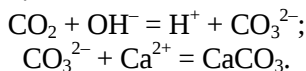
Во времена А. Е. Ферсмана многолетняя мерзлота рассматривалась как зона химического покоя. Сегодня всем известно, что это не так. Поэтому к этой классификации необходимо добавить еще криогенез – совокупность геохимических процессов при отрицательных температурах (по Цельсию). Кроме того, существует еще и атмогенез – процессы, происходящие как непосредственно в атмосфере, так и на ее границах с гидро- и литосферой.

Кратко прокомментируем каждый из перечисленных типов экзогенных процессов, несколько изменив их порядок.

Гипергенез

Преобразование кристаллических пород на поверхности Земли под воздействием физических и химических факторов называют выветриванием. Основные физические факторы – колебания температуры, давление водных пленок, ветер – приводят к растрескиванию пород, превращению их из плотных низкопористых в рыхлые пористые образования с большой удельной поверхностью. Физическое выветривание подготавливает почву для химического. Благодаря увеличению пористости и удельной поверхности, резко улучшается контакт породы с водой и кислородом воздуха – главными первичными агентами химического выветривания. Результаты химического выветривания зависят от состава исходных пород и сочетания таких факторов, как температура, влажность, окислительный потенциал, кислотность – щелочность. В ходе этого процесса алюмосиликаты кристаллических пород разрушаются, часть их компонентов выносятся, часть остается в виде малорастворимых оксидов, образуются глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит и др.), гидроокислы и другие гипергенные минералы.

В процессах химического выветривания кроме кислорода важную роль играют и другие компоненты атмосферы: углекислый газ, оксиды серы и азота. Углекислый газ, взаимодействуя с водой, образует карбонат-ион, который связывает выделяющиеся при разрушении алюмосиликатов металлы:



Роль оксидов серы и азота заключается в формировании подкисленных поверхностных вод, что интенсифицирует процессы химического выветривания пород и руд.

Совместное действие перечисленных факторов определяет подвижность химических элементов в коре выветривания. По этому показателю Б. Б. Полюнов разделил наиболее распространенные элементы горных пород на пять групп.

- Энергично выносимые: Cl, Br, I, SO₄.
- Легковыносимые: Ca, Na, Mg, K.
- Подвижные: SiO₂ (силикатов), P, Mn.
- Инертные (слабоподвижные): Fe, Al, Ti.
- Практически неподвижные: SiO₂ (кварца).

В зависимости от физико-химических условий, определяемых климатом, образуются почвы различного типа: в жарком и сухом климате – сероземы (соответствуют первой группе); в умеренном климате – черноземы (вторая группа); последняя группа соответствует подзолам, образующимся в условиях интенсивного выноса большинства элементов.

Подвижность порообразующих минералов в различных физико-химических условиях, естественно, определяет (наряду с составом субстрата) тип формирующейся коры выветривания. Основные факторы здесь – температура, влажность, окислительный потенциал и кислотность – щелочность.

Для образования каолинитовых кор выветривания необходимо, чтобы из пород были вынесены элементы, кроме Si и Al. Это возможно во влажном климате с умеренными температурами. При этом окислительный потенциал должен обеспечить выведение из системы железа: в окислительных условиях – в виде окислов или гидроокислов, в восстановительной – в виде пирита или марказита.

В формировании монтмориллонитовой коры выветривания участвуют, кроме кремния и алюминия, также магний и железо. Поэтому циркуляция вод должна быть пониженной, pH среды – щелочным, а окислительный потенциал – обеспечить подвижность железа в растворе. Это соответствует полузасушливому климату.

Для образования бокситовой коры выветривания необходимо, чтобы pH имел значение между 9 и 10, когда кремний подвижен, а алюминий инертен.

Для образования основных глинистых минералов необходимы следующие условия (Дегенс, 1967):

- каолинит и галлуазит – кислая среда и наличие в системе Si, Al, K, Na, Ca;
- иллит – слабощелочная среда и тот же набор компонентов;
- монтмориллонит, хлорит – щелочная – околонейтральная среда и наличие Si, Al, Mg, Ca, Fe.
- при увеличении влажности климата монтмориллонитовые глины сменяются каолинистыми, а затем – бокситами.

Таким образом, глубина переработки кристаллических пород и тип коры выветривания, образующейся в результате этого, зависит от климатических факторов.

Другим условием, способствующим образованию бокситовой минеральной ассоциации, является наличие в растворе бикарбонат-иона. Это объясняет обилие бокситоносных кор выветривания в тропической зоне, богатой углекислотой биогенного происхождения. Э. Т. Дегенс делает вывод, что бокситы могут образовываться на основе любой содержащей алюминий материнской породы. Для этого благоприятен теплый тропический климат со сменой влажных и засушливых сезонов, сезонные колебания уровня грунтовых вод, наличие карбонатов, высокий окислительный потенциал (Дегенс, 1967).

Педогенез

Основоположником почвоведения был В. В. Докучаев, который рассматривал почву с позиций системного подхода. В современном понимании почва – это поверхностный слой земной коры, несущий на себе растительный покров суши и обладающий плодородием. «Почва является оболочкой, в которой пересекаются и взаимодействуют все или почти все потоки вещества и энергии, поступающие на поверхность суши: экзогенные и эндогенные, абиотические и биотические, природные и антропогенные» (Корсунов и др., 2002, с. 7).

Педогенез – это многопараметрический процесс, в котором дневная поверхность геологического субстрата преобразуется под действием геохимических и биологических, в том числе микробиологических, факторов. Процесс почвообразования – это функционирование многофазной биокосной системы, состоящей из двух ярусов – наземного и подземного, объединенных малыми круговоротами вещества. Современные почвоведы выделяют в педогенезе микро- и макропроцессы. Микропроцессы как элементарные составляющие педогенеза, повторяясь из года в год, за длительный период образуют макропроцесс (подзолистый, буроземный и т. д.), который и определяет характер формирующейся почвы.

Рассматривая процессы почвообразования, необходимо иметь в виду, что почва – система саморазвивающаяся, несмотря на то, что она имеет сравнительно небольшую мощность. Кроме того, это система, пограничная между лито- и атмосферой, и она черпает вещество и энергию и сверху, и снизу. Сверху поступает солнечная энергия, вода в виде атмосферных осадков, а вместе с ними в растворенном виде полезные и вредные (для почвы и растений) вещества:

азот, кислород, оксиды углерода, серы, азота, тяжелые металлы, техногенные радионуклиды, пыль и т. д. Снизу поступает эндогенное тепло и компоненты различных круговоротов вещества Земли. Тип и состояние почвы определяется составом коренных пород, ландшафтообразующими факторами территории (по А. Г. Исаченко) и возрастом почвы.

Почвы благодаря своей высокой дисперсности и наличию органических сорбентов являются депонентами геохимических загрязнителей и служат поэтому объектом эколого-геохимических исследований.

Педогенез один из ключевых биосферных процессов, а почва – основа наземной жизни.

Сингенез

Процессы водного осадконакопления можно разделить на четыре группы:

- механическое осаждение взвешенных частиц;
- физико-химическое осаждение – кристаллизация, сорбция;
- биологическое осаждение продуктов метаболизма;
- осаждение продуктов подводного вулканизма.

Механическое осаждение обусловлено переносом минеральных частиц либо поверхностными водотоками, либо воздушными массами и может иметь место в любых водоемах. В водотоках размеры и состав образующихся осадков зависят от скорости течения. Здесь могут образовываться россыпи химически и механически устойчивых минералов крупной и средней размерности. Мелкие частицы выносятся в более спокойные воды. В бурных реках могут происходить механохимические процессы – преобразование механической энергии трения в энергию химических реакций, что приводит к появлению новых специфичных минералов.

В спокойных водах (озерах, дельтах, лагунах, а также в морях и океанах) отлагаются более мелкие частицы. Поскольку реки переносят больше взвешенных частиц, чем атмосфера, максимальные по мощности осадки образуются в дельтах рек, лагунах и на шельфе морей. Образующиеся осадки являются комплексным продуктом механического, физико-химического и биологического осаждения. Поскольку состав и масса осаждающегося вещества зависят от климатических и других экзогенных факторов, исследование стратифи-

цированных осадков дает информацию для палеореконструкций. Подобные исследования успешно проводятся в Байкале и других глубоководных озерах (Грачев и др., 1997).

Лагунное и шельфовое осадконакопление в прошлые геологические эпохи приводило к формированию крупных месторождений золота, урана, меди и других полезных ископаемых. С подобными осадочными бассейнами связано образование и нефтяных залежей. Многие геологи придерживаются представлений о том, что средой отложения докембрийских железорудных формаций являлся эпиконтинентальный морской шельф (Дегенс, 1967). Образующиеся здесь минералы железа и марганца чувствительны к условиям среды и могут использоваться в качестве фациального критерия.

Механическое осаждение частиц из раствора обязательно сопровождается процессом сорбции. Эффективность сорбции зависит от состава минеральных частиц и величины их удельной поверхности. В экзогенных условиях наиболее активными сорбентами являются глинистые минералы, гидроокислы железа и марганца, коллоидные частицы и органические вещества. Именно благодаря процессу сорбционного соосаждения на шельфе морей образуются богатые комплексные месторождения.

Сорбция химических элементов на минеральных частицах может быть химической и физической. Химическая сорбция – это, по существу, образование приповерхностных комплексных соединений, которые формируют специфическую «неавтономную» фазу (Урусов и др., 1997; Птицын, 1998). Например, на поверхности кварца в зависимости от pH могут образоваться комплексы типа Si-O-H_2^+ или Si-O-H-OH^- , которые принадлежат одновременно и твердому телу, и раствору и поэтому являются первой стадией перехода кремния в раствор. После преодоления некоторого потенциального барьера, например, путем перемешивания, эта частица перейдет в раствор.

При благоприятных условиях хемосорбция может явиться начальной стадией образования собственных минералов редких химических элементов в ходе, например, диагенеза. На такую возможность указывает В. И. Федосеева (2003), ссылаясь на публикации других авторов. Для реализации такой возможности необходимы такие физико-химические условия, которые обеспечат протекание реакции преобразования поверхностных комплексов в самостоятельные фазы. Можно допустить также преобразование поверхност-

ного комплекса в изоморфную смесь, если радиусы сорбированного иона и иона-хозяина близки.

Таким образом, состав и структура продуктов сорбционного осаждения зависят от сценария последующих преобразований осадка. Кроме уже упомянутого диагенеза, осадок может подвергнуться воздействию наложенных процессов: метасоматических, гидротермальных и др. В этом случае кроме фазовых превращений может произойти и пространственный перенос вещества. Надо полагать, что в природе в большинстве случаев имеет место сопряжение последовательно-параллельных процессов, результат которых далеко не всегда позволяет с достаточной достоверностью расшифровать весь сценарий.

Осаждение путем кристаллизации обусловлено действием геохимических барьеров, например, при разгрузке подземных вод, смешении пресных вод с солеными и т. д. Примером кристаллизационного осаждения являются морские отложения сульфидов железа, цинка, свинца, меди и других металлов вследствие восстановления сульфатной серы. Процесс осаждения обусловлен изменением не только окислительно-восстановительных, но и кислотно-щелочных условий. Важную роль в этом процессе могут играть сульфатвосстанавливающие бактерии, например, *Desulphovibrio desulfuricans*.

С биологическими процессами связано образование карбонатных, кремнистых, фосфатных и ряда других отложений.

Диагенез

Преобразование влажных осадков под воздействием давления и температуры, сопровождающееся их частичным обезвоживанием, уплотнением и упрочнением, называется диагенезом. В результате пески превращаются в песчаники, глины в суглинки, аргиллиты и т. д. Диагенез, по сути, первая стадия метаморфизации осадков.

Катагенез

Погружение уплотненных, но все еще содержащих достаточное количество воды осадков в область повышенных температур и давлений активизирует взаимодействие «вода – порода». Этот процесс мы уже рассматривали, когда обсуждали механизмы формирования гидротермальных растворов. На этой стадии преобразования осад-

ков из них может быть выщелочено значительное количество вещества.

Взаимовлияние твердых фаз, разделенных поверхностью раздела, обусловлено поверхностными явлениями, исследование которых давно уже выделилось в крупное самостоятельное научное направление. Публикации последних лет свидетельствуют о том, что не только разные твердые фазы, но и частицы одной фазы способны оказывать энергетическое влияние друг на друга. Об этом говорит установленный разными исследователями факт наличия жидких водных пленок в межзерновом пространстве льда по крайней мере до 223 К (-50°C).

Галогенез

Осаждение солей из водных растворов связано главным образом с испарением природных вод. Последовательность отложения солей определяется составом системы, типом растворения (конгруэнтный – инконгруэнтный) и величинами произведений растворимости. На суше отложения солей обусловлены кристаллизацией из рассолов (соленые озера, криопэги) или процессами испарения на поверхности Земли в районах с сухим жарким или холодным климатом.

Упаривание природных растворов приводит к образованию отложений, называемых эвапоритами. Этот процесс имеет место в лагунах морей и замкнутых водоемах на суше. При упаривании морской воды обычно последовательно отлагаются карбонаты, сульфаты и хлориды (Годовиков, 1973). В заключительную стадию могут также отлагаться бораты.

Процесс осаждения солей в испаряющихся морских бассейнах может осложняться за счет влияния ряда факторов: деятельности микроорганизмов, взаимодействия «вода – порода», инфильтрации менее соленых вод, колебаний температуры и др.

Еще одной разновидностью галогенеза является отложение солей при отрицательных температурах. Так, вследствие капиллярного подтягивания растворов к поверхности Земли и последующего вымораживания образуются выцветы солей, аналогичные таковым в сухом жарком климате (только там – за счет испарения). При понижении температуры рассолов ниже точки эвтектики произойдет массовая кристаллизация соли или смеси солей. В первую очередь это

относится к рассолам сульфатов, температуры эвтектик которых лишь немного ниже 0 °С.

Гидрогенез

Образование карстовых полостей наиболее активно происходит в карбонатных толщах, которые могут выщелачиваться не только подкисленными, но и околонеutralными растворами. В результате формируются подземные полости (пещеры), часто весьма значительные по размерам и протяженности. Карстовые полости имеют три стадии развития: формирование (выщелачивание), расцвет – рост различных натечных образований (сталактитов, сталагмитов, покровов, гелектитов и т. д.) и деградация – разрушение. Растворы, формирующие карстовые пещеры, как правило, имеют метеорное происхождение.

Механогенез

Механический перенос химических элементов в виде частиц различной размерности: осыпи, лавины, сели, поверхностные водотоки, морские течения, воздушные потоки, извержения вулканов в особых комментариях не нуждается.

Биогенез

Трансформирование и перенос химических элементов в биологических процессах. Здесь в основном речь должна идти о разделении и концентрировании химических элементов вследствие различного их поглощения в разных звеньях трофической цепи. Необходимо отметить, что биогенез – определяющий этап круговорота вещества в биосфере.

Особую роль в физико-химических процессах жизнедеятельности играет вода и ее специфические формы, такие как коллоидные растворы и связанная влага. Последняя, благодаря своим особым свойствам, которые мы рассмотрели выше, охраняет растения от высыхания и замерзания.

Размеры коллоидальных частиц колеблются в пределах 10^{-5} – 10^{-7} см. Это состояние вещества является средним между истинными растворами и взвесями и называется гидрозоле. При их коагуляции образуются гели. Через биологические мембраны гидрозоли не проходят, их диффузия затруднена. Коллоидные частицы имеют боль-

шую удельную поверхность, кроме того, они, как правило, заряжены. Заряд коллоидной частицы может быть как положительным (гидроокислы железа, титана, алюминия, хрома), так и отрицательным (глинистые, гумусовые, а также некоторые оксидные и сульфидные коллоиды). Миграция химических элементов в коллоидном состоянии сопровождается процессами сорбции и ионного обмена, осаждением на геохимических барьерах и т. д.

Важнейшим признаком живой материи является постоянный обмен веществ между организмом и окружающей средой. Потребляя химические элементы и их соединения из окружающей среды, организм обеспечивает протекание процессов своей жизнедеятельности. Попутно с жизненно необходимыми в организм попадают «сорные» вещества, которые проходят транзитом и выводятся с экскрементами. Потребляемые живым организмом химические элементы претерпевают сложные биохимические превращения, формируя «кирпичики» организма – клетки. Организмы, способные синтезировать органические соединения из минеральных веществ, называются автотрофными. К ним относятся зеленые растения и некоторые бактерии. Организмы, питающиеся органической пищей, называются гетеротрофными.

Обмен веществ между живой материей и окружающей средой является важным этапом круговорота материи в природе. Для нормального функционирования живых организмов необходимо, чтобы окружающая среда обеспечила подвод продуктов питания и отвод продуктов метаболизма.

Пути циркуляции химических элементов между организмами и окружающей средой называют биогеохимическими круговоротами. Центральным здесь является круговорот питательных веществ, обеспечивающий поддержание жизни. В каждом таком круговороте выделяют две части или два фонда: *резервный* – большая масса медленно движущихся веществ, в основном не связанных с организмами, и *обменный* – для которого характерен быстрый обмен между организмами и окружающей средой. Резервный фонд – это, в сущности, среда жизнеобеспечения, а обменный – среда обитания.

Биогеохимические круговороты в биосфере подразделяют на два основных типа: 1) круговорот газообразных веществ с резервным фондом в атмосфере или гидросфере (океан) и 2) осадочный цикл с резервным фондом в земной коре. Обменные фонды обеспечивают

процессы жизнедеятельности, а резервные фонды – устойчивость экосистем. Такая структура является результатом длительной эволюции биосферы, которая не только приспосабливается к изменяющимся условиям неорганической среды, но и трансформирует ее «в своих интересах».

Таким образом, поток вещества – вторая важнейшая характеристика биосферы, изменение его скорости, как в ту, так и в другую сторону, может негативно сказаться на устойчивости экосистем. Кругообороты вещества в природе приводятся в движение однопоточным потоком энергии. Соответственно, сбой в потоках энергии неизбежно приведет к нарушениям в круговоротах вещества.

Жизнь оказывает влияние не только на круговорот вещества в природе, но и на круговорот энергии. Основную часть энергии биосфера получает от Солнца. Внутри биосферы энергия передается по трофическим цепям в процессе питания. Доля питательных веществ, превращающихся в различные виды энергии, весьма велика. В. Сэхлауну приводит следующий пример: 10^{13} автотрофных водорослей массой 2700 кг служат пищей для 10^7 планктонных ракообразных массой 480 кг, за счет которых могут жить 10^4 маленьких рыб общей массой 86,5 кг. Аккумулированная биосферой энергия с продуктами метаболизма поступает в окружающую среду в форме энергии химических связей и может поступить в глубокие горизонты Земли в ходе геологических процессов. Этот поток энергии является встречным по отношению к тепловому потоку Земли. Таким образом, в Земле имеет место не только круговорот вещества, но и круговорот энергии.

Процессы, происходящие в живом организме, могут быть как однопоточными, так и циклическими. Причины циклических процессов могут быть как внутренними, так и внешними. Циклический характер ряда биохимических процессов вносит дополнительные осложнения в обмен веществом и энергией между организмом и окружающей средой.

Важным фактором химического преобразования земного вещества является деятельность бактерий (Бактериальная..., 2002). Особенно большую роль бактерии сыграли в формировании биогеохимических циклов и круговоротов на заре становления биосферы около 3 млрд лет назад.

Особую экологическую нишу в царстве бактерий занимают цианобактерии или синезеленые водоросли. Именно они положили начало формированию окислительной обстановки в океане и кислородной атмосферы. Различные цианобактерии (а их около 1500 видов) участвуют в процессах минералообразования; создают геохимические барьеры: окислительный, восстановительный, сероводородный, щелочной; способны поглощать H_2S и H_2 ; входят в число главных продуцентов органического вещества.

Цианобактерии существуют на Земле с глубокой древности до наших дней. Они установлены, например, в кремнистых породах Австралии с возрастом около 3500 млн лет. Выделяют водные и почвенные формы цианобактерий, а среди водных – планктонные и бентосные. В качестве самостоятельного таксона рассматривается цианобактериальное сообщество, включающее и другие бактериальные организмы. Это сообщество образует плотную слоистую ткань, которая называется цианобактериальным матом (синонимы – водорослевый ковер, биопленка и др.) и представляет собой бентосную популяцию микроорганизмов с доминирующими фототрофными бактериями. Биопленка имеет слоистую структуру, причем слои микроорганизмов чередуются со слоями минералов, например, карбонатом. Верхний слой вследствие фотосинтеза обогащен кислородом, с глубиной (если это слово можно употребить в отношении тонкой пленки) его содержание резко падает, зато возрастает содержание сероводорода. Значение окислительного потенциала (Eh) на расстоянии в 10 мм изменяется от +200 до –200 mV, а pH соответственно от 9,6 до 7,0. Резкие изменения окислительного потенциала и pH в биопленке приводят к чередованию на небольшом расстоянии разных геохимических барьеров, например, окислительного и сероводородного, что в свою очередь формирует специфическую зональность. Окислительная среда подавляет жизнедеятельность цианобактериальных биоценозов.

Доказательством существования цианобактерий в докембрии считается широкое распространение строматолитов. Коллективом ученых под руководством академика Г. А. Заварзина получены живые растущие биомодели, морфологически схожие с ископаемыми строматолитами.

Биопленки могут образовываться на самых разных твердых поверхностях, контактирующих с водой, схема такой пленки приведена на рис. 3.10 (Бактериальная..., 2002).



Рис. 3.10. Схема современной естественной биопленки: ЦБ – цианобактерии; Д – диатомовые водоросли; РОУ – растворенный органический углерод; ОК – ослизненные клетки; МК – микроколонии (Бактериальная палеонтология..., 2002)

Геохимическая роль бактерий весьма разнообразна. С их деятельностью связывают образование ряда осадочных пород: фосфоритов, карбонатов и др. Это обусловлено действием биогеохимических барьеров. Бактерии могут играть роль катализаторов при образовании аутогенных силикатов. Список минералов, которые могут образовываться при участии бактерий, постоянно растет (Розанов, 2002): карбонаты (кальцит, арагонит, моногидрокальцит), фосфаты (далит, франколит, струнит, вивианит и др.), сульфаты (ярозит), оксиды Fe (магнетит, ферригидрит), сульфиды (пирит, гидротроилит, сфалерит, вюрцит и др.), кварц, кристобалит, пиролюзит, слоистые силикаты, полевые шпаты. Отмечено, что минералообразование в современных горячих источниках при участии бактерий идет с очень высокой скоростью (минуты, часы).

Органическое вещество цианобактериальных матов в принципе может служить материалом для образования нефтей. В связи с этим появляется возможность обнаружения углеводородного сырья в докембрийских породах. Вполне вероятно резкое концентрирование

редких и редкоземельных элементов на биогеохимических барьерах цианобактериальных матов. Далее следует упомянуть работу элементоспецифических бактерий, накапливающих различные элементы: железо, серу и т. д. Несомненно активное участие бактерий в формировании кор выветривания. Железо- и сероокисляющие бактерии резко интенсифицируют формирование зон окисления сульфидных месторождений и способствуют переводу в водный раствор многих металлов. Это породило широко применяемые сегодня методы бактериального выщелачивания золота, меди и других металлов. Все сказанное относится к роли бактерий в неорганическом мире. Участие бактерий в жизни биосферы очевидно и не нуждается в комментариях.

Физико-химические условия устойчивого существования бактерий весьма широки: по температуре от -20 до $+120$ °С, по pH от 0 до 13, по минерализации от 0 до 4–5 М. Некоторые штаммы бактерий способны выдерживать воздействие жесткого ультрафиолета, радиоактивного облучения.

Роль микробиологических процессов в биогеохимическом поведении химических элементов велика и разнообразна. Так, микроорганизмы не только приспосабливаются к конкретной геохимической обстановке, но и трансформируют ее, формируя устойчивую биогеохимическую систему. Большое разнообразие микробных сообществ, их высокая активность и толерантность в широком диапазоне условий существования позволяют считать их важнейшим геохимическим фактором зоны гипергенеза.

Поведение химических элементов в биогеохимической системе «среда обитания – живые организмы» определяется свойствами самого элемента (внутренние факторы миграции), видом и особенностями организма (например, способностью избирательно накапливать те или иные элементы, наличием биохимических барьеров и т. д.) и характеристиками среды (физико-химическими, микробиологическими и др.). Отдельное внимание следует обратить на специфику супрамолекулярных систем и особенности их геохимического поведения.

Криогенез

Процессы, протекающие в геохимических системах при отрицательных температурах, в последнее время привлекают все больше

внимания не только геохимиков и минералогов, но и химиков и физиков. Вслед за целой серией геохимических работ, показавших, что многолетняя мерзлота не является зоной химического покоя, в печати стали появляться теоретические и экспериментальные работы химиков о свойствах пленочной влаги при отрицательных температурах, поведении криогенных гетерогенных систем, скоростях химических реакций и т. д. Особенное внимание следует обратить на экспериментально установленные скачки электрического потенциала на границе раствор – лед (Арабаджи, 1956), на фантастическое (иначе не назовешь) возрастание скорости некоторых химических реакций при отрицательной температуре (Takenaka et al., 1992). Физическими методами (Бордонский, Филиппова, 2002) установлено, что вблизи примерно -35°C влажная гетерогенная система претерпевает скачкообразные изменения свойств. Все это свидетельствует о том, что процессы криогенеза исследованы крайне недостаточно. Вместе с тем для России (а также для Канады и некоторых других регионов) с широким распространением криолитозоны эти вопросы имеют не только теоретическое, но и большое практическое значение.

Изучение зональности состава подземных вод в разрезе сульфидных месторождений, расположенных в зоне многолетней мерзлоты, показало, что в области окисленных руд pH раствора опускается до 2–3, а концентрации металлов (Cr, Zn, Cu, Ni, Co) возрастают не в разы, а на порядки (Шварцев, Лукин, 1965).

Спецификой химического выщелачивания при отрицательных температурах является то, что здесь особое значение приобретают колебания температуры (в том числе в отрицательной области), поэтому наиболее интенсивным геохимическим преобразованиям подвергается слой сезонных колебаний температуры.

Поскольку процессы криогенеза в геохимической литературе освещены недостаточно, целесообразно уделить им особое внимание.

Физико-химические особенности криогенных процессов. Механизмы протекания процессов в системах «вода – порода» при положительных и отрицательных (по Цельсию) температурах принципиально отличаются. Это обусловлено целым рядом специфических особенностей криогенных систем и процессов.

Возможность протекания криогеохимических процессов обеспечивается наличием незамерзающих водных фаз, температура замерза-

ния которых понижается по двум причинам: вследствие криогенного концентрирования растворов и под действием поверхностной энергии твердых фаз.

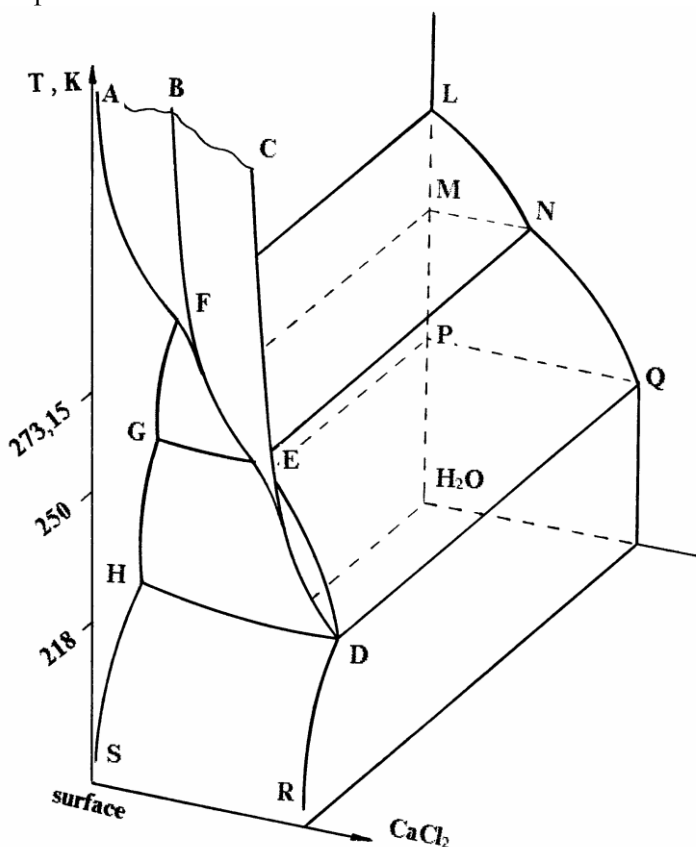


Рис. 3.11. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая фазовые взаимоотношения в системе « H_2O – минеральная поверхность – электролит (CaCl_2)» при отрицательных температурах

На рис. 3.11. приведена фазовая диаграмма водных растворов в координатах площадь минеральной поверхности – концентрация растворенного электролита – температура. Объем, ограниченный поверхностью LNQDEF, плоскостью HDQP и плоскостями координат, является областью устойчивости незамерзающих концентрированных водных растворов. Его нижняя температурная граница соот-

ветствует температуре эвтектики данной системы (для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$ это -55°C). Область, ограниченная сложной поверхностью ACDRHGF и плоскостями координат, является областью устойчивости неавтономной (Урусов и др., 1997) водной фазы – пленочного раствора. В том и в другом случае понижение температуры замедления водной фазы обусловлено снижением химического потенциала воды в ней (рис. 3.12) за счет связывания части молекул воды либо некомпенсированными связями поверхности минеральных частиц, либо ионами и молекулами растворенных веществ.

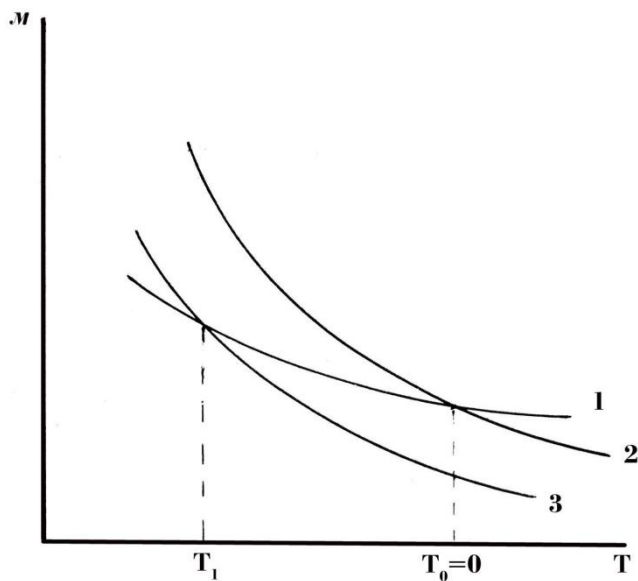


Рис. 3.12. Температурные зависимости химического потенциала H_2O во льду (1), в свободной (2) и в связанной (3) воде

Условие начала кристаллизации (или плавления) – равенство химических потенциалов H_2O в обеих фазах (твердой и жидкой) в точках пересечения кривой 1 с кривыми 2 и 3 достигается при разных температурах.

Понижение температуры замедления раствора по сравнению с чистым растворителем известно давно и рассматривается в классических курсах химии в разделе «криоскопия». Для систем, подчиняющихся закону Рауля:

$$P_0 - P/P_0 = n/n + N,$$

где P_0 – давление пара чистого растворителя, P – давление пара растворителя над раствором, n – число молей растворенного вещества, N – число молей растворителя. Понижение температуры замерзания рассчитывается по простой формуле $\Delta T = Km$, где K – криоскопическая постоянная (своя для каждого растворителя); m – молярная концентрация раствора. Закону Рауля подчиняются идеальные растворы. Водные концентрированные растворы таковыми не являются.

Для расчета величины понижения температуры замерзания водных растворов электролитов предлагались разные способы. Для водных растворов электролитов, в частности грунтовых засоленных вод, предложено (Роман и др., 1994) уравнение

$$T = -1,86i \cdot m,$$

где i – изотонический коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличивается число частиц в результате диссоциации. Проблематичность использования данного выражения заключается в том, что степень диссоциации электролита зависит от температуры и, следовательно, i также является функцией температуры.

Более рациональным параметром для расчета температуры замерзания электролита является активность воды в растворе. Соответствующее выражение предложено в работе (Зайцев, Асеев, 1988):

$$T_{\text{зам}} = 10^7 / (36608 - 32979 \lg a_w^{(25)} - 74302 \lg^2 a_w^{(25)} - 607310 \lg^3 a_w^{(25)}). \quad (1)$$

Для расчета активности воды в многокомпонентном растворе авторы предлагают три различных метода, каждый из которых требует знания набора эмпирических коэффициентов, известных пока только для ограниченного числа химических соединений, что существенно снижает возможности этого способа.

Автором (Птицын, 1995) на основе классической термодинамики выведено уравнение, связывающее температуру замерзания раствора электролита с *концентрацией воды* в этом растворе:

$$\ln C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,49 - 8 \cdot 10^{-4} T - 88,6 T^{-1}.$$

Преимущество этого уравнения перед уравнением (1) в том, что концентрация воды (в отличие от активности) определяется экспериментально. За счет криогенного концентрирования температура замерзания раствора может понижаться до минус 50–60 °C.

Действие поверхностной энергии на температуру замерзания водной фазы обусловлено строением и свойствами адсорбированных водных пленок.

Горные породы в мерзлом состоянии представляют собой сложную многофазную систему, которая в силу непостоянства интенсивных параметров (температуры и давления) непрерывно находится в динамике. Рассматривая структуру мерзлых горных пород (или грунтов), следует выделить минеральный скелет и влагу в различных агрегатных состояниях с растворенными в ней компонентами пород. Известны различные классификации влаги в мерзлых грунтах – они критически рассмотрены Н. А. Цытовичем (Основы гео-криологии, 1959).

По Н. А. Цытовичу (1947), связанная вода характеризуется действием молекулярных сил в слое толщиной порядка нескольких десятков молекул. Для ориентированной (пленочной) воды главными движущими силами являются осмотические, а для свободной – капиллярные и гравитационные, что и определяет возможность и интенсивность миграции влаги в жидком состоянии. Другой формой миграции влаги в мерзлых толщах является парообразная, в частности, по мнению А. А. Ананяна, связанная вода (по его терминологии «прочно связанная») может передвигаться только при переходе в пар.

Специфика поведения гетерогенной системы «порода – лед – раствор» при отрицательной температуре определяется ее особыми физико-химическими свойствами в этих условиях. Благодаря наличию льда, заполняющего пространство между минеральными частицами, и тонкой пленки незамерзающего раствора на границе «минеральная частица – лед» в поровом пространстве укладка частиц произвольного размера по некоторым свойствам приближается к тонкодисперсной гетерогенной системе, подчиняющейся капиллярным законам. При этом нужно учитывать, что, по крайней мере, до -50°C лед состоит из монокристаллов с тонкими прослойками воды (Вейнберг, 1940).

Гравитационная миграция незамерзающих растворов происходит по межзерновому пространству льда или по границам минеральных частиц. Межзерновое пространство представляет собой особую граничную зону, энергетика которой определяется взаимодействием соприкасающихся поверхностей. Именно благодаря этому взаимо-

действию в межзерновом пространстве чистого льда существуют незамерзающие водные пленки, обеспечивающие возможность миграции водных растворов.

Гравитационной миграцией можно объяснить образование внутри- и подмерзлотных скоплений высокоминерализованных рассолов, которые, медленно мигрируя сквозь мерзлую, содержащую лед породу, скапливаются на водоупорном (например, глинистом) горизонте. В том случае, когда земная поверхность не изолирована и имеется возможность испарения, преобладающей становится миграция влаги снизу вверх за счет капиллярных сил, в результате чего на поверхности образуются выцветы солей, характерные как для аридного, так и для холодного климата (Швецов, 1961). Следовательно, капиллярное подтягивание оказывается сильнее действия гравитации.

Наиболее интенсивные солевые выпотевания приурочены, как правило, к зонам тектонических нарушений (разломам, системам трещиноватости, кливажа), образуют иногда сплошные налеты толщиной 10–15 см на площади до сотен квадратных метров (Кокин, 1982). Многолетние количественные наблюдения на территории Верхоянья (Кокин, 1985) показали, что в среднем здесь с 1 км^2 ежегодно выносятся на поверхность до 0,2 тонны солей только в форме сульфатов, причем соли выпадают при $\text{pH} = 6,0\text{--}7,2$. Ежегодный сток в районах многолетней мерзлоты может существенно изменяться в зависимости от геологической обстановки. Так, для северо-востока Якутии только ионный сток колеблется от $2,2 \text{ т/км}^2$ для гранитоидных ландшафтов до 28 т/км^2 для карбонатных (Макаров, 1980).

Экспериментально показано (Голубев и др., 1997), что не только величина, но и направление массопереноса на границе снега с мерзлым грунтом зависит от градиента температуры, льдистости грунта и его дисперсности. В зависимости от этих параметров миграция водяного пара может происходить либо из снега в грунт, что вызовет увеличение его льдистости, либо наоборот, что приведет к его иссушению.

Свойства двойного электрического слоя, окружающего минеральную частицу, при отрицательной температуре иные, чем при $t > 0^\circ \text{C}$. При понижении температуры происходит увеличение энергии поверхности частицы (Нерсесова, 1961), что вызывает соответ-

ствующее увеличение теплоты смачивания, которая является энергетической характеристикой взаимодействия частицы с водой. Например, для смеси TiO_2 с Al_2O_3 увеличение теплоты смачивания при понижении температуры на 1°C составляет 10^{-6} Дж/см² (Harkins, 1952).

В процессе замерзания воды на границе «вода – лед» возникает скачок электрического потенциала, который обычно измеряется сотнями милливольт и имеет различный знак в зависимости от состава раствора. Р. И. Коркина установила, что при охлаждении раствора потенциал возникает раньше, чем устанавливается нулевая температура, и что, по ее мнению, причиной возникновения электрического потенциала может быть структурная перестройка воды, предшествующая замерзанию, и последующее избирательное вхождение в лед ионов одного знака. Из этого следует, что лед может не соответствовать стехиометрии H_2O , и поэтому привычная однокомпонентная фазовая диаграмма воды требует пересмотра.

Это обстоятельство может быть одной из причин образования «активной воды» при таянии льда. Возникающая при замерзании воды разность потенциалов на границе «вода – лед» может быть причиной появления локальных электрических полей, способствующих процессам как выщелачивания, так и миграции влаги.

В. П. Романов экспериментально установил, что потенциал на межфазной границе «лед – раствор», так же как и на границе «минерал – раствор», зависит от кислотности среды и состава раствора. Так, в присутствии солей щелочных металлов для системы « SiO_2 – раствор» при $\text{pH} = 2$, а для системы «лед – раствор» при $\text{pH} = 3$ найдена «точка нулевого заряда», характеризующая отсутствием потенциала на межфазной границе. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что не только на минеральной поверхности (например, кварца), но и на поверхности зерен льда происходит адсорбция ионов водорода и, следовательно, может образовываться двойной электрический слой.

Присутствие в воде растворенных электролитов оказывает на физико-химические свойства раствора влияние, аналогичное действию поверхностных сил (уменьшение давления насыщенного пара и т. д.), соответственно, эти два фактора являются конкурентами – усиление одного ослабляет действие другого. Так, по данным Н. Н. Федякина, в

14 %-м растворе серной кислоты изменения структуры воды под действием поверхности минеральных частиц не происходит.

Количество незамерзающей воды существенно зависит от площади поверхности минеральных частиц и, следовательно, повышается с увеличением дисперсности грунта. Например, по результатам исследований электрической проводимости и калориметрии установлено, что в тонкодисперсных ленточных глинах при температуре $-0,4^{\circ}\text{C}$ содержится незамерзшей воды до 32–34 % от массы сухой породы.

Внешнее давление также оказывает существенное влияние на количество незамерзающей влаги. Так, по данным Н. А. Цытовича (Основы геокриологии, 1959), при исходной влажности 22 % рост давления с 2 до 10 кг/см² увеличивает долю незамерзающей воды почти в 1,5 раза.

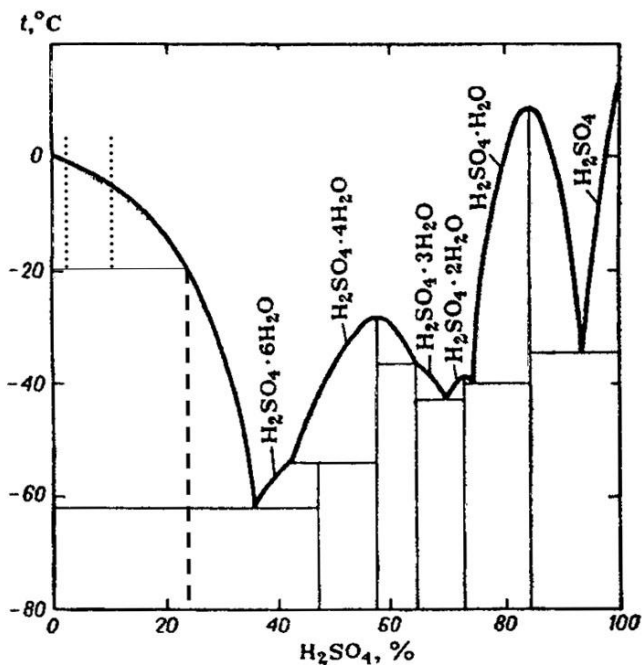


Рис. 3.13. Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (Справочник по растворимости..., 1963)). Дополнительные линии в левой части диаграммы иллюстрируют механизм буферирования концентрации растворенного вещества (H_2SO_4)

Специфика криогеохимической системы заключается в том, что при отрицательных (по Цельсию) температурах существует механизм буферирования концентрации растворенного компонента – вымораживание (рис. 3.13). При постоянной отрицательной температуре концентрация раствора должна поддерживаться неизменной (пунктир) независимо от концентрации исходного раствора, которая будет определять лишь соотношение твердой и жидкой фаз (льда и раствора).

Следовательно, в этих условиях процесс выщелачивания должен идти при *неизменной* концентрации растворителя, но при постоянном уменьшении объема незамерзающего раствора и соответственно увеличении отношения Т : Ж. Площадь реакционной поверхности при этом увеличивается в результате измельчения руды при выщелачивании, а масса твердой фазы несколько уменьшается (за счет растворения). При колебаниях температуры этот процесс значительно интенсифицируется по причине морозного растрескивания и образования дополнительной минеральной поверхности, обладающей повышенной химической активностью.

Таким образом, если при положительной температуре параметром процесса, характеризующим расход кислоты, является рН, то при отрицательной температуре таким параметром следует признать Т : Ж.

Механизм буферирования концентрации растворенного в воде компонента при постоянной отрицательной температуре рассмотрен нами в рамках простой двухкомпонентной системы. Очевидно, что в сложной многокомпонентной системе этот механизм является многофакторным. Один из таких факторов – качественное изменение состава раствора за счет растворения компонентов твердых фаз и, как следствие, возможные переходы из одной области фазовой диаграммы в другую. Причем, поскольку экспериментальное изучение диаграмм многокомпонентных систем очень трудоемко, знания наши в этой области весьма ограничены. Переход в другую область фазовой диаграммы приведет к выпадению вторичных минеральных фаз. Постоянство температуры может быть обеспечено лишь в лабораторном эксперименте. В реальной природной системе температура может меняться непредсказуемо. В результате геохимическая система подвергается одновременному воздействию различных и к тому же взаимозависимых факторов.

Химическое выветривание в криогенных системах зоны окисления. На формирование зоны окисления сульфидных месторождений при отрицательных температурах влияют следующие основные факторы:

- особые свойства пленочной влаги;
- криогенное концентрирование растворов;
- колебание температуры и глубина его распространения;
- экзотермический характер многих окислительных реакций;
- отсутствие или незначительное содержание свободной воды в жидкой фазе;
- характер изменения окислительного потенциала с глубиной;
- состояние поверхности (залесенность, почвенный слой, наличие мхов, снежный покров и т. д.);
- наличие трещин и разломов;
- деятельность микроорганизмов.

В ускорении процессов химического выветривания в криолитозоне большую роль играют колебания температуры, в том числе в области отрицательных температур (слой δ на рис. 3.14).

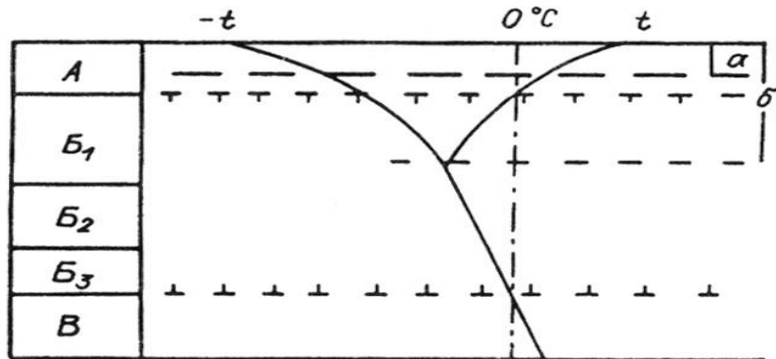


Рис. 3.14. Схема строения многолетней мерзлоты (Некрасов, Климовский, 1978): А – слой сезонного оттаивания; Б₁ – многолетнемерзлые породы, т. е. горные породы, сцементированные льдом или включающие лед как мономинеральную породу; Б₂ – морозные горные породы, не имеющие видимых включений льда; Б₃ – охлажденные горные породы, имеющие нулевую или отрицательную температуру, но содержащие воду в жидкой фазе в виде высокоминерализованных рассолов. Кроме того, выделяется слой суточных (α) и годовых (β) колебаний температуры

Колебания температуры приводят к периодическому увеличению-уменьшению количества незамерзающей водной фазы и, следовательно, к растрескиванию руд и пород, увеличению минеральной поверхности, доступной для реакции с растворами, кроме того, свежеобразованная минеральная поверхность более реакционноспособна.

Атмогенез

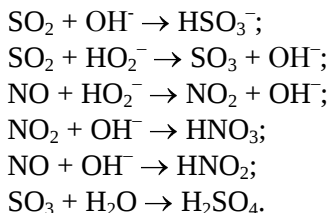
Процессы превращения вещества в атмосфере весьма разнообразны. Часть из них происходит под действием физических факторов – солнечное излучение, грозовые разряды и т. д., другие имеют чисто химическую природу. Не имея возможности рассмотреть их все, отошлем читателя к литературе по химии атмосферы (Химия нижней атмосферы, 1976; Бажин, 1990; Белан и др., 1990; Кондратьев и др., 1990; Пененко и др., 1990; Белан и др., 1991; Кондратьев, 1991; Аргучинцев и др., 1996; Куценогий и др., 1997) и остановимся только на поведении в процессах атмогенеза кислотообразующих компонентов – соединений серы, азота и в меньшей степени углерода, влияние которых на состояние экзосферы весьма велико.

Главным природным источником названных соединений является вулканическая деятельность. Для соединений азота это также грозовые разряды и микробиологические процессы. В этой области в последнее время человек успешно соперничает с природой. Основными техногенными источниками поступления диоксида серы в атмосферу являются энергетика и пирометаллургия, а оксидов азота – транспорт.

По имеющимся оценкам, за последние сто лет объем поступления NO_x в окружающую среду в результате хозяйственной деятельности человека постоянно нарастает и в настоящее время составляет не менее 6,5 % от глобальной эмиссии оксидов азота (Экологическая химия, 1996).

Кислотообразующими соединениями, снижающими значение pH дождевых осадков, являются сильные (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4) и слабые (H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HNO_2 , H_2O_2 , HCOOH , CH_3COOH и др.) кислоты, а также катионы слабых оснований, соединения которых гидролизуются с образованием ионов водорода (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и т. д.) (Кислотность атмосферных осадков..., 1991).

В геохимически чистых зонах кислотность осадков обеспечивается главным образом за счет CO_2 , а в промышленных – оксидами серы и азота. Высокий окислительный потенциал атмосферы способствует образованию сульфатов и нитратов как высших форм окисления. При эмиссии SO_2 и NO_x в атмосфере могут протекать как гомогенные, так и гетерогенные (с участием твердой или жидко-капельной фаз) реакции. Например (Кондратьев и др., 1990; Бажин, 1990):



Для достаточно интенсивного протекания гетерогенных реакций необходимо наличие катализаторов, в качестве которых могут выступать ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , NH_4^+ и некоторые другие. Если химические превращения двуокиси серы в атмосфере изучены довольно основательно, то в отношении окислов азота остается еще много неясного.

Механизм ассимиляции кислотных компонентов атмосферы поверхностью Земли может быть различен. Процесс может происходить либо без участия воды – сухие выпадения, либо при выпадении осадков (кислотные дожди).

Сухие выпадения происходят в результате процессов химической и физической адсорбции молекул газа подстилающей поверхностью, скорость которых во многом определяется как физико-химическими свойствами поглощающей поверхности, так и свойствами поглощаемых газов. Химически активная природа оксидов серы и азота делает сухое поглощение важным механизмом выведения серы и азота из атмосферы, сравнимым по скорости с их извлечением атмосферными осадками.

Исключение составляет NO , который практически не поглощается природными поверхностями. Из всех видов подстилающей поверхности наибольшим сопротивлением поглощению обладает сухой снег, для которого поверхностное сопротивление на 2–3 порядка превышает сопротивление для водной поверхности (Израэль, 1984).

Существует пять механизмов, благодаря которым молекула газа может попасть в каплю: 1) диффузиофорез; 2) броуновская диффузия; 3) соударение и захват; 4) растворение газа; 5) образование капель на ядрах конденсации.

Общий вклад диффузиофореза и броуновской диффузии в вымывание частиц дождевыми каплями невелик. Инерционное соударение присуще относительно крупным частицам (крупнее 1 мкм), которые расположены по курсу падающей капли. При контакте частицы с поверхностью капли происходит ее захват, а сульфаты и нитраты переходят в жидкую фазу.

Диоксид серы, диоксид азота и газообразная азотная кислота хорошо растворимы в воде, оксид же азота в воде растворяется слабо. Скорость растворения зависит от суммарной поверхности капельной фазы, температуры, физико-химических свойств газа, pH жидкости в капле и т. д. Растворение газов, естественно, подчиняется закону Генри. Однако в жидкой фазе растворенные оксиды серы и азота быстро окисляются при взаимодействии с H_2O_2 и O_3 , что приводит к нарушению равновесия в системе «газ – жидкость» и растворению дополнительных порций газов. Таким образом, сочетание всех этих процессов ведет к постоянной недонасыщенности капли и к накоплению в ней соединений серы и азота за счет растворения и окисления их оксидов.

Сложность и разнообразие механизмов вымывания кислотных компонентов из атмосферы существенно затрудняют создание достаточно точных моделей формирования кислотных осадков и оправдывают эмпирические подходы исследователей в решении этой проблемы (Проблемы мониторинга..., 1988).

Техногенез

Геохимическая деятельность человека достигла масштабов природных процессов уже к началу XX в. К важнейшим техногенным геохимическим процессам следует отнести:

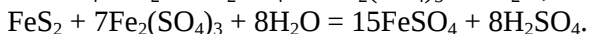
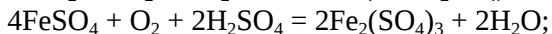
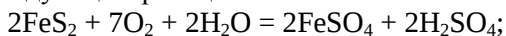
- извлечение химических элементов из литосферы;
- изменение форм нахождения элементов в результате различных технологических операций;
- изменение природных потоков и круговоротов химических элементов вследствие выбросов в окружающую среду твердых, жидких и газообразных отходов;

- изменение подвижности химических элементов в природных системах вследствие различных видов техногенного давления;
- сжигание ископаемого топлива;
- использование ядерной энергии.

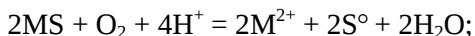
Более подробно обозначенные вопросы рассмотрены в гл. 5 «Геохимия техногенеза». Здесь же мы уделим внимание только некоторым из названных процессов.

Рассмотрим пример изменения подвижности химических элементов, вызванного техногенным вмешательством в природу. Вследствие многолетних горнодобывающих работ, как открытых, так и подземных, на поверхности Земли накопились огромные массы условно пустых пород, бедных руд и хвостов обогащения. Все эти твердые отходы в силу своей раздробленности легко доступны экзогенным агентам выветривания – воде, кислороду, а также кислотным компонентам воздуха. Особенной активностью обладают сульфидсодержащие отходы.

Как показали результаты многочисленных исследований, в окислительном горизонте сульфидных отвалов формируются кислые сульфатные воды с повышенной концентрацией тяжелых металлов. Наиболее «активным» кислотопродуцирующим минералом является пирит, окисление которого протекает в три последовательные стадии по следующим реакциям:

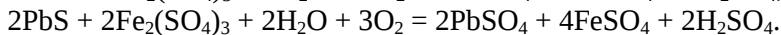
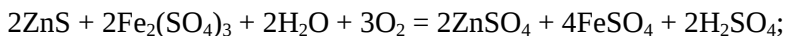


На первой стадии выделяется 1440 кДж/моль, на второй – 102 и на третьей – 11 кДж/моль. Первые две реакции могут многократно ускоряться благодаря жизнедеятельности тионовых бактерий, например, вида *Thiobacillus ferrooxidans*, которые обычно присутствуют в отвалах пустых пород и дренажных водах (Blowes et al., 1990). Выделение больших количеств тепла приводит к повышению температуры внутри отвалов (вплоть до 333 К и выше) (Сауков, 1975; Kelley et al., 1988) и созданию оптимальных условий для мезофильных микроорганизмов. Биоокисление сульфидов меди, свинца, цинка и других металлов тионовыми бактериями происходит по схеме



и характеризуется различной интенсивностью (Silver et al., 1974).

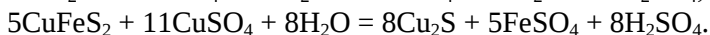
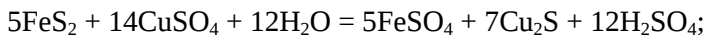
Сульфиды меди, свинца, цинка при окислении кислородом не образуют серной кислоты. Однако если в растворе присутствуют ионы трехвалентного железа, то дополнительное подкисление раствора становится возможным:



Все эти реакции экзотермичны, поэтому процесс «разгоняется» и приобретает характер пожара.

Дренажные воды рудных отвалов обогащаются тяжелыми металлами и сульфатами, а pH снижается часто до 2, а в отдельных случаях опускается даже ниже нуля (Nordstrom, 1991). Подобные процессы имеют место в районах эксплуатируемых и отработанных месторождений любых континентов.

В качестве природного химического окислителя, наряду с кислородом и Fe^{3+} , могут выступать ионы двухвалентной меди. Их действие на сульфиды протекает по следующим схемам (Годовиков, 1975):



Такого рода реакции распространены в зоне вторичного сульфидного обогащения, но могут иметь место и в зоне окисления (Смирнов, 1954; Borman et al., 1976).

По мнению некоторых исследователей, при окислении сульфидов определенную роль может играть озон, образующийся эпизодически в нижних слоях атмосферы при грозах и обладающий более высокой окисляющей способностью, чем кислород, и высокой растворимостью в воде (50 см^3 в $100 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$) (Сауков, 1975; Яхонтова и др., 1978).

К возможным, но малоисследованным окислителям зоны гипергенеза относятся кислородные соединения азота NO , NO_2 , HNO_2 , HNO_3 и др. (Перельман, 1972; Крайнов и др., 1989; Крайнов и др., 1992). Источником этих соединений для гидро- и литосферы является атмосфера. Оксиды серы и азота, а также продукты их трансформации поступают из атмосферы на земную поверхность в виде сухих и влажных кислотных выпадений, так называемых кислотных дождей. Это явление признается одной из наиболее тяжелых форм загрязнения окружающей среды (Кислотные выпадения, 1990; Смоля-

ков и др., 1996; Чантурия и др., 1999). К наиболее существенным его последствиям можно отнести:

- раскисление и выщелачивание почв;
- деградация растительного покрова;
- интенсификация выщелачивания горнорудных отвалов;
- нарушение закономерностей образования кор выветривания;
- повышение подвижности химических элементов, что в свою очередь может приводить к интенсификации электрохимических процессов (Чантурия и др., 1998);
- разрушение зданий, сооружений и памятников.

Для прогноза последствий кислотных выпадений в районах складирования сульфидсодержащих отходов необходимо учитывать тип источников загрязнения атмосферы в данном регионе, процессы образования и выпадения кислотообразующих веществ, а также знать закономерности взаимодействия основных сульфидных минералов с компонентами кислотных дождей.

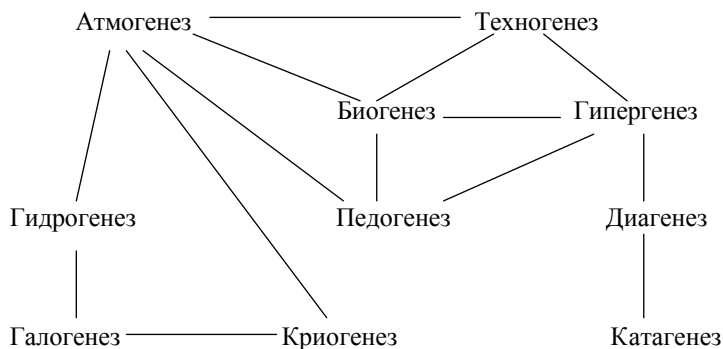


Рис. 3.15. Схема взаимосвязей экзогенных процессов

Очевидно, что все экзогенные процессы взаимосвязаны (рис. 3.15). Так, совокупность процессов, приводящих к образованию осадочных пород: гипергенез – сингенез (седиментогенез) – диагенез – катагенез, а также метагенез (метаморфизм), уже выходящий за рамки экзосферы, называют *литогенезом*.

Геохимические циклы и круговороты

На фоне общего необратимого прогрессивного развития земной коры разные геохимические эпохи имели общие черты за счет повторения процессов: подводного вулканизма, морского осадконакопления, метаморфизма, интрузивного магматизма, наземного вулканизма, эрозии, образования кор выветривания, континентального осадконакопления. Начиная с трудов В. И. Вернадского, в геохимии развивается концепция геохимических циклов, рассматривающая тектонические процессы, магматизм, осадкообразование и эволюцию жизни как звенья единого процесса развития. Геохимический цикл следует понимать как форму вращательно-поступательного развития – циклоиду или спираль. Продолжительность крупных тектоно-магматических циклов в общем коррелирует с галактическим годом – временем обращения Солнца вокруг центра Галактики, равным примерно 180–220 млн лет.

Установлено, что в каждом относительно коротком цикле имеются те же основные особенности эволюции, что и в более крупном цикле. Эту зависимость Д. В. Рундквист назвал геогенетическим законом и показал его действие в некоторых геологических процессах.

По имеющимся представлениям (Перельман, 1989) каждый крупный геохимический цикл характеризуется на начальных и завершающих стадиях регрессиями морей, горообразованием, широким развитием аридных ландшафтов, сокращением биомассы, уменьшением количества органического углерода в осадках, а также сокращением карбонатакопления в морях. Роль живого вещества в эти периоды уменьшалась. Считается, что в эпохи горообразования происходило возникновение новых видов, родов и семейств – «взрыв видообразования». Срединные стадии циклов, напротив, характеризуются крупными трансгрессиями морей, пенеplanationацией рельефа, смягчением и увлажнением климата, ростом биомассы, накоплением органического углерода в осадках, энергичным вулканизмом и поступлением в атмосферу углекислого газа. На рис. 3.16 показаны глобальные геохимические циклы за последние 600 млн лет истории Земли и соответствующее изменение содержания углекислого газа в атмосфере, полученные на основе палеорекоonstrukций. Как видно, возрастание содержания углекислого газа в атмосфере приходится на срединные стадии циклов.

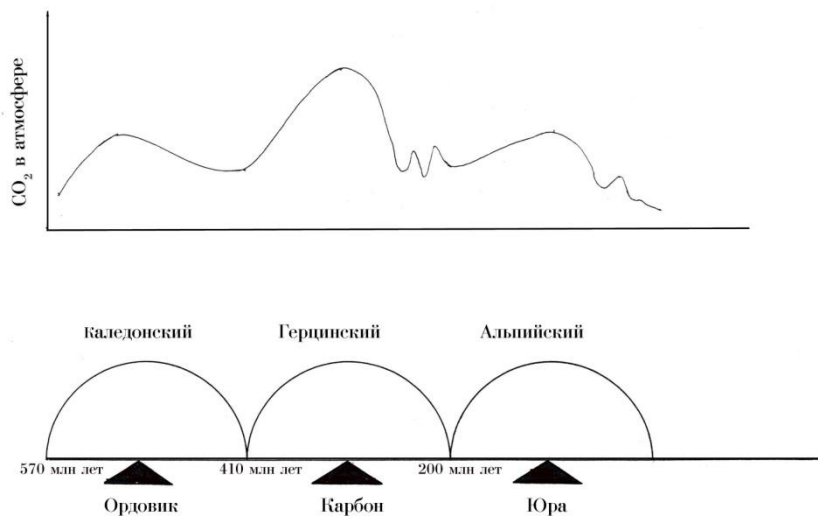


Рис. 3.16. Глобальные геохимические циклы за последние 600 млн лет и изменение содержания CO_2 в атмосфере (верхняя кривая)

В геохимическом цикле последовательно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением и уменьшением энтропии. Причем процессы с увеличением энтропии преобладают в глубинных зонах Земли — очагах магматизма и метаморфизма, а процессы с уменьшением энтропии — в приповерхностных условиях, особенно в биосфере.

На основании сказанного А. И. Перельман (1989) так сформулировал закон прогрессивного развития верхней оболочки Земли:

«Земная кора и верхняя мантия представляют собой сложную динамическую систему с обратными связями, непрерывное поступление в нее солнечной и глубинной энергии определяет направленное развитие тектоносферы и биосферы, в ходе которого увеличивается их сложность, разнообразие и неравновесность, накапливается свободная энергия и уменьшается энтропия».

Прогрессивное развитие осуществляется через систему последовательных геохимических циклов, включающих в качестве составных частей тектономагматические и биосферные циклы.

Периоды специфического накопления отдельных элементов или ассоциаций элементов в истории Земли А. Е. Ферсман назвал геохимическими эпохами. Выделяются литофильный, сидерофильный и халькофильный типы геохимических эпох, которые неоднократно повторялись в геологической истории.

Учение о геохимических циклах является одним из стержневых положений при описании эволюции геохимических систем. Геохимические циклы разного таксономического ранга (в том числе круговорот воды и биологический круговорот атомов) обеспечивают круговорот химических элементов в Земле и поддерживают в определенных, исторически сложившихся пределах составы атмосферы и гидросферы. Нарушение этих циклов может иметь непредсказуемые экологические последствия.

Имеющиеся геолого-геохимические данные свидетельствуют о том, что современное состояние Земли соответствует первой половине геохимического цикла, характеризующейся (Перельман, 1989) тенденцией к увлажнению и потеплению климата, однако современная ландшафтно-климатическая обстановка Северного полушария и, в частности, России в рамках климатического макроцикла приходится на вторую половину межледникового периода, который характеризуется тенденцией к похолоданию (Россия в условиях..., 1996). Кроме этого существует еще антропогенное влияние на климат, пока еще недостаточно изученное.

Важнейшими в экологическом плане являются эндогенный и экзогенный геохимические циклы углерода. Экзогенный цикл по содержанию углерода в 3–5 раз меньше эндогенного, но зато много короче, поэтому вклады обоих циклов сопоставимы. В экзогенном цикле углерода одним из ключевых процессов является образование устойчивого органического вещества из отмершей биомассы. Распашка целины, осушение болот и вырубка лесов нарушают эту устойчивость и приводят к резкому выбросу углерода с последующей стабилизацией экосистем уже на новом уровне. В современных представлениях об устойчивом развитии планетарной биосферы важнейшая роль отводится экосистемам Северной Евразии с особым значением России для атмосферы Северного полушария, отделенного от Южного замедленным переносом воздушных масс через экваториальную зону.

В углеродном цикле заметную роль играет метан – второй по значимости парниковый газ, причем его парниковый эффект в пересчете на одну молекулу в 20 раз больше, чем CO_2 . Природный поток метана оценивается примерно в 2 млн т/год на шельфе океанов и примерно в 8 млн т/год в абиссальных областях. Наиболее интенсивный природный поставщик метана – болота, причем установлено, что поток метана от поверхности болота крайне неравномерен во времени и в пространстве. Почти 60 % мирового потока метана приписывается антропогенным источникам: рисовые поля, пищеварение скота, сжигание биомассы, добыча газа и т. д.

Географический (экзогенный) круговорот воды включает: испарение воды из поверхностных водоемов, главным образом, конечно, океанов и морей; возвращение ее на Землю в виде атмосферных осадков, движение по поверхности Земли в виде речных потоков и ледников. Среднее время пребывания молекул воды в атмосфере оценивается в 11 суток. Из приведенного рисунка также видно, что количество воды, находящейся в осадках и поровом пространстве пород, весьма велико – почти четвертая часть воды океанов.

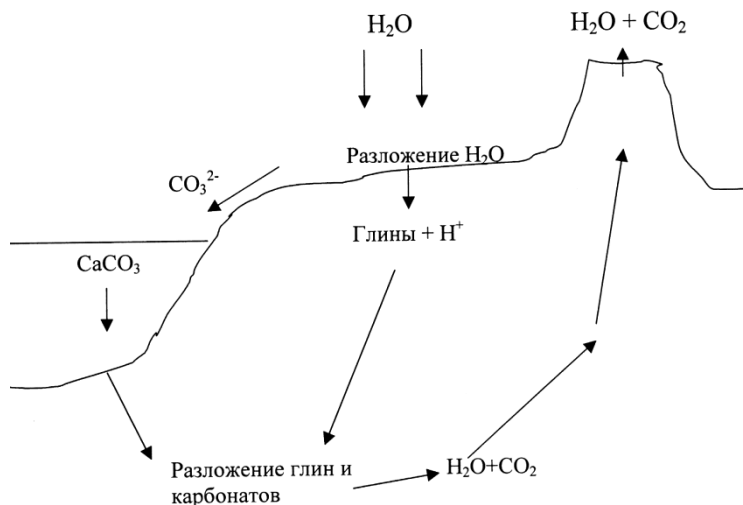
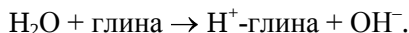


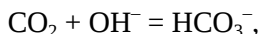
Рис. 3.17. Круговорот воды

Глубинный (эндогенный) круговорот воды показан на рис. 3.17. Он включает следующие этапы (Шварцев, 1998). Выпадение на

Землю атмосферных осадков, содержащих некоторое количество растворенного углекислого газа. На поверхности Земли атмосферные осадки взаимодействуют с продуктами выветривания кристаллических горных пород – глинами. Благодаря своим высоким адсорбционным свойствам глины связывают значительные количества ионов H^+ , образуя глинистые кислоты и способствуя тем самым диссоциации воды:



Гидроксил-ион, взаимодействуя с углекислым газом, дает бикарбонат-ион



который вступает в реакцию с растворенными в воде металлами (Ca, Mg, Ba, Fe и др.), образуя в зоне седиментации отложения карбонатов $Ca^{2+} + HCO_3^- = CaCO_3 \downarrow + H^+$.

Освобождающийся ион H^+ также может быть связан глинами или вступать в другие реакции. Таким образом, в зоне гипергенеза может происходить полное разложение воды на водород и кислород. Образовавшиеся глинисто-карбонатные осадки медленно погружаются вглубь Земли и под действием высоких температур и давлений разлагаются, выделяя пары воды и CO_2 . Глубинные области Земли, таким образом, являются зонами синтеза воды. Дальнейший путь освободившихся газов связан либо с метаморфогенными водами, либо с магматическим процессом и последующими гидротермами и вулканизмом, выносящим H_2O и CO_2 на земную поверхность. Как видно, круговорот воды связан с одной из ветвей круговорота углерода. Другая ветвь глубинного круговорота углерода связана с биологическим круговоротом атомов (рис. 3.18). Продукты метаболизма различных организмов, погружаясь вглубь Земли, могут подвергаться как полному, так и неполному разложению. При полном их разложении образуются неорганические компоненты (CO_2 , H_2O , Ca, Na, Mg, K, S и т. д.), которые в ходе геологических процессов поднимаются на земную поверхность и дают пищу для процессов фото- и хемосинтеза с образованием клеток живого вещества и свободного кислорода.

При неполном разложении отмершей органики образуются органические компоненты почв, илов, осадочных пород, в том числе уголь, торф, нефть, газ. Это органическое вещество может быть надолго выведено из круговорота атомов, однако при последующем

погружении в область высоких температур и давлений может быть минерализовано и включено в круговорот. Как видно, одним из компонентов биологического круговорота атомов является вода. Все это свидетельствует о разнообразии и взаимосвязях круговоротов вещества в природе.



Рис. 3.18. Биологический круговорот атомов

Можно полагать, что аналогично тому, как макроповедение химических элементов в физических, химических, биологических и технологических процессах в значительной мере определяется их атомными и ядерными свойствами, корни макроколебательных про-

цессов лежат в волновой природе вещества. Интерферируя в ходе эволюции, сопряженные колебательные процессы могут формировать циклы различной протяженности, стимулируя или подавляя прогрессивное развитие геосистем в различные этапы. Таким образом, геохимические циклы могут иметь как внешнюю (космическую), так и внутреннюю природу.

Индикаторы условий геохимических процессов

Эта тема чрезвычайно важна. Фактических данных (полевые наблюдения, результаты экспериментов и термодинамических расчетов) накоплено уже довольно много, однако они не обобщены и не структурированы. Необходимо на основе имеющихся данных создать систему индикаторов, привязанную к факторному пространству геохимических процессов, выявить «белые пятна» и приступить к их последовательной ликвидации. При этом каждый индикатор должен быть обоснован самым тщательным образом. Можно даже предложить, чтобы каждый индикатор получал сертификат качества от специальной комиссии (по аналогии с комиссией по новым минералам). Данный вопрос заслуживает отдельной монографии, мы же ограничимся лишь перечислением некоторых типов геохимических индикаторов.

1. Фазовые переходы.
2. Парагенезисы минералов.
3. Минералы переменного состава.
4. Элементы переменной валентности.
5. Изотопные отношения.
6. И др.

Важным свойством индикатора, несомненно, является способность (или неспособность) сохранять информацию. Так, «устойчивый» индикатор может поведать о предшествующих геохимических обстановках, а «чувствительный» – охарактеризует лишь последние наложенные процессы. Представляется, что систематизация индикаторов позволит повысить надежность геохимических выводов и модельных построений. Без этого результаты экспериментальных и теоретических исследований в геохимии не могут быть привязаны к конкретному геологическому пространству.

Таким образом, мы пришли к тому, с чего начали, – к факторному пространству геохимических процессов. Если нам удастся увязать его с пространством геометрическим, можно будет более или менее обоснованно сочленять геохимические процессы, происходящие на разных гипсометрических уровнях, и выявлять специфические переходные зоны Земли.

ГЛАВА 4

ГЕОХИМИЯ СИСТЕМ

Системный подход

Система в буквальном переводе с греческого означает «целое, составленное из частей». Термин *система* можно трактовать как «порядок, обусловленный планомерным, правильным расположением частей в определенной связи» (Словарь иностранных слов, 1955). В естественных науках под системой понимается определенная совокупность природных компонентов, которая благодаря наличию согласованного комплекса прямых и обратных связей обладает свойством целостности. Специфика системы, или, иначе говоря, ее отличие от других систем, обусловлено, во-первых, качественным и количественным составом частей, а во-вторых, типом порядка.

Системный подход в естествознании берет свое начало с учения древнегреческих философов. Так, Аристотель (384–322 г. до н. э.) рассматривал мир как единую динамичную систему, состоящую из четырех «стихий»: земли, воды, воздуха (т. е. твердого, жидкого и газообразного вещества) и огня (энергии). Добавим сюда еще время и расстояние и получим основные параметры материального мира, которыми мы оперируем и сегодня при описании статических и динамических систем. Представление об атомном строении материи также возникло в Древней Греции примерно 2500 лет тому назад.

Использование системного подхода в геохимии (как и вообще в геологии) является методологическим приемом, направленным на познание целого (например, планеты Земля) путем исследования его частей или наоборот. «Как наверху, так и внизу, как внизу, так и наверху», – утверждали наши далекие предшественники. Подобные исследования основаны на *законе иерархического подобия*. При этом не следует забывать об эмерджентности (от англ. *emergence*) – спо-

способности крупной системы приобретать свойства, отсутствующие у составляющих ее более мелких систем.

Переход с одного уровня на другой сопровождается изменением количества вещества, энергии и информации. Исследование этих трех характеристик для органических и неорганических систем суть реализация термодинамического подхода в системном анализе. Только с помощью термодинамических функций можно получить «сквозные» количественные характеристики взаимодействия биологических и косных систем. А поскольку только «сквозные» функции позволяют описывать динамику сложных биокосных систем, мы опять приходим к выводу о преимуществе термодинамического подхода в геохимии.

Большое разнообразие геосистем и неоднозначность этого понятия с точки зрения геохимии требуют разработки их естественнонаучной классификации, как основы их единства и разнообразия. Попробуем рассмотреть некоторые возможные принципы такой классификации.

Каждая геохимическая система имеет свое факторное пространство (свои пределы толерантности) или, если применить упрощенную аналогию, свое поле на фазовой диаграмме. Отсюда один из принципов классификации – *физико-химический*.

Одним из важнейших принципов является *геохимическая роль живого вещества*, открытая В. И. Вернадским. По этому принципу все геосистемы можно разделить на две крупные группы: косные (неживые, термин введен В. И. Вернадским) и биокосные. В чем принципиальная разница между этими группами систем? Прежде всего, резкое отличие живого вещества от косного. Живое вещество обладает инстинктом самосохранения. С этим связана способность организмов приспосабливаться к меняющимся условиям среды и, что для геохимии еще важнее, подстраивать условия среды под свои потребности. Именно последнее, видимо, обуславливает направленность эволюции биосферы и, в частности, формирование той системы круговоротов вещества (и энергии) в Земле, которая обеспечивает соответствующие условия жизни отдаленным потомкам ныне живущего поколения различных организмов. С точки зрения геохимии это означает долговременную и, можно сказать, целенаправленную миграцию биологически важных химических элементов. В биокосных системах живое вещество играет центральную роль. Это гени-

альное заключение В. И. Вернадского является одним из ключевых в современной теоретической геохимии. Важнейшее свойство живого вещества – способность не увеличивать энтропию в течение жизни.

Отличие биокосной системы от косной состоит в более высокой скорости обменных процессов. С этим, видимо, в числе прочего, связана центральная роль живого вещества в биокосных системах: своей активностью они подавляют косную материю. Однако и в разных косных системах скорости процессов могут существенно отличаться (например, контактовый метаморфизм и гидротермальное рудообразование). Поэтому еще одним принципом классификации геохимических систем может быть *кинетический*.

Важным принципом классификации геосистем является *термодинамический*. По этому принципу системы можно разделить на две группы: 1) системы, к которым в той или иной мере применимы законы равновесной термодинамики, – это системы абиотические (косные), однако, видимо, не все; 2) и системы, содержащие живое вещество, и, возможно, некоторые косные, которые могут существовать только при условии обмена веществом и энергией с окружающим пространством и, следовательно, подчиняются законам неравновесной термодинамики.

Согласно современным представлениям, устойчивость геосистем зависит от их иерархического уровня, который определяет их сложность и разнообразие, или, иначе говоря, количество энергии, содержащейся в системе в виде информации. Необходимо отметить, что информация включена в список термодинамических характеристик как антипод (по смыслу, но не по величине) энтропии. Из сказанного вытекает возможность использования еще одного принципа классификации геосистем – *информационного*.

С этим принципом связано другое свойство геосистем – способность или неспособность к саморазвитию при наличии «базовой реакции» – потока энергии. Это означает, что система способна: а) самосовершенствоваться; б) противостоять негативному воздействию внешних факторов за счет внутренних резервов. Отсюда еще один принцип классификации – *синергетический*.

Все вышесказанное позволяет предложить вариант каркаса (основы) классификации геосистем (рис.4.1).

Первый уровень на приведенной схеме (эндогенные – экзогенные системы) в особом комментарии не нуждается. Предполагается, что все системы, содержащие живое вещество, относятся к экзогенным.

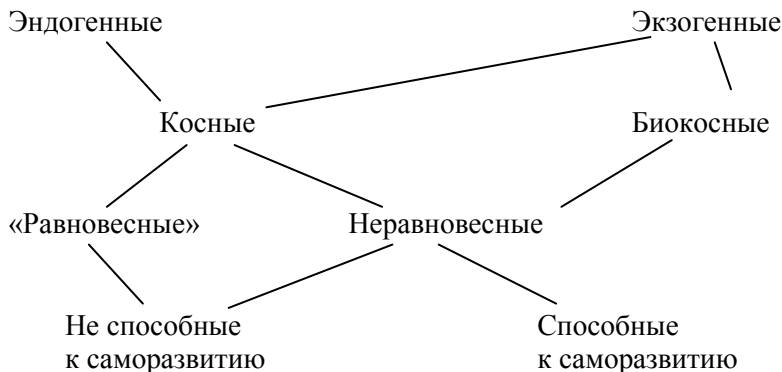


Рис. 4.1. Каркас классификации геосистем

Косные системы могут быть как «равновесными», так и неравновесными. Термин «равновесные» здесь используется условно. Очевидно, что ни одна из геосистем не может быть отнесена к равновесной в термодинамическом смысле. Имеется в виду стремление этих систем к равновесию и возможность его достижения в случае изоляции от окружающего пространства. Биокосные системы могут быть только неравновесными, поскольку не способны существовать без притока энергии.

Способность или неспособность к саморазвитию (синергетический принцип) определяется сложностью (разнообразием) системы, объемом ее информации, а также устойчивостью сформировавшейся структуры прямых и обратных связей. Так, ландшафт (по А. Г. Исаченко) является саморазвивающейся системой, а его компоненты – урочище и фация – нет.

Теперь несколько слов следует сказать о классификациях вообще. Грамотно построенная классификация должна отражать внутреннюю сущность рассматриваемого объекта, т. е. вскрывать законы (или закономерности), им управляющие. Следовательно, отнесение какого-либо компонента системы к тому или иному таксону должно основываться на объективных данных, а не на субъективных пред-

ставлениях. Поэтому классификация должна базироваться на параметрах либо меняющихся дискретно, либо при плавном количественном изменении приводящих к качественным изменениям в системе. Опять же обратимся к термодинамической аналогии. Переход из одной области фазовой диаграммы в другую, вызывающий качественное изменение фазового состава, обусловлен плавным изменением одного или нескольких параметров. Очевидно, что предложенные принципы классификации геохимических систем (физико-химический, информационный, кинетический) базируются именно на перманентных параметрах. Следовательно, для построения такой классификации необходимо выявлять границы перехода количества в качество. Начало такой геохимической парадигмы уже положено: многие геологи сегодня рассматривают границы Конрада, Мохоровичича и др. не столько как вещественные, сколько как фазовые. Только такой подход может объяснить приуроченность этих границ к определенной глубине, на которой плавное изменение температуры и давления приводит к скачкообразным – фазовым переходам в веществе Земли. Сказанное еще больше повышает значение фазового анализа для геохимических построений.

В термодинамике система характеризуется набором независимых компонентов в некотором поле интенсивных параметров. Из вышеприведенных определений системы следует, что должна быть охарактеризована ее материальная часть, или, иначе говоря, вещественный состав. Причем в качестве независимых компонентов не обязательно должны выступать химические элементы. Это могут быть любые, в данных условиях не разрушающиеся (неделимые) компоненты, сочетания которых могут обеспечить все возможные состояния системы. Например, система, включающая обычную жидкую воду и двух ее фазовых «родственников» – лед и пар, считается однокомпонентной на том основании, что все три фазы имеют одинаковый состав.

Компоненты природных систем вообще и геохимических в частности также можно расположить в иерархической последовательности, причем каждый уровень «закреплен» за своим разделом науки. Квантовая химия занимается ядерными взаимодействиями, ее уровень – нуклоны. Молекулярная химия имеет дело с атомами и ее катехизис – Периодический закон элементов Д. И. Менделеева, определяющий систему связей между элементами. Межмолекулярными

взаимодействиями (электростатическими, водородными связями, ван-дер-ваальсовыми силами и т. д.) и организованными полимолекулярными системами занимается супрамолекулярная химия – молодая развивающаяся область знаний, родоначальником которой является лауреат Нобелевской премии Жан Мари Лен (1998).

Супрамолекулярная химия – междисциплинарная наука, включающая физические, химические и биологические аспекты сложных химических систем, охваченных сетью межмолекулярных связей. Она изучает «поведение молекулярных индивидуумов и популяций: социальную и «классовую» структуру организованного сообщества индивидуумов, его устойчивость и хрупкость, стремление индивидуумов к объединению и обособлению, их избирательность, «эффективное сродство», способность узнавать друг друга, их динамику, напряжения, движения и переориентацию, их взаимодействия, взаимовлияние и взаимные превращения, а также подвижность или жесткость границ между объединениями и кастами» (Лен, 1998, с. 18). Ж. М. Лен называет супрамолекулярные ансамбли фазами и включает в их число пленки.

В геохимии супрамолекулярный уровень организации вещества пока в явном виде не выделялся, хотя исследования таких систем проводились. К геохимическим объектам супрамолекулярной химии следует, видимо, отнести компоненты дисперсных систем – водные и биологические пленки, характеризующиеся специфическим набором взаимодействий. В качестве другого примера можно назвать поведение и геохимическую роль в эндогенных системах и процессах фуллеренов – сравнительно недавно открытой формы углерода с уникальными физико-химическими свойствами. В частности, установлена роль фуллеренов в переносе редких элементов в высокотемпературных восстановительных средах в виде газообразных комплексов – металлфуллеренов (Винокуров и др., 1997).

Компонентами супрамолекулярных ассоциатов называют рецептор (ρ) и субстрат (σ), где субстрат – меньший по размеру компонент, вступающий в связь. Избирательное связывание определенного субстрата с рецептором происходит в результате процесса молекулярного распознавания (некоторого подобия генетического считывания). Рецептор может выступать в качестве супрамолекулярного реагента или катализатора, влияя на химические превращения в связанном с ним субстрате, а также способствовать транспорту

субстрата. В связи с этим Ж. М. Лен в качестве основных функций супрамолекулярных объектов выделяет *молекулярное распознавание, превращение и транспорт*.

Молекулярное распознавание – это, по существу, считывание (на супрамолекулярном уровне) информации, которая хранится на молекулярном уровне. Естественно, этот процесс связан с обменом энергией. На этом основании супрамолекулярная химия рассматривается как химическая информатика. Можно видеть, что в области супрамолекулярных взаимодействий неорганические системы приобретают некоторые черты живых систем. Оптимизация процесса молекулярного распознавания определяется достижением консенсуса (употребим это модное нынче слово) между информацией, которую несет рецептор, и информацией, которую способен воспринять субстрат. Это требует достижения как геометрического, так и энергетического соответствия, названного Ж. М. Леном *принципом двойной комплементарности*.

Теория молекулярного распознавания селективного связывания является ключом к пониманию процессов избирательной сорбции и, возможно, ионного обмена. Это может иметь большое практическое значение, например, для создания селективных флотореагентов, разработки сорбционных фильтров и т. д. Разумеется, мы здесь рассматриваем (и то кратко) только возможности приложения положений супрамолекулярной химии к решению геохимических задач и не касаемся ее теории и перспектив в области органической химии, которым, главным образом, посвящены работы Ж. М. Лена и его коллег.

Процессы превращения в супрамолекулярных ансамблях находят свое приложение в разработке высокоэффективных и селективных реагентов и катализаторов. Эти вопросы подробно рассмотрены Ж. М. Леном (1998).

Третья функция супрамолекулярных объектов – транспорт, несомненно, влияет на поведение некоторых геохимических и биогеохимических систем. Это может относиться к адсорбированным водным пленкам, природным мембранам, геохимическим барьерам, биопленкам, имеющим малые или сравнительно малые размеры и находящимся в области градиента некоторого параметра: химического потенциала, окислительно-восстановительного потенциала, кислотности – щелочности, осмотического давления и т. д. При окисли-

тельно-восстановительном градиенте может осуществляться электронсопряженный перенос, при pH-градиенте – протонсопряженный. Переход через мембрану различных частиц и их сортировка осуществляются при посредстве трансмембранных каналов: катионных, электронных, анионных.

Движение по иерархической лестнице от ядра к атому, молекуле и супрамолекулярному ансамблю сопровождается усложнением системы, снижением энергии взаимодействия, а также появлением на каждом этапе нового качества. На каждом из этих этапов существуют свои механизмы передачи информации, благодаря которым формируются прямые и обратные связи, обуславливающие единство сложных систем. Естественно, возникает вопрос о механизмах передачи информации на более высокий иерархический уровень геохимических систем. Исследование этого вопроса, по-видимому, было бы полезно, например, для понимания закономерностей эволюции почв, как гетерогенных систем, состоящих из минеральных частиц, живых организмов и супрамолекулярных ансамблей.

При образовании более сложной системы информационные потоки от ее составных частей смешиваются, формируя новые структуры и новое качество. Процесс передачи информации энергозатратный, следовательно, при самопроизвольном его протекании (без привноса энергии) энтропия должна увеличиваться, а свободная энергия системы уменьшаться. При этом часть информационной и тепловой энергии компонентов должна перейти в энергию связи.

Процессы распознавания, преобразования и транспорта должны зависеть от внешних условий и, следовательно, реагировать на их изменение. Это значит, что подобные системы способны к самодифференциации и адаптации в ответ на внешние воздействия, т. е. к эволюции. Таким образом, неорганические системы, так же как биотические, обладают способностью к эволюционному развитию.

На каждой ступени иерархической лестницы системы имеют свой набор компонентов: для ядра это нуклоны, для атома – ядра, для молекулы – атомы, для супрамолекулярного ансамбля – молекулы. Соответственно уменьшаются силы связи между компонентами: в ядре они огромны, в атоме весьма велики, в молекуле велики, в супрамолекулярном ансамбле существенно слабее, а в системах более высокого иерархического уровня, видимо, совсем слабые. Это фундаментальный принцип теории систем, и он должен «работать» не только

в естествознании, но и в социологии: семья – ячейка государства – прочные связи, государство – система высокого иерархического уровня, в которой слабые связи допускают возможность распада, а между ними – ряд промежуточных системных уровней.

В термодинамике системы делятся на открытые, изолированные и закрытые в зависимости от того, имеются или нет ограничения на обмен с окружающим пространством веществом и энергией. Эти ограничения определяют направленность закономерных изменений в системе – приближение к равновесию или удаление от него. В зависимости от термодинамического сценария развития системы ее внутренняя энергия либо уменьшается в соответствии со вторым началом термодинамики, либо возрастает за счет притока энергии извне. Во втором случае принято говорить об эволюционном (анти-энтропийном) развитии системы. Это уже область интересов синергетики.

С точки зрения триединого геохимического подхода система – это некоторое геологическое пространство, где могут протекать разные геохимические процессы и где поведение различных химических элементов имеет определенные, свойственные именно данной системе, особенности.

Очевидно, что Земля в целом и биосфера как ее часть имеют способность к саморазвитию. Как та, так и другая обладает большим разнообразием состава и структуры, что обеспечивает им возможность саморазвития, как открытым системам, получающим энергию извне. Высокий внутренний «структурный потенциал» этих систем обеспечивает им высокую устойчивость. Земная кора, атмосфера, кора выветривания, ландшафт и другие геосистемы обладают значительно меньшей способностью к саморазвитию и меньшей устойчивостью. Однако и в них имеются определенные функциональные комплексы прямых и обратных связей, отличающие их от других систем Земли. Очевидно, что для природных систем далеко не всегда можно говорить о фиксированном составе (как это делается в классической термодинамике). Например, если мы рассматриваем в качестве системы планету Земля в целом, то ее состав по большинству химических элементов практически не изменяется в течение длительного времени. Можно, по-видимому, говорить об относительном постоянстве (в некотором диапазоне) состава биосферы, установившемся в результате ее длительной эволюции.

Что же касается основных оболочек Земли: ядра, мантии и земной коры, то их вещественный состав является производным от условий, в них существующих. Дифференциация вещества Земли происходила в гравитационном поле в зависимости от изменения интенсивных термодинамических параметров и соответствующего изменения подвижности химических элементов. Иначе говоря, структура распределения вещества Земли связана со структурой распределения значений термодинамических параметров, которая в свою очередь определяется сочетанием внутренних (земных) и внешних (космических) факторов. Кристаллизационная дифференциация, несомненно, имела место в истории Земли, и ее последствия выражаются не только в разделении первичных пород – перидотитов на гранитоиды и базальтоиды, но и в дифференциации литофильных и сидерофильных химических элементов.

Чем же вызвано существование в Земле резких границ изменения скоростей распространения сейсмических волн – основного признака границ между геосферами: изменением вещественного состава или фазовыми переходами?

Выбор между этими двумя причинами имеет принципиальное значение. Если границы обусловлены изменением химического состава, то они не должны быть приурочены к определенной глубине и не должны быть непрерывными, поскольку трудно себе представить процесс дифференциации вещества Земли, который равномерно охватит весь земной шар (геоид). Напротив, граница, обусловленная сменой фазового состава, *обязана* быть непрерывной, поскольку в недрах Земли на определенных глубинах можно выделить несколько сплошных границ, на которых изменение давления, температуры, а возможно, и некоторых других физико-химических параметров приведет к смене одного фазового состояния на другое. Например, повышение давления приведет как к переходу части минералов в их более плотные полиморфные модификации, так и к схлопыванию пор и, как следствие, к уменьшению их влагосодержания. Повышение температуры может на определенной глубине (разной для пород разного состава) вызвать появление расплавных пленок по границам зерен, что, естественно, изменит реологические свойства пород, а значит, и скорость прохождения в них сейсмических волн. Этот второй вариант в последние годы завоевывает все больше и больше сторонников.

Выявление пространственных границ фазовых областей – важнейшая задача геохимии систем. При этом следует отдавать себе отчет в условности подобных термодинамических представлений. Совершенно очевидно, что ни Земля в целом, ни отдельные ее части не могут рассматриваться как системы закрытые и, следовательно, к ним не применимы (во всяком случае без соответствующих оговорок) законы классической термодинамики. Некоторое, видимо весьма незначительное, число геосистем может рассматриваться как псевдозакрытые. К их анализу, учитывая крайне низкую скорость некоторых геологических процессов, можно привлекать аппарат равновесной термодинамики.

Для систематизации геохимических систем в трехмерном пространстве Земли можно попытаться «привязать» значения интенсивных параметров к пространственным координатам. Кроме того, как было сказано, вещественный состав различных зон Земли (не только фазовый, но и элементный) в определенной мере зависит от целого ряда факторов (температуры, давления и т. д.) и, следовательно, не может рассматриваться в качестве полностью независимой координаты диаграммы состояния. Это сокращает число степеней свободы системы «Земля» и в некоторой степени облегчает моделирование геосистем.

Существует еще одна серьезная проблема – о составе, строении и состоянии глубинных зон Земли мы располагаем крайне малым объемом достоверной информации, основанной на прямых наблюдениях. Основная масса наших представлений о внутренних зонах Земли является гипотезами, базирующимися на тех или иных косвенных доказательствах. Дадим краткий обзор этих представлений.

Большое сходство по химическому составу каменных метеоритов и ряда земных горных пород позволило геологам высказать предположение, что соотношение основных химических элементов в Земле близко к таковому в метеоритах. На этом основании с учетом среднего состава земной коры и зонального строения Земли рассчитан средний гипотетический состав Земли (%): железо – 41,67, кислород – 27,27; кремний – 12,23; магний – 10,68; никель – 3,14; сера – 1,41; кальций – 1,06; алюминий – 1,02; калий – 0,74 (Перельман, 1989). Подсчеты А. Е. Ферсмана дали почти ту же последовательность, но несколько другие цифры: Fe – 37,04; O – 28,56; Si – 14,47;

Mg – 11,03; Ni – 2,96; S – 1,44; Ca – 1,38; Al – 1,22; Na – 0,52; Mn – 0,18; K – 0,15.

Однако в более поздних публикациях приведены существенно иные цифры, также рассчитанные из «метеоритной гипотезы» (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Состав и масса Земли и ее оболочек (Добрецов и др., 2001)

Элемент	Земля в целом по (Allegre et al., 1995)	Ядро	Нижняя мантия	Верхняя мантия	Кора
O	32,44	1,33			
Si	18,22	2,39	10,53	3,89	0,106
Al	1,5		1,06	0,345	0,03
Mg	15,37		11,08	4,24	0,01
Fe	28,18	25,8	2,86	1,06	0,03
Ni	1,71	1,63	0,1	0,04	
S	0,75	0,75	0,049	0,020	0,0003
Масса, %	100	32,5	48,9	18,2	0,41
Масса, кг·10 ²⁴	6,057	1,967	2,96	1,105	0,0245

Здесь, как можно видеть, последовательность другая: кислород – железо – кремний – магний – никель – алюминий и т. д. Ядро Земли, по новым данным, железо – кремний – никелевое, а в примитивной (первичной) мантии последовательность (в порядке убывания) главных элементов такая: кислород – магний – кремний – железо – кальций – алюминий.

Использование «метеоритной гипотезы» для расчета среднего состава планеты для Земли имеет не больше оснований, чем для Марса или Венеры. Н. Л. Добрецов с соавторами (2001), ссылаясь на (Ботт, 1974; Галимов, 1995), приводят следующие данные о планетах земной группы (табл. 4.2).

Из табл. 4.2 с очевидностью следует, что дифференциация вещества происходила уже на стадии планетообразования. Причем если для Земли поменять местами железо и кислород, как это следует из

табл. 4.1, то по мере удаления от Солнца видна тенденция уменьшения содержания железа и увеличения – кислорода.

Таблица 4.2

Планеты земной группы

Планета	Среднее расстояние от Солнца, млн км	Масса относительно Земли	Доля массы ядра планеты, %	Процент Fe (+Ni) в ядре	Главные элементы в целом (в порядке убывания)
Меркурий	57,91	0,054	91	68	Fe, Ni
Венера	108,21	0,915	35	35	Fe, O, Si, Mg, Al
Земля	149,60	1,0	32,5	26,79	Fe, O, Si, Mg, Al
Марс	227,94	0,107	≈15	28	O, Si, Mg, Fe

Геохимики давно уже заметили, что распространенность химических элементов в Земле зависит от их атомного номера (рис. 4.3). Однако как можно видеть, наряду с отчетливой тенденцией уменьшения распространенности элемента при увеличении атомного номера имеют место многочисленные отклонения от гладкой линии. Относительно более распространенными оказываются элементы с четным количеством протонов и нейтронов. Это связано с существенно большей устойчивостью их ядер. В космосе самыми распространенными элементами являются водород и гелий.

Изменение валового химического состава Земли за время ее существования, по-видимому, было весьма незначительным и обусловлено следующими причинами. Во-первых, обменом веществом с окружающим пространством (метеориты, космическая пыль – поступление; диссипация легких элементов в космическое пространство – убыль). Во-вторых, радиоактивным распадом, в результате которого содержание естественных радионуклидов уменьшается, а содержание продуктов их распада увеличивается. Все остальные процессы химической эволюции Земли приводят лишь к перераспределению химических элементов.

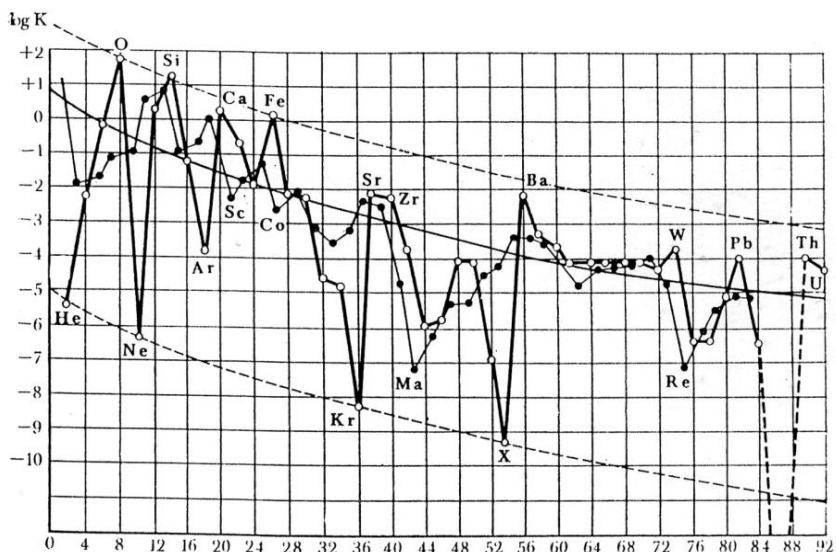


Рис. 4.3. Распространённость химических элементов в зависимости от атомного номера (по А. Е. Ферсману): K – распространённость относительно углерода; $K_C = 1$; $\lg K_C = 0$; сплошная линия – усреднённая зависимость $\lg K$ от атомного номера, пунктирные линии – диапазон колебаний $\lg K$

В результате дифференциации вещества Земли за примерно 4,5 млрд лет она разделилась на три крупные составные части: ядро радиусом примерно 3100 км, мантию толщиной около 2900 км и сравнительно тонкую земную кору, мощности которой под континентами и под океанами существенно отличаются. Состав земной коры установлен с большей достоверностью: O – 47,0 %; Si – 29,5; Al – 8,05; Fe – 4,65; Ca – 2,96; Na – 2,50; K – 2,50; Mg – 1,87; H – 0,15; Ti – 0,45; C – 0,02; Cl – 0,02; P – 0; эти элементы дают в сумме 99,67 % (Сауков, 1975).

В ядре выделяется внешний слой, который согласно данным сейсмического зондирования является жидким. Мантия современными геологами разделяется на нижнюю, среднюю и верхнюю, не столько по составу, сколько по свойствам (рис. 4.4). Земная кора по данным сейсмического зондирования также имеет слоистое строение.

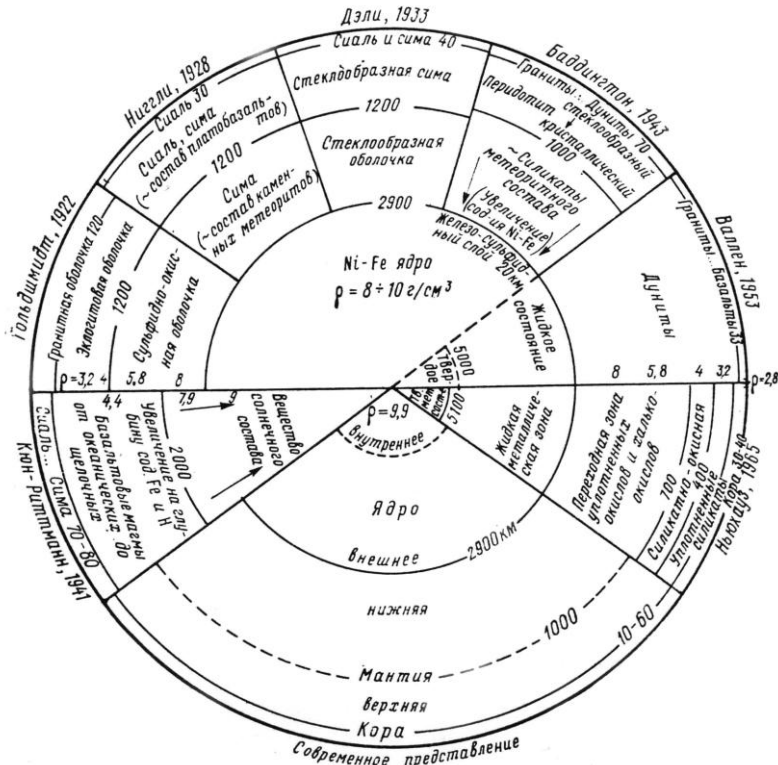


Рис. 4.4. Концентрическое строение Земли, по данным разных авторов

Приближенная оценка распространенности (%) породообразующих минералов в гранитной оболочке литосферы (Беус, Грабовская, Тихонова, 1976): кварц (22,9), полевой шпат (54,2), слюды (5,5), амфибол (9,8), пироксен (3,5), магнетит, карбонаты и др. (4,1).

Недостаток достоверной информации о глубинах Земли и, как следствие, шаткость наших представлений о ней специально рассмотрены в двухтомной монографии (Земля, 1974), являющейся обобщением геологических знаний, накопленных научным сообществом к концу XX в. Не являясь специалистом в области физики Земли, автор не вправе дискутировать по этому поводу. В наших дальнейших построениях мы будем придерживаться представлений

авторитетных ученых, обобщенных в монографии Н. Л. Добрецова с соавт. (2001).

Таким образом, имеет место направленная эволюция Земли как геохимической системы, приводящая к увеличению ее разнообразия, т. е. к уменьшению энтропии. Эволюционные преобразования Земли требуют постоянной или регулярной подпитки энергией извне. Такими внешними источниками энергии являются солнечная и гравитационная, причем если поступление солнечной энергии является более или менее равномерным, то поступление гравитационной существенно зависит от взаимного расположения небесных тел. Последнее положение подтверждается корреляцией периода глобальных геохимических циклов с галактическим годом – периодом обращения Солнца вокруг центра галактики.

Функционирование Земли как геохимической системы обеспечивается потоками энергии и круговоротами вещества. Комплекс круговоротов вещества в Земле, обусловленный всем многообразием геологических процессов, обеспечивает непрерывно-прерывистый поток вещества через различные оболочки Земли. Внутреннее тепло Земли в сочетании с космической энергией (в первую очередь энергией Солнца) обеспечивают потоки энергии через геосистемы.

При таком подходе и кора выветривания может рассматриваться как система с малоизменяющимися во времени давлением, температурой, окислительным потенциалом, но с переменным вещественным составом. Кристаллические алюмосиликатные породы, попадая в эту систему, разрушаются с образованием глинистых минералов и выносом части химических элементов.

Установленные закономерности поведения геохимических систем в истории Земли, такие как ускорение процессов рудообразования во времени, прогрессивный рост многообразия генетических типов месторождений, усложнение строения и увеличение специализации месторождений, привели ряд исследователей к выводу о том, что некоторые геологические процессы могут быть отнесены к явлениям эволюционным, направленным на реализацию маловероятных результатов. Такие процессы протекают с уменьшением энтропии и, следовательно, эволюция геологическая (как и биологическая) является антиэнтропийной. Эволюционные изменения в системах обеспечиваются поступлением извне вещества или энергии. Процесс прохождения энергии и (или) вещества через геохимиче-

скую систему называют базисной реакцией (Булкин, 1972). Эволюционные преобразования, сопровождающиеся уменьшением энтропии, принято называть последовательно прогрессивными.

Г. А. Булкин (1972) сформулировал следующие законы саморазвития эволюционирующих систем.

Статистический. При достаточно длительном течении базисной реакции вероятность цепи последовательно прогрессивных изменений становится выше вероятности цепи последовательно регрессивных изменений.

Кинетический. Наибольшей скоростью обладают наиболее прогрессивные пути развития геохимических систем, фрагменты, развивающиеся по более прогрессивному пути, обеспечивают большую интенсивность действия базисной реакции.

Энергетический. Эволюция геохимических систем не может происходить без совершения в них полезной работы. В длинных путях преобразований происходит уменьшение бесполезно рассеиваемой энергии и увеличение доли энергии, затрачиваемой на полезную работу. Следствие из энергетического закона – неизбежное уменьшение энтропии системы при увеличении числа стадий в ходе эволюции.

Информационный – принцип максимального роста эволюционной информации. Каждое эволюционное изменение свойств элементарных участков запечатлевается в определенных изменениях природы элементарных фрагментов, которые накапливаются в ходе эволюции.

Основной закон саморазвития систем. Наибольшей вероятностью и скоростью при наличии базисной реакции обладают процессы развития геохимических систем, приводящие к максимальному снижению их энтропии.

Эволюционирующие геохимические системы характеризуются:

- наличием энергетической базы развития;
- способностью к саморазвитию и усложнению за счет вещества и энергии базисной реакции;
- единством развивающегося объекта;
- стремлением к стационарному существованию при сохранении определенного комплекса условий;
- необратимым разрушением при нарушении условий существования.

Сказанное позволяет полагать, что и в косных геолого-геохимических системах присутствуют многие свойства и функции живого вещества. На этом основании Г. А. Булкин приходит к выводу, что «...естественная прогрессивная эволюция геохимических систем в экзотермических условиях потери Землей тепловой энергии с неизбежностью привела к появлению жизни как закономерного этапа геологического развития Земли» (1972, с. 167). Можно усомниться в обоснованности здесь термина «неизбежность», но следует допустить вероятность такого сценария.

Приведенные положения статистической геохимии могут быть использованы при разработке модели геохимического цикла, под которым в данном случае понимается круговорот химических элементов между земной поверхностью, океаном, осадочными и кристаллическими породами – с учетом обмена веществом и энергией с нижней мантией. Подобный геохимический цикл для углерода (по Ю. И. Пиковскому) представлен в книге А. И. Перельмана и Н. С. Касимова (1999).

Из всего многообразия представлений об эволюции Земли для нашего дальнейшего рассмотрения важно, что эта эволюция носит циклично-поступательный характер и направлена в сторону дифференциации вещества Земли, т. е. увеличения сложности и разнообразия. Земля как термодинамически открытая система постоянно обменивается с окружающим пространством веществом и энергией, что и определяет эволюционный характер ее развития.

Эндогенные системы

Термин «эндогенный» используется в геологической литературе применительно к системам, находящимся в глубине Земли. Мерзловеды используют этот термин по отношению к нижним горизонтам криолитозоны, в которых температура практически не меняется в течение года. Хотя, как уже говорилось, достижение термодинамического равновесия в геосистемах в принципе невозможно, петрологи, минералоги, геохимики используют аппарат равновесной термодинамики при исследовании и описании магматических, метаморфических и гидротермальных систем. Такой подход оправдан, если принять, что стремление к равновесию в этих системах сильнее тенденции эволюционных преобразований. Учитывая широко из-

вестную цикличность эволюционного развития в природе, можно принять, что эволюционный процесс является кусочно-непрерывным, а отдельные его стадии можно условно рассматривать как стремление к равновесию. Тогда направленность преобразования геосистем в такие периоды можно оценивать с помощью равновесной термодинамики. Термодинамический подход, активно внедрявшийся в петрологию, минералогию, геохимию в XX в., весьма успешно способствовал прогрессу в этих науках.

Для описания магматических систем физико-химический анализ применяется уже давно. Большинство исследователей считает, что кристаллизация магматических расплавов в основном определяется законами равновесной термодинамики, что обосновывает легитимность созданных экспериментальных и теоретических моделей. Однако следует подчеркнуть, что начальные условия такого моделирования должны задаваться с учетом реальной геологической обстановки, т. е. базироваться на результатах полевых наблюдений.

Гидротермальная система включает три зоны: мобилизации вещества – перевода его в растворенное состояние, транспорта и кристаллизации. Эта система характеризуется определенным составом, морфологией, структурой, распределением интенсивных параметров и временем «жизни». В результате разнообразных процессов, таких как мобилизация химических элементов вследствие взаимодействия вода – порода, их конвективный и диффузионный перенос в полостях и поровом пространстве, кристаллизация минеральных фаз, сорбционное соосаждение химических элементов, формируется некоторый комплекс геологических тел, как с повышенными, так и с пониженными относительно фона содержаниями химических элементов. Эволюция гидротермальной системы – процесс антиэнтропийный, а его движущей силой является энергия гидротермального раствора, которую он получил на этапе своего формирования.

Экспериментальной моделью гидротермальной системы трещинного типа является перекристаллизация минерального вещества в сосуде высокого давления – автоклаве. Конвективные потоки, формирующиеся за счет разности температур, обеспечивают перенос растворяющегося вещества в верхнюю, более холодную часть автоклава, где в соответствии с законами физической химии происходит кристаллизация минералов.

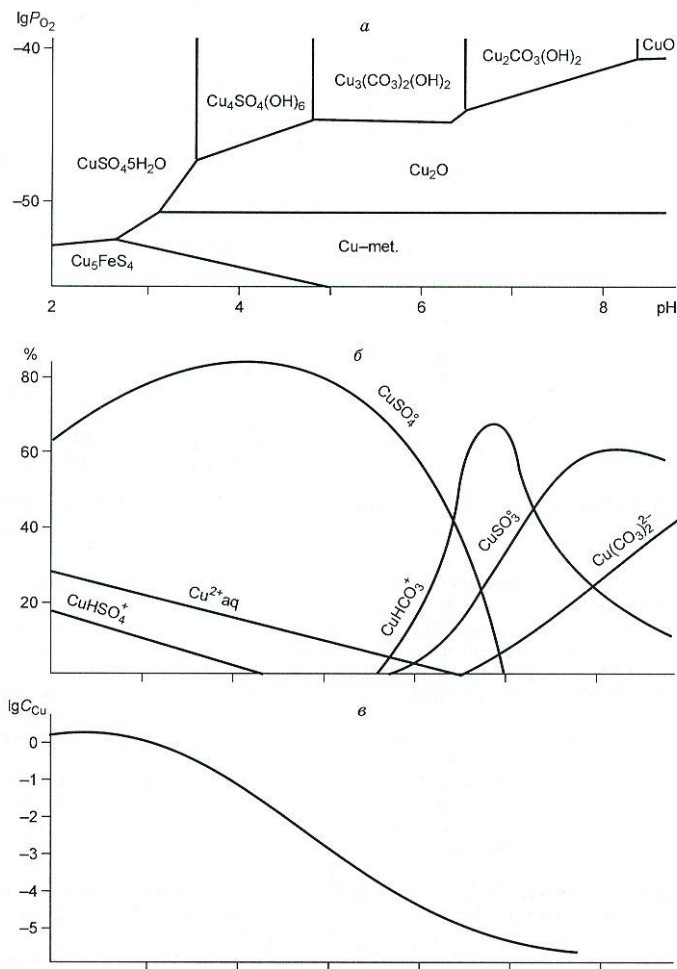


Рис. 4.5. Совмещенная диаграмма полей устойчивости минералов меди (а), форм меди в растворе (б) и общей концентрации меди в растворе (в) в зависимости от рН (расчет)

Несмотря на антиэнтропийный характер гидротермальных процессов, для их понимания и описания может быть использован аппарат равновесной термодинамики. Наиболее простым и наглядным инструментом такого описания являются диаграммы Пурбэ, рас-

смотренные в гл. 1. Сочетание диаграммы Пурбэ с диаграммой распределения растворенных форм элемента в зависимости от pH позволяет рассчитать суммарную концентрацию этого элемента в растворе (рис. 4.5).

Температурные зависимости констант устойчивости комплексных соединений химических элементов с различными лигандами позволяют прогнозировать изменение форм нахождения химических элементов в растворе при понижении температуры, а также последовательность отложения рудных минералов в гидротермальной системе.

Правомочность использования аппарата равновесной термодинамики в этом случае оправдана большими скоростями физико-химических процессов в данных условиях. Поэтому эволюция гидротермальной системы может быть разбита на серию псевдоравновесных состояний, последовательно сменяющих одна другую, что и используется в современных версиях программных комплексов для компьютерного моделирования геохимических систем (Карпов, 1981; и др.).

Литература по теоретическому моделированию гидротермальных систем и процессов весьма обширна. Ее обзор не входит в задачу данной книги, поэтому приведем лишь единичные примеры. Вопросы взаимодействия рудоносного раствора с вмещающими породами, включающими адсорбцию, ионный обмен, химические реакции, теоретически рассматриваются путем решения системы дифференциальных уравнений в частных производных (Голубев, Беус, 1968). Путем моделирования на ЭВМ установлены преобладающие компоненты химического состава водных растворов земной коры в близповерхностных условиях и в области повышенных температур (Рыженко и др., 1977).

Система «вода – порода»

Термином «вода – порода» обозначаются гетерогенные системы, включающие любые возможные в условиях литосферы формы и агрегатные состояния влаги и любые кристаллические или аморфные твердые вещества. Таким образом, этот тип систем является сквозным от эндогенных к экзогенным.

Изучению систем типа «вода – порода» уделялось и уделяется очень много внимания. Высокотемпературные системы «вода – по-

рода» исследовались Д. С. Коржинским, В. А. Жариковым, И. Д. Рябчиковым, Н. И. Хитаровым, И. Л. Ходаковским, И. К. Карповым, А. А. Годовиковым, Р. М. Гаррелсом, С. Д. Малининым, Г. Б. Наумовым, Б. Н. Рыженко, Х. Хелгесоном и многими другими. Низкотемпературной области этих систем посвящены работы М. Г. Валяшко, П. А. Удодова, С. Р. Крайнова, Е. В. Пиннекера, С. Л. Шварцева и многих других.

Всю подземную жидкую влагу можно разделить на свободные, поровые и связанные воды. Их сводные характеристики приведены в монографии (Крайнов и др., 2004). Свойства этих трех типов влаги, а соответственно и их геохимические роли существенно различаются. Это создает проблемы при моделировании процессов взаимодействия в системах «вода – порода». При физико-химическом моделировании подобных систем может использоваться как аппарат равновесной термодинамики (Гаррелс, Крайст, 1968; Helgeson, 1969; Карпов, 1981; Крайнов и др., 2004 и др.), так и динамические модели типа «задачи Стефана» (Вигдорчик, Шейнин, 1971; Letowski, Augustowska, 1980; Голубев, 1981; Игнатов, Птицын, 1985 и др.). Выбор между этими двумя вариантами моделей определяется поставленной целью. При правильной постановке задачи (определение начальных и граничных условий) математическое (физико-химическое) моделирование позволяет решать многие фундаментальные и прикладные проблемы.

Факторное пространство систем «вода – порода» чрезвычайно широко. По химическому составу оно включает практически всю таблицу Д. И. Менделеева. Температурный интервал охватывает более 700 градусов от нижнего предела существования связанной воды (примерно 140 К в каналах цеолитов) до магматических систем с летучими (до 900 К и более). Давление колеблется от атмосферного до тысяч атмосфер. В широком диапазоне варьируют и другие геохимически важные параметры: окислительный потенциал, кислотность – щелочность, которые определяются составом системы. Для связанной влаги вступает в действие еще один интенсивный параметр – поверхностное натяжение (Русанов, 1967).

Экзогенные системы

Экзогенные дисперсные системы

В гипергенных (приповерхностных) условиях многие геохимические системы характеризуются высокой диспергированностью твердой фазы. Таковыми являются глинистые породы кор выветривания, почвы, илы, донные осадки водоемов. Важнейшая особенность этих систем – большая удельная поверхность минеральных частиц, что предопределяет значительную роль в геохимических процессах поверхностных явлений.

Для частиц глинистой размерности эффективные свойства вещества при его взаимодействии с другими фазами, например, водным раствором, определяются свойствами его поверхности, а не объема.

Поверхность твердой фазы обладает избыточной энергией, которая при контакте минеральной частицы с водной фазой обеспечивает формирование на минеральной поверхности адсорбированной водной пленки. В дисперсных (пористых) породах и почвах выделяют следующие формы влаги:

- связанную воду, включающую воду кристаллической решетки и адсорбированную влагу;
- воду переходного типа, в которую входят «осмотически» поглощенная и капиллярная влага;
- свободную (гравитационную) воду.

Адсорбированная и «осмотически» поглощенная влага в сумме составляют пленочный слой толщиной до 20 нанометров. Критерием выделения этого слоя является структурная перестройка воды под действием поверхностной энергии твердых фаз и соответствующее изменение ее физико-химических свойств. Слой, непосредственно прилегающий к минеральной поверхности, называется двойным электрическим слоем. Это химически сорбированная влага, в которой ион H^+ связан с поверхностными радикалами частицы химической связью, а гидроксил-ионы притягиваются положительными зарядами образовавшихся комплексов. Толщина слоя хемосорбированной влаги – около 1 нм. Нужно отметить, что слой хемосорбированной влаги не является сплошным, поскольку он определяется плотностью некомпенсированных связей на минеральной поверхности. Эти активные центры могут быть положительными и отрицательными, однако число тех и других, как правило, неодинаково. У большинства породообразующих минералов преобладают отрицательные активные центры.

Пленочные растворы играют заметную, а часто и определяющую роль в процессах растворения минеральных фаз, тепло- и массопереноса в дисперсных системах, дезинтеграции пород и руд, химического выветривания в зоне криогенеза, изменяют прочностные и реологические характеристики пород, скорость прохождения сейсмических волн. Если в породах с малой удельной поверхностью количество структурированной влаги исчезающе мало по сравнению с массой породы, то в высокодисперсных системах ее уже нельзя не учитывать в общем балансе массы. В каолиновой глине, удельная поверхность которой составляет 20–25 м²/г, расчетное содержание пленочной влаги достигает десятков процентов от массы сухой породы, а в монтмориллонитовой глине, имеющей удельную поверхность до 500 м²/г, теоретически может превышать массу сухой породы. Рассмотрим свойства и геохимическое поведение пленочной влаги.

Адсорбционно связанная влага состоит из воды, химически связанной с активными центрами минеральной поверхности, с энергией связи 40–120 кДж/моль и воды, связанной с поверхностью твердого тела более слабыми физическими (ванн-дер-ваальсовскими) связями (энергия связи < 40 кДж/моль). Осмотически поглощенная вода образуется за счет избирательной диффузии воды в направлении поверхности частиц («поверхностный» осмос), обусловленной разницей концентраций раствора в пленке и в свободной водной фазе. Эта вода за счет осмотического давления производит расклинивающее действие, вызывающее набухание пород. Процесс поверхностного осмоса лимитируется общей влажностью системы и концентрацией раствора.

Пленочная влага по своим свойствам существенно отличается от свободной. Под влиянием поверхностной энергии минеральных частиц адсорбированная влага структурируется, что приводит к уменьшению ее химического потенциала и, как следствие, к изменению других свойств: температур кипения и замерзания, плотности и др. Изменяется также и диэлектрическая постоянная воды, а значит, и все константы, связанные с электролитической диссоциацией. Как следствие, изменяется и растворяющая способность воды.

Термодинамический статус водных пленок, адсорбированных на минеральной поверхности, все еще остается дискуссионным (см., например, Сторонкин, 1967). Наиболее обоснованы представления В. С. Урусова и его соавторов (1997) о существовании на поверхно-

сти твердых тел неавтономной фазы, роль которой в процессах взаимодействия «вода – порода» весьма высока, особенно в системах с большой степенью дисперсности (Птицын, 1998).

Из сказанного с очевидностью следует вывод, что в природе существует вода разных типов, существенно отличающихся друг от друга по свойствам. Многообразие форм влаги – одного из важнейших компонентов природной среды – обуславливает разнообразие и сложность взаимоотношений в системах «вода – порода» и «вода – органическое вещество». Поэтому H_2O не может безоговорочно рассматриваться в качестве независимого компонента, как это делается при построении диаграмм растворимости и в других случаях.

Важным выводом из сказанного является то, что *фазовые переходы H_2O не определяются привычной диаграммой* (см. рис. 1.1), *поскольку лед, жидкость и пар могут не соответствовать стехиометрии H_2O* . Следовательно, фазовые переходы H_2O могут происходить не при определенной (при фиксированном давлении) температуре, как это принято считать, а в некотором ее интервале. Этот вопрос пока еще практически не изучен, однако высказанное предположение имеет под собой реальную основу.

Криогенные системы

До начала 1960-х гг. область распространения многолетней мерзлоты считалась зоной химического покоя. Однако работами последующих лет (Иванов А. В., 1987; Общее мерзлотоведение, 1978; Основы гидрогеологии, 1982; Питулько, 1977; Тютюнов, 1965; Уошборн, 1988; Allan, Hornbook, 1970; и др.) убедительно доказано, что в криолитозоне активно протекают процессы химического выветривания, миграции и переотложения вещества.

Горные породы в мерзлом состоянии представляют собой сложную многофазную систему, которая в силу непостоянства интенсивных параметров (температуры и давления) непрерывно находится в динамике. Рассматривая структуру мерзлых горных пород (или грунтов), следует выделить минеральный скелет и влагу в различных агрегатных состояниях с растворенными в ней компонентами пород. Известны различные классификации влаги в мерзлых грунтах, которые критически рассмотрены Н. А. Цытовичем (Основы геокриологии, 1959).

Кроме обычных агрегатных состояний воды (лед, жидкая и газообразная фазы) выделяют различные формы влаги, например, по устойчивости агрегатного состояния, по прочности связи с минеральной поверхностью.

По Н. А. Цытовичу (1947), связанная вода характеризуется действием молекулярных сил в слое толщиной порядка нескольких десятков молекул. Для ориентированной (пленочной) воды главными движущими силами являются осмотические, а для свободной – капиллярные и гравитационные, что и определяет возможность и интенсивность миграции влаги в жидком состоянии. Другой формой миграции влаги в мерзлых толщах является парообразная форма, в частности, по мнению А. А. Ананяна, связанная вода (по его терминологии «прочно связанная») может передвигаться только при переходе в пар.

Активная химическая жизнь криолитозоны обеспечивается наличием в ней жидкой водной фазы, которая может существовать в виде либо концентрированного раствора, либо водной пленки, адсорбированной на минеральной поверхности.

Биосфера

Термин *биосфера* предложен австрийским геологом Э. Зюссом в 1875 г. Планетарная роль биосферы и ее геохимические функции наиболее полно раскрыты в работах В. И. Вернадского. Биосферой называется вся совокупность форм существования жизни и область ее существования. Биосфера включает верхнюю часть литосферы, гидросферу и атмосферу (главным образом ее нижнюю часть – тропосферу). Г. А. Заварзин предложил отойти от привычной трактовки биосферы «как области, где *встречаются* организмы, и ограничиться пониманием ее, как области, где жизнь функционирует и оказывает влияние на среду своего обитания» (Заварзин, 2011, с. 4). В. И. Вернадский вслед за С. Н. Виноградским рассмотрел жизнь на Земле во всей ее совокупности, как единую систему, все части которой взаимосвязаны и взаимозависимы, и впервые показал роль биоты как глобального геохимического фактора. Биосфера – это геосистема, ядром которой является живое вещество.

Живое вещество распределено в биосфере неравномерно. «Сгущение» жизни в океане имеет место в прибрежных и рифтовых зонах, на суше – в пойменных, озерных и тропических.

Биосфера не имеет четких пространственных границ. Можно сказать, что она распространяется примерно на 2–3 км вглубь Земли и примерно на 20–25 км над ее поверхностью. Биосфера является единой термодинамически открытой саморазвивающейся системой, включающей в качестве составных частей биокосные и биологические системы. Среди них особо следует выделить такие биокосные системы, как океан и почвы.

Океан как система благодаря своей мобильности выполняет роль своеобразного буфера в различных геохимических циклах. Океан занимает более 70 % поверхности Земли. Динамическое равновесие океана с атмосферой в соответствии с константами Генри регулирует содержание в атмосфере таких важнейших компонентов, как кислород и углекислый газ. Океан – колыбель жизни, в нем она зародилась и из него вышла на сушу после того, как океаническая растительность продуцировала в атмосфере достаточное количество кислорода для формирования озонового слоя, защищающего живые организмы от губительного ультрафиолета. Океан играет важнейшую роль в круговороте углерода.

Альтернативные представления о происхождении и эволюции биосферы развивал академик Г. А. Заварзин (2011). По его мнению, за формирование протобиосферы ответственны цианобактерии, которые являются активными продуцентами кислорода. В этом случае смена восстановительной обстановки в атмосфере на окислительную могла произойти вследствие фотосинтеза в относительно неглубоких водоемах суши, поскольку многие микроорганизмы устойчивы в экстремальных условиях, в том числе и в жестком ультрафиолете. Однако кроме фотосинтетиков (цианобактерий), в формировании прокариотной биосферы большую роль сыграли хемосинтетики – бактерии, способные к самостоятельному существованию в абиогенной среде.

Мировой океан содержит около 1 млрд 372 млн км³ воды (Барбанов, 1994), литосфера, в основном в виде поровой влаги, – 600 млн, материковый лед – до 3 млн, а водоемы суши – около 1 млн. Каждый кубический километр морской воды содержит около 35 млн т растворенных веществ (в том числе около 4 т золота).

Солевой баланс океана регулируется, главным образом, сносом осадков с материков, вулканической деятельностью активных участ-

ков морского дна, растворимостью солей в воде, обменом веществ с атмосферой и осадками дна, а также процессами жизнедеятельности.

В результате фотосинтеза в океане ежегодно образуется около 100 млрд т биомассы планктона. Зона фотосинтеза в тропических широтах распространяется на глубину до 200 м, а в приполярных областях – до 15–20 м. По данным В. Г. Богорова, биомасса всех растительных организмов океана составляет $1,7 \cdot 10^9$ т, а животных – $32,5 \cdot 10^9$ т. Океанические водоросли продуцируют около $180 \cdot 10^9$ т органического вещества в год.

Океан обладает большим, однако не безграничным ресурсным потенциалом. Важнейшими ресурсами океана являются пищевые. Например, в 1980 г. мировой улов рыбы составил около 63,5 млн т, или около 12 кг на каждого жителя Земли. Минеральные ресурсы океана огромны, хотя пока и труднодоступны. Запасы нефти на океаническом шельфе оцениваются в 280 млрд т, газа – 140 трлн т. В океане известны богатые россыпные месторождения титана, олова, хрома, циркония, золота, платины, марганца, кобальта, никеля. Океан, по мнению многих исследователей, является «легкими» планеты, его продуктивность по кислороду за счет реакции фотосинтеза превышает продуктивность зеленых растений суши.

Почвы – основа жизни наземной биоты. В. В. Докучаев (1950) понимал под почвой выходящие на поверхность горизонты горных пород, естественно измененные под влиянием воды, воздуха и различного рода организмов – живых или мертвых, что определяет состав, структуру и другие свойства таких образований. Основными факторами почвообразования являются состав геологического субстрата, растительные, животные организмы и бактерии, климат, рельеф, почвенные и грунтовые воды и газы, время, а также хозяйственная деятельность человека.

Состав геологического субстрата – подстилающих горных пород – в значительной степени определяет тип почвы, поскольку задает ее минеральный состав. В результате воздействия на горные породы биогенных и абиогенных факторов формируется почвенный профиль – последовательность почвенных горизонтов. Полный почвенный профиль включает гумусовый горизонт А, состоящий из подстилки, гумуса и выщелоченной зоны; горизонт В – минеральную почву, органические соединения которой минерализованы; и горизонт С, представляющий слабоизмененную материнскую породу.

Мощность почвенного профиля и относительная толщина горизонтов зависит от климата и рельефа. Климат определяет характер растительности и интенсивность почвообразующих процессов, а рельеф – интенсивность дренажа, а также в некоторой степени потоки энергии, поступающей в почву.

Составы почвенной гидро- и атмосферы определяют физико-химические условия в почвенном слое, влияют на процесс почвообразования, а также на миграцию химических элементов и, следовательно, обеспечивают минеральное питание растениям. Ведущую роль в почвообразовании играют живые организмы.

Почва – тонкий слой на поверхности Земли, образовавшийся при определенном сочетании внешних (атмосферных, климатических) и внутренних (геологических) факторов. Изучив закономерности почвообразования, можно использовать характеристики почв для геологического картирования территории. Наземная растительность и другие организмы являются одновременно создателями почвенного слоя и его продуктом. Поэтому они могут использоваться в качестве экологических индикаторов, в том числе для определения температурных зон.

Минеральный состав почвы при неизменном геологическом субстрате определяется сочетанием значений температуры, влажности, окислительного потенциала и кислотности – щелочности почвенных растворов, поскольку от этих параметров зависит характер переработки подстилающих горных пород. Эти параметры могут существенно меняться в верхнем слое литосферы в зависимости от его пористости, дисперсности и уровня зеркала грунтовых вод.

Почва – это высокодисперсное образование, содержащее, кроме мелких минеральных фаз, частички отмершей органики. Те и другие обладают высокой сорбционной способностью. Поэтому почвы способны концентрировать хорошо сорбируемые химические элементы, например, уран, ртуть и ряд других. Высокая удельная поверхность почвенного субстрата и резкие колебания температуры обуславливают большую роль водных пленок, обладающих, как было показано выше, специфическими физико-химическими свойствами.

Важнейший продукт разложения биогенных веществ в почве – гуминовая кислота. К гуминовым кислотам относят почвенные органические вещества, которые экстрагируются 0,5-нормальным раствором NaOH и выпадают в осадок при подкислении. Вещества, ко-

которые при подкислении остаются в растворе, называются фульво-кислотами. Вещества, которые щелочами не экстрагируются, называются гуминами. Гуминовые кислоты – сложные вещества с молекулярным весом от 1000 до 50 000 и отношением С : О : Н : N примерно равным 55 : 35 : 5 : 5. В различных почвах это отношение заметно колеблется. Например, в черноземе по сравнению с подзолистыми почвами меньше азота и водорода, но больше кислорода и углерода.

Экспериментальные исследования показали, что сорбционная емкость смеси глинистых частиц с гуминовыми кислотами практически определяется сорбционной способностью органических соединений. Из этого можно сделать вывод, что органические вещества в определенной степени экранируют минеральные частицы. Более подробную информацию о составе, строении и свойствах органических компонентов почв можно получить в (Дегенс, 1967).

Атмосфера

Атмосфера – газовая оболочка Земли мощностью почти 20 тыс. км и массой около 10^{15} т. В атмосфере выделяют несколько слоев: тропосферу до высоты 8–18 км, стратосферу (18–50 км), мезосферу (50–80 км), термосферу, иначе называемую ионосферой (примерно до 1000 км), и экзосферу. В стратосфере на высоте примерно 30 км располагается озоновый слой.

Основная масса газовой оболочки Земли (около 90 %) сосредоточена в тропосфере. В ней падение температуры происходит в среднем на 6 °С/км. На границе тропосферы и стратосферы температура минимальна – около 190–220 К. В стратосфере она снова растет до 273 К, а в мезосфере опять падает до 190 К. В термосфере температура повышается до 1000 К. Давление в атмосфере убывает с высотой по экспоненциальному закону, опускаясь в верхних горизонтах ниже 10^{-10} Мбар.

Классический состав современной атмосферы всем известен со школьной скамьи. Эволюция атмосферы и соответственно изменение ее химического состава происходит под влиянием следующих процессов:

- обмен веществом с космическим пространством;
- вулканическая деятельность;
- химическое взаимодействие с гидро- и литосферой;

- жизнедеятельность организмов;
- антропогенная деятельность.

Атмосфера – родина погоды и, следовательно, в значительной степени фактор формирования ландшафтов, в частности кор выветривания, т. е. мощный экзогенный фактор. Огромна роль атмосферы как среды обитания биоты и как буферной зоны между биосферой и космосом.

Примерно 1 млрд лет тому назад содержание кислорода в атмосфере достигло 1/100 от современного (точка Пастера), в начале палеозоя оно поднялось до 1/10 (точка Беркнера – Маршалла), а около 50 млн лет назад сформировалась современная концентрация кислорода (Шварц, 1977). Установившиеся за многие миллионы лет содержания в атмосфере кислорода и углекислого газа поддерживаются благодаря динамическому равновесию атмосферы с гидросферой. Другим инструментом стабилизации содержания этих важнейших для биоты газов является усиление или ослабление фотосинтеза.

Однако, начиная с XIX в., человек слишком интенсивно стал вмешиваться в природные равновесия и за несколько десятков лет нарушил порядок, созданный Природой за миллионы лет. Антропогенное потребление кислорода из атмосферы составляет около 10 млрд т в год. Это, вообще говоря, не так много. Потребуется 10 тыс. лет, чтобы при таких темпах потребления уменьшить содержание кислорода в атмосфере в два раза, при условии, что оно не будет пополняться. Зато техногенное загрязнение атмосферы гораздо более тревожно. Особенно это касается тех веществ, утилизировать которые природа еще не научилась. По имеющимся оценкам в атмосферу ежегодно поступает от техногенных источников около 20 млрд т углерода, 65–150 млн т оксидов серы и 50 млн т оксидов азота. Нетрудно подсчитать, что 100 млн т оксида серы, соединившись с водой, дадут около 150 млн т серной кислоты – это очень грубая оценка масштабов кислотных дождей, ежегодно выпадающих на поверхность Земли.

К кислотообразующим загрязнителям атмосферы нужно добавить пыль, тяжелые металлы (например, ртуть, свинец), органические соединения высокой токсичности и т. д., а также физическое (тепловое, электромагнитное и др.) загрязнение. Все это вместе приводит к дестабилизации атмосферы, нарушению ее равновесия с гидросфе-

рой, замедлению процесса фотосинтеза и другим негативным последствиям.

Геохимические функции биосферы

Геохимическая значимость биосферы впервые была осознана В. И. Вернадским. Важнейшим геохимическим следствием функционирования биосферы является окислительная обстановка в океане и атмосфере. Океанические зеленые растения – водоросли – вследствие реакции фотосинтеза постепенно увеличивали содержание кислорода в атмосфере. Примерно 1 млрд лет тому назад в океане появились многоклеточные организмы – *метазоо*. В начале палеозоя сформировался озоновый слой и жизнь вышла на сушу.

Масштабы геохимической деятельности биосферы можно оценить, исходя из следующих цифр. Ежегодная продукция живого вещества, по оценкам (Шварц, 1975), равна примерно $3,8 \cdot 10^{17}$ г. Таким образом, за последние 500 млн лет на Земле произведено около $2 \cdot 10^{26}$ г живого вещества, что составляет около 3 % всей массы Земли. Учитывая, что в прошлые эпохи производство живого вещества было больше, чем сейчас, эта цифра реально может быть больше. Только за палеозойское время биосфера пропустила через себя огромную массу химических элементов Земли. Однако следует учитывать, что это достаточно ограниченный набор элементов: С, О, Н, N, S, P, Fe и ряд других. Живое вещество в значительной степени (более чем на 50 %) состоит из воды. Можно оценить хотя бы по порядку величины скорость биогенного круговорота воды в Земле – около $2 \cdot 10^{17}$ г/год. Следовательно, за 500 млн лет через живое вещество прошло около $5 \cdot 10^{25}$ г воды. Общая масса воды на Земле оценивается в $(1,5-2) \cdot 10^{24}$ г (Барабанов, 1994; Голубев, Шаповалова, 1995). За 500 млн лет вся вода Земли могла пройти через по крайней мере 50 раз. А за всю историю Земли, согласно (Голубев, Шаповалова, 1995), произведено $6,5 \cdot 10^{27}$ г живого вещества. Таким образом, суммарная масса вещества, прошедшая за всю геологическую историю через живые организмы, сопоставима с массой Земли.

По подсчетам О. П. Добродеева, биомасса океана обновляется за 33 дня, фитомасса суши – за 14 дней, а вся биомасса Земли в среднем – за 8 лет.

Эволюция биосферы

Эволюция биосферы является частью общей эволюции Земли.

Возраст Земли оценивается примерно в 4,5 млрд лет. Как уже говорилось, эволюция геосистем направлена в сторону увеличения сложности, разнообразия. Это связано с тем, что Земля является открытой системой, обменивающейся с окружающим пространством веществом и энергией. Увеличение сложности и разнообразия носило не плавный, а скачкообразный характер. Это проявилось в эволюции как неорганического, так и органического мира. Рассмотрим кратко историю эволюции Земли, какой она представляется на основании имеющихся данных (Перельман, 1989).

Катархей (4,3–3,5 млрд л. н.). Магматизм примитивный базальтовый, который, по гипотезе *непрерывной дегазации*, определял состав атмосферы и гидросферы. Атмосфера содержала CO, CO₂, N₂, HCl, HF, H₂ и была восстановительной. Относительно первичного океана имеются предположения, что вода в нем была кислой за счет растворения вулканических газов (HCl и HF). Считается, что дегазации Земли способствовала бомбардировка земной поверхности метеоритами. Кислород, выделяющийся из пород, не накапливался в атмосфере, поскольку тратился на окислительные процессы. По представлениям части ученых, примерно в это время, т. е. около 4 млрд лет назад, на Земле зародилась жизнь. Существует несколько гипотез происхождения жизни. Согласно одной из них первые органические соединения, способные породить живые организмы, – аминокислоты – синтезировались из метана, углекислоты и других газов под действием различных источников энергии: нейтронов и протонов космических лучей, электрических разрядов, коротковолнового и ультрафиолетового излучения, радиоактивного излучения и т. д. Существует также идея о том, что жизнь была принесена из космоса.

Характерная особенность жизни на Земле – нарушенная зеркальная симметрия в организмах. Аминокислоты относятся к левым оптически активным стереоизомерам, а природные сахара – к правым. Известна гипотеза о том, что происхождение жизни во Вселенной было связано с *большим биологическим взрывом* – разделением оптических антиподов: левых и правых изомеров.

Архей (3,5–2,5 млрд л. н.). В горных породах этого возраста обнаружены следы бактерий и сине-зеленых водорослей. Считается, что вследствие высокой интенсивности ультрафиолетовых лучей

жизнь могла существовать только в водоемах на глубине не менее 10 метров. 3 млрд л. н. радиоактивный калий выделял в пять с лишним раз больше тепла, чем сейчас, а уран 235-й – в 18 раз больше. Согласно расчетам 2,5 млрд л. н. произошло резкое сокращение выделения радиогенного тепла. Этот период характеризуется заметной дифференциацией земной коры, началом формирования гранитного слоя. Считается, что атмосфера была все еще восстановительной и малоокислородной. Предполагается, что осадки отлагались в неглубоких морях и очень медленно, так как суша была относительно плоской. Климат был теплым и влажным.

Протерозой (2,5–1,7 млрд л. н.). С этим периодом связывают важнейшее событие в развитии биосферы – начало органического фотосинтеза. Примерно 2,2 млрд л. н. появилась окислительная атмосфера и возникла возможность развития аэробных организмов.

Этот период характеризуется интенсивным рудообразованием, в частности подавляющей части месторождений железа, золота, никеля, титана и значительной части месторождений меди, свинца, цинка и хрома.

Рифей (1,7–0,7 млрд л. н.). В атмосфере продолжает накапливаться кислород, достигая около 20 % современного содержания. Появляются бесскелетные (мягкотелые) животные, в морях широко развиваются водоросли. Вследствие этого происходит интенсивное поглощение углекислого газа из гидро- и атмосферы.

Венд и ранний палеозой (700–410 млн л. н.). Возрастает содержание в атмосфере озона. Появляются простейшие наземные растения – псилофиты. Между 650-м и 610-м млн лет до н. э. имело место вендское оледенение. С начала кембрия происходит быстрое развитие форм морской фауны с известковым, фосфатным и кремнистым скелетом. Венд и кембрий – это эпоха байкальского тектоно-магматического цикла. Во время байкальского и последовавшего за ним каледонского (ордовик–силур) циклов произошла резкая дифференциация климата – разделение на влажные и аридные области. В ландшафтах преобладала окислительная среда.

Средний и поздний палеозой (410–240 млн л. н.). На материках накапливается органическое вещество, при разложении которого возникает восстановительная обстановка. Таким образом, окислительно-восстановительная обстановка резко дифференцировалась: от сильно окислительной в почвах, реках, озерах до сильно восста-

новительной в илах и болотах. В конце девона появились леса, однако интенсивное накопление углей происходило уже в каменноугольный период.

Мезозой и кайнозой (240 млн лет – современная эпоха). Продолжается дифференциация географической оболочки – увеличение разнообразия ландшафтов. В мезозое на значительной части суши преобладал жаркий и влажный климат, способствовавший формированию мощной коры выветривания. В конце палеозоя произошла смена видового состава животного мира. На суше интенсивно развиваются пресмыкающиеся, появляются птицы и млекопитающие.

Около 50 млн л. н. произошла активизация вулканической деятельности, в результате чего концентрация CO_2 в атмосфере повысилась. Климат стал теплым и влажным. Широкое распространение лесных ландшафтов способствовало интенсивному угленаклопению. Главнейшие события в эволюции биосферы от докембрия до фанерозоя показаны на рис. 4.6.

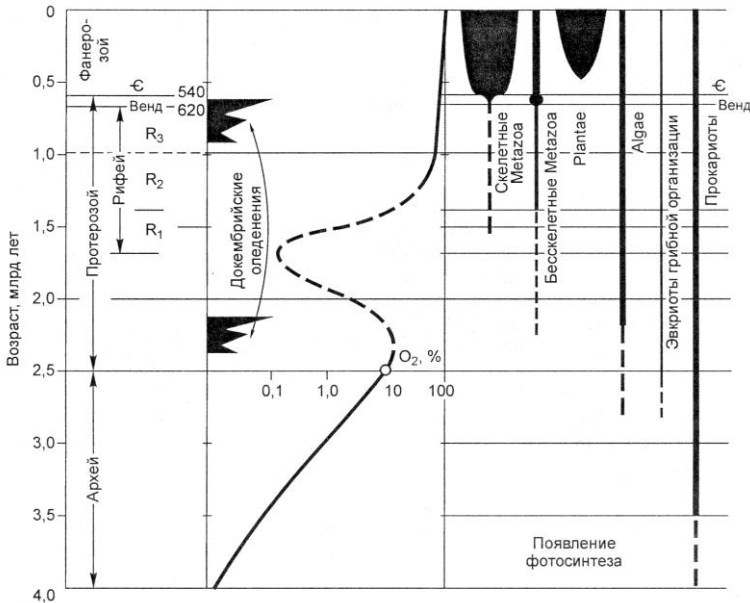


Рис. 4.6. Упрощенная схема эволюции биосферы (Бактериальная палеонтология..., 2002)

Углеродистое органическое вещество встречено в осадочных породах, имеющих возраст 2,5–3,5 млрд лет. Геологические данные свидетельствуют о том, что более 2 млрд лет тому назад в атмосфере Земли свободного кислорода не было. Неорганическая теория происхождения жизни предполагает последовательное преобразование неорганических соединений (воды, углекислого газа, водорода и др.) под действием различных видов энергии: ультрафиолетового излучения Солнца, электрических разрядов, радиации в органические, сначала простейшие (уксусная, муравьиная, янтарная кислоты), а затем – мономеры (аминокислоты, сахара и т. д.), которые впоследствии сформировали основные полимеры живого вещества (белки, полисахариды и нуклеиновые кислоты). Экспериментальные данные подтверждают возможность такого процесса. Некоторые ученые полагают, что превращение простых органических веществ в макромолекулы происходило в основном не в толще воды, а в илах, которые могли обеспечить необходимое количество таких важных биогенных элементов, как магний, железо, сера, фосфор и др. Кроме того, присутствующие в илах глинистые минералы могли выступать в качестве катализаторов органических реакций. Этот этап зарождения биосферы был очень продолжительным. Крайне важным рубежом является появление фотосинтеза, который положил начало формированию окислительной обстановки в океане и атмосфере.

Для того, чтобы жизнь устойчиво существовала, необходим постоянный круговорот углерода. Количество углекислого газа, потребляемое растениями при фотосинтезе, должно компенсироваться его поступлением в атмосферу вследствие других процессов. На ранних стадиях эволюции Земли, когда жизнь еще только начинала развиваться и масса живого вещества была сравнительно мала, поступление углекислого газа в атмосферу осуществлялось практически только за счет геологических процессов, в первую очередь вулканизма. При этом масса погребяемого углерода была меньше массы поступающего в атмосферу, что обеспечивало питание зеленым растениям, благоприятствовало росту массы живого вещества и одновременно увеличивало содержание в атмосфере кислорода. Иначе говоря, на ранних стадиях эволюции Земли круговорот углерода не был сбалансированным. Параллельно с ростом содержания в атмосфере кислорода биосфера подготавливала механизм его стабилизации путем развития гетеротрофов, потребляющих кислород.

Таким образом, к настоящему времени, наряду с большим круговоротом углерода, обусловленным захоронением карбонатов и органики и их разложением на больших глубинах под действием высоких температур и давлений, установился малый круговорот углерода, обусловленный разложением отмершей органики гетеротрофными бактериями. При этом выделяется углекислый газ и потребляется кислород. Это внутренний биосферный механизм регулирования содержания в атмосфере кислорода и углекислого газа. Таким образом, в ходе эволюции биосфера выработала способность корректировать состав атмосферы при изменении режима газовыделения Земли.

Органическое вещество, захороненное в недрах Земли в виде угля, нефти, торфа и т. д., рассматривается как материальное богатство биосферы – хранитель накопленной энергии (Голубев, Шаповалова, 1995). Используя эти ископаемые для своих целей, человек вмешивается в круговороты углерода и кислорода и тепловой баланс Земли.

Эволюция биосферы на малых временах может носить и часто носит случайный незакономерный характер, поскольку она обусловлена случайным сочетанием множества внешних факторов, а внутренние механизмы саморегуляции не успевают сработать. На больших интервалах времен саморегуляция биосферы становится определяющей и эволюция приобретает закономерный характер в соответствии с законами неравновесной термодинамики. Биосферные ритмы – многократно повторяющиеся изменения параметров биосферы, обусловленные колебаниями продуктивности живого вещества, хорошо коррелируют с геохимическими циклами, обусловленными космическими и геологическими причинами.

Роль воды в биосфере

Вода является колыбелью и средой обитания жизни. Свойства воды способствуют поддержанию жизни. Вода является универсальным растворителем, обеспечивающим протекание биохимических реакций в клетке, а также терморегуляцию организма. Поэтому пределы значений параметров устойчивости жидкой воды являются одновременно пределами области толерантности для подавляющего большинства живых организмов.

Температурный интервал жизни достаточно широк и пока еще точно не определен. Во всяком случае, он далеко не ограничивается

обычными пределами существования жидкой воды (0–100 °С). Имеются сведения о микроорганизмах, способных жить при температурах до +120 °С. В область отрицательных температур граница жизни микроорганизмов простирается до –20 °С. Вода принимает непосредственное участие в биогеохимических процессах. Без нее невозможна жизнь. Вода является важнейшим компонентом базового процесса в биосфере – фотосинтеза:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{световая энергия} \Rightarrow \text{органические соединения} + \text{O}_2$.

Образование кислорода по этой реакции происходит за счет разложения воды. По имеющимся оценкам (Основы гидрогеологии, 1982), за счет фотосинтеза в год образуется около 10^{11} т кислорода, что составляет примерно одну десятиллионную часть его содержания в гидросфере. Следовательно, за палеозойскую эру через биосферу только в результате реакции фотосинтеза прошел объем воды, равный 50 массам современной гидросферы, что совпадает с расчетом, приведенным выше.

Вода является ведущим фактором формирования ландшафтов как биокосных систем. Эта ее функция проявляется как через климатические, так и через гидрогеологические показатели. Увлажненность в сочетании с температурой в значительной степени определяет процессы почвообразования, развитие жизни и разложения отмершей органики, интенсивность выноса биогенных продуктов.

Биохимические системы

Из всех известных на Земле химических элементов в организме человека обнаружено 89. Согласно А. П. Виноградову кислород, углерод и водород в сумме составляют до 98 % массы наземных организмов, далее по убывающей идут кальций, азот, калий, кремний, фосфор, магний, сера, хлор, натрий, алюминий, железо и другие макроэлементы, в сумме с тремя первыми составляющие более 99 % массы. Наконец, менее 1 % приходится на микроэлементы. Естественно, разные виды организмов имеют свои химические приоритеты. Так, в лишайнике содержится 22 % углерода, а в ряске – лишь 2,5 %. Кремнегубки содержат до 30 % кремния, а пресноводный рак – около 0,007 %.

Наиболее распространенным в живых организмах веществом является вода. Она составляет 98 % массы медуз, 84 % массы улиток,

64,5 % массы взрослого человека. Полуторамесячный человеческий зародыш состоит на 97,54 % из воды, а новорожденный ребенок – на 71,2 %. Органические соединения, входящие в состав живых организмов, можно разделить на четыре основные группы: углеводы, липиды, белки и нуклеиновые кислоты. Взаимодействие химических элементов с живым веществом, представляющим собой организованную систему, обладающую своеобразной структурой, имеет свои особенности. Поэтому существует физиологическая классификация химических веществ и элементов, рассмотрение которой не входит в задачу данной книги.

Говоря о физико-химических аспектах жизнедеятельности, прежде всего будем иметь в виду термодинамику. Отдельные организмы, их сообщества и сложные экосистемы с точки зрения термодинамики являются системами открытыми, активно обменивающимися с окружающей средой веществом и энергией (и информацией). Они являются также системами эволюционирующими и саморазвивающимися и, следовательно, подчиняются законам синергетики. В ходе эволюции энтропия не возрастает (как требует равновесная термодинамика), а уменьшается. Соответственно накапливается энергия, возрастает сложность и разнообразие.

Особую роль в физико-химических процессах жизнедеятельности играет вода и ее специфические формы, такие как коллоидные растворы и связанная влага. Последняя благодаря своим особым свойствам, которые мы рассмотрели выше, охраняет растения от высыхания и замерзания.

Основным структурным элементом, определяющим протекание биохимических реакций, является клетка. Клетка представляет собой систему, состоящую из множества синхронизированных информационных подсистем. Каждая клетка выполняет две основные задачи: общую – поддержание стабильности подсистемы жизнеобеспечения и частную – выполнение специальных функций, различных у разных клеток. Решение задач определенного типа обеспечивается системой правил (алгоритмом), содержащейся в программной подсистеме клетки. Эта подсистема является самообучающейся.

Синхронизация динамических процессов в клетке ориентирована на ее главный ритм (оптимизационный критерий). Именно это и происходило в процессе эволюции жизни на всех иерархических уровнях от клетки до биосферы. Иерархия ритмов и междууровневые потоки

вещества, энергии и информации обеспечивают взаимосвязь различных форм живого вещества в природе. Таким образом, тончайшие биохимические и биофизические исследования клетки – ключ к пониманию эволюции биосферы, так же как фундаментальные основы геохимии и минералогии лежат в области квантовой механики. Последний тезис, напомним, был озвучен Д. В. Рундквистом на съезде Минералогического общества, посвященном проблемам технологической минералогии.

Таким образом, геохимия систем базируется на трех «китах» – системе кларков химических элементов в различных геосистемах, физико-химическом анализе и неравновесной термодинамике. Система кларков задает компонентный состав системы, законы равновесной и неравновесной термодинамики регламентируют ее состояние и эволюцию. Среди других характеристик системы особого внимания заслуживает информация – термодинамический параметр, «отвечающий» за сложность и разнообразие структуры и фазового состава системы, обусловленные как ее компонентным составом, так и сформированными прямыми и обратными связями. Законодательной базой иерархического дерева крупной системы является структура информационных потоков: на каждом новом уровне закономерно появляется новое качество, обусловленное взаимодействием между составными частями. На низких, более простых уровнях это взаимодействие (сила связи) более сильное, структура системы более жесткая. По мере продвижения на более высокие иерархические уровни силы связи между составными частями системы ослабевают, переходя в область случайно-закономерного обмена веществом, энергией и информацией. Этот тезис можно наглядно проиллюстрировать на примере человеческого общества. В семье (ячейке государства) взаимодействие между ее членами наиболее сильно. Далее, в ряду семья – род – племя – государство это взаимодействие ослабевает, переходя из области естественных (природных) связей в область условных (договорных). Государства также могут объединяться в более крупные системы (федерации или союзы) на основе экономических (обмен веществом, энергией и информацией) или политических (защита от внешнего врага или агрессия) связей.

Для биокосной ассоциации, «мозговым центром» которой является живое вещество, образование сложных систем закономерно, так как обусловлено необходимостью осуществлять определенные функции,

выполнить которые отдельные части не в состоянии. Так, биосфера для поддержания жизнедеятельности своих компонентов создала и поддерживает сложную систему круговоротов вещества. Устойчивость сложной системы определяется ее поликомпонентностью и налаженностью системы связей. Например, исчезновение одного или нескольких биологических видов не приводит к разрушению биосферы. Образовавшаяся экологическая ниша заполняется другими видами с подходящими свойствами.

В неорганической среде нет силы, аналогичной инстинкту выживания, определяющему, по сути дела, геохимические функции и устойчивость биосферы. Абиотические системы образуются и взаимодействуют, руководствуясь законами неорганической природы. Следовательно, иерархическая структура геохимических систем определяется законами (или закономерностями), регламентирующими потоки вещества, энергии и информации. Эти потоки могут быть направлены как по вертикали: от простых систем к сложным или от сложных к простым, так и по горизонтали – между равнозначными системами. В настоящее время геохимические системы классифицируются по генетическим признакам (магматическая система, гидротермальная система и т. д.). При этом четкой иерархической классификации, как это имеет место в органическом мире (вид, род, отряд и т. д.) для геохимических систем не создано. Однако результаты геохимической деятельности Земли, которые, собственно, и являются объектом полевых исследований, выстраиваются в иерархическую лесенку: рудное тело, рудопроявление, фация, формация, провинция. Каждое из этих геологических тел представляет собой продукт «деятельности» определенной геохимической системы. Отображением естественной классификации геохимических систем на современном эрозионном срезе являются разномасштабные геологические карты. Таким образом, картографирование – ключевой методологический прием в геохимии систем. С появлением ГИС-технологий, возможности которых постоянно расширяются, обработка и осмысление картографического материала поднялись на качественно новый уровень. ГИС-технологии – это компьютерные алгоритмы проникновения в информатику природных систем, позволяющие выявить корреляционные связи, ранее скрытые от взгляда исследователя.

ГЛАВА 5

ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА

Техногенное (антропогенное) воздействие на окружающую среду

В XX в. техногенез (термин, введенный А. Е. Ферсманом) стал главным геохимическим фактором на поверхности Земли. Ежегодно добывается около 100 млрд т минерального сырья и горючих полезных ископаемых. Минеральное сырье в процессе добычи и переработки подвергается интенсивному диспергированию, что резко изменяет энергетику его взаимодействия с атмо- и гидросферой. В среднем примерно каждые 15 лет мощность производства в мире удваивается. Важнейшей спецификой техногенеза является резкое ускорение миграции химических элементов по сравнению с природными процессами. Техногенные процессы можно разбить на две группы:

- 1) близкие к природным по существу (но не по интенсивности);
- 2) противоречащие природным, такие, каких до человека в природе не существовало. Например, человек выделил в элементарном виде многие металлы, которые в природе в самородном виде не встречаются, создал новые соединения и материалы.

Естественно, потребность человечества в разных химических элементах различна. Показателем степени вовлечения содержащихся в Земле химических элементов в сферу техногенеза является *технофильность* элемента, которая выражается отношением величины годовой добычи данного элемента (в тоннах) к его кларку. Технофильность колеблется в пределах шести-семи порядков (10^3 – 10^{11}) и меняется со временем. Например, в настоящее время мировая добыча углерода составляет миллиарды тонн, железа – сотни миллионов, меди – миллионы, ртути – тысячи, а платины – десятки тонн. Количество элемента (в тоннах), ежегодно выводимого из техногенного

потока в природный, называется *техногенным геохимическим давлением*. Отношение этой величины к площади участка земной поверхности называется *модулем техногенного геохимического давления* (т/км²). Наиболее велики модули техногенного давления у Na, Cl, Ca, Fe.

Особого изучения требует зона смешения техногенных потоков с природными, поскольку именно здесь происходят и количественные, и качественные изменения, последствия которых важны с экологической точки зрения.

Химическое воздействие осуществляется как путем прямого внесения в природную (геологическую) среду различных химических соединений – продуктов техногенеза, так и вследствие антропогенной деятельности, изменяющей физико-химические условия природных систем и нарушающей естественный ход природных процессов и исторически сложившиеся динамические равновесия. Химическое воздействие может быть стихийным и целенаправленным.

Стихийное химическое воздействие на геологическую среду осуществляется, например, при складировании различных отходов. Основную их массу составляют отходы горнорудной промышленности (по оценкам, около 90 % всего объема отходов антропогенной деятельности). Суммарные отходы городов мира (примерно 3 млрд т твердых, 500 км³ жидких и 1 млрд т аэрозолей в год) превышают выбросы вулканов (за последние 400 лет 578 активных вулканов ежегодно продуцируют в сумме около 2,5 млрд т лавы, пепла, газов и паров).

К целенаправленным химическим воздействиям относятся такие виды человеческой деятельности, как внесение удобрений и ядохимикатов, мелиорация, упрочнение грунта путем внесения цементующих добавок и т. д.

Антропогенные отходы можно разделить на родственные и чуждые природе; родственные – включают вещества, существующие в природе в естественном состоянии. Их поступление в окружающую среду интенсифицирует поток вещества, изменяя *количественные* характеристики естественных процессов. Чуждые природе отходы включают такие формы химических элементов, которые в нетехногенной природе отсутствуют. Попадая из техногенного потока в природный, они вносят *качественные* изменения в природные системы, принципиально меняя их состав и структуру.

Результатом человеческой деятельности является производственно преобразованная среда обитания и частичная замена естественных экзо-геохимических циклов техногеохимическими. Существенным вмешательством в природные геохимические циклы является извлечение для различных нужд подземных вод, которое происходит значительно быстрее, чем их естественное восстановление. Изъятие из литосферы и закачка в нее растворимых веществ в два-три раза превышает подземный химический сток в зоне интенсивного водообмена.

Техногенные преобразования геосреды подразделяются на физические, химические и энергетические и распространяются на глубину до 10 км от поверхности Земли. Одной из главных причин возможного нарушения устойчивости природных геосистем является несовпадение скоростей естественных и техногенно-стимулированных массо- и энергопотоков.

Загрязнение окружающей среды

Применение термина *загрязнение* по отношению к природной среде четко не определено. Если речь идет о техногенном давлении, т. е. о поступлении в природную среду химических элементов, выводимых из сферы техногенеза, то каковы критерии загрязнения? Одним из таких критериев может быть превышение содержания химического элемента над кларком. Тогда можно говорить как о техногенном, так и о естественном (природном) загрязнении, поскольку в результате различных природных процессов в геологическом пространстве образуются зоны с повышенными концентрациями некоторых химических элементов. Такие зоны могут быть названы месторождениями полезных ископаемых (месторождение – понятие экономическое). Однако если мы будем считать нормой окружающую среду в том виде, к которому она пришла в ходе естественной эволюции, то критерии техногенного загрязнения должны быть иными.

Поскольку термин *загрязнение* используется в контексте экологических проблем, логично в качестве критериев загрязнения взять пределы толерантности экосистем. Иначе говоря, техногенное химическое воздействие на окружающую среду только тогда можно назвать загрязнением, когда оно приведет к необратимым изменениям в экосистемах. В противном случае правильнее употреблять термин *техногенное давление*.

При рассмотрении техногенных источников загрязнения природных систем выделяют:

- вид деятельности, т. е. характер технологического процесса (земледелие, горнорудная, химическая промышленность и т. д.);
- объекты деятельности (завод, свиноферма, свалка и т. д.);
- материальные носители (средства химизации, различные отходы и т. д.).

Вид деятельности определяет набор химических элементов, попадающих в отходы. Наиболее опасными с экологической точки зрения являются химические технологии, особенно включающие процесс электролиза, пирометаллургия, сжигание твердого топлива, а также некоторые сельскохозяйственные технологии, использующие токсичные органические вещества.

Объекты деятельности, являющиеся источниками загрязнения, подразделяются на точечные, линейные и площадные. К точечным относится, например, большинство промышленных предприятий (заводы, фабрики, котельные и т. д.). Линейные загрязнители – это железные и автомобильные дороги, трубопроводы. К площадным относятся главным образом сельскохозяйственные объекты, в первую очередь – пашни, подвергающиеся химизации.

Под *отходами* в узком смысле понимают главным образом складированные твердые вещества промышленного или бытового происхождения. Жидкие отходы, содержащие взвесь, называют *стоками*, а газы и пыль, поступающие в атмосферу, – *выбросами*.

Техногенному загрязнению подвергаются четыре субстанции, формирующие среду жизнеобитания и среду жизнеобеспечения: атмосфера, гидросфера, биосфера и литосфера.

Организацией Объединенных Наций согласован перечень основных загрязнителей атмосферы: CO, H₂S, SO₂, пыль, NO, NO₂, углеводороды, Hg, Pb, Cd, хлорированные органические соединения (ДДТ и др.), нефть, нитраты, нитриты, аммиак, микробные загрязнители. Источники поступления этих загрязнителей в атмосферу весьма разнообразны: металлургическая, химическая, атомная промышленность, тепловые станции, цементные заводы, транспорт, взрывы различного назначения, пожары, потери при добыче нефти и газа, кроме того, дегазация загрязненной литосферы и испарений загрязненных вод.

По официальным данным (Государственный доклад, 2003), с территории РФ в атмосферу выбрасывается около 19 млн т загрязняющих веществ (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Показатели выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в России (Государственный доклад, 2003)

Показатель	2000	2001	2002
Всего выброшено, тыс. т	18819,8	19123,6	19481,2
Твердых	2972,2	2973,2	2882,8
Жидких и газообразных	15847,6	16150,4	16598,4
Диоксид серы	5407,1	5254,0	4987,4
Оксид углерода	4997,9	5148,1	5857,5
Оксиды азота	1698,4	1678,9	1646,2
Уловлено и обезврежено, %	77,9	76,2	74,5
Твердых	95,4	94,9	94,7
Жидких и газообразных	25,6	25,1	23,8
Диоксид серы	18,3	18,5	18,6
Оксид углерода	31,3	30,9	28,0
Оксиды азота	7,5	6,7	10,4

Основными загрязнителями гидросферы считаются хлориды, сульфаты, нитраты, тяжелые металлы (особенно Cu, Pb, Cd, Hg, Cr, Ni), сероводород, нефть, фенолы, пестициды и другие отходы сельского хозяйства. Источниками загрязнения являются все промышленные предприятия, которые используют в своих технологических циклах воду, выбрасывают и складировуют на поверхности Земли твердые отходы, содержащие токсичные элементы в формах, доступных для выщелачивания атмосферными и поверхностными водами.

Твердые субстанции, такие как литосфера, почва загрязняются в основном через атмо- и гидросферу. Соответственно формируются цепи загрязнения (рис. 5.1)

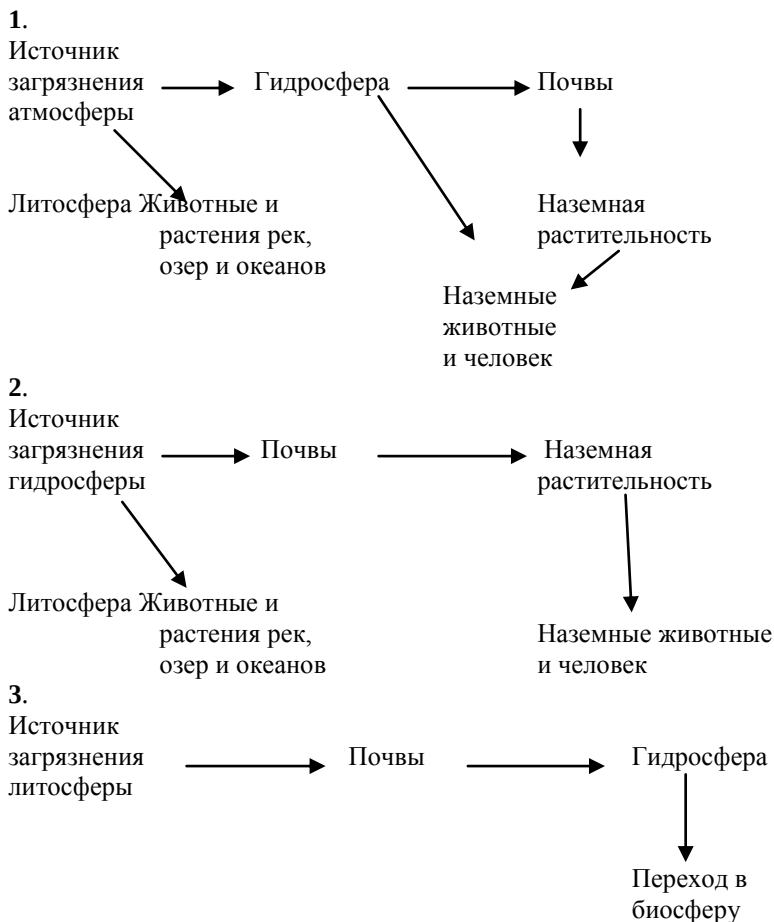


Рис. 5.1. Цепи загрязнения

Последствия и критерии загрязнения окружающей среды

Воздух, вода и почва — это субстанции, из которых различные вещества, в том числе вредные, прямо попадают в живые организмы через пищевые или дыхательные системы. Поэтому существует опасность как разовых, так и хронических отравлений. Накопленный человечеством опыт позволил выработать систему критериев и установить допустимые пределы содержаний химических элементов и некоторых их соединений в воздухе, воде и почве, при которых не

происходит заметных патологических изменений в организме. Эти критерии ПДК (предельно допустимые концентрации) разработаны с позиций здоровья человека. Исключения составляют ПДК в водах, используемых для рыбохозяйственных нужд. Значения ПДК для одних и тех же элементов (веществ), принятые в разных странах, могут отличаться весьма существенно. В качестве критерия суммарной опасности нескольких токсикантов используется показатель P_o , представляющий собой сумму отношений содержаний химических элементов в компонентах природной среды к ПДК этих элементов:

$$P_o = \sum \frac{C_i}{ПДК_i}.$$

Допустимым пределом считается равенство этого показателя единице. Нужно заметить, что ни указанный критерий, ни тем более ПДК не учитывают возможного влияния одного вещества на токсичность другого, влияние это может быть как положительным, так и отрицательным. Таким образом, система ПДК как критерий качества природных сред весьма несовершенна, хотя и законодательно утверждена.

Альтернативной нормативному подходу в оценке качества окружающей среды, основанному на системах ПДК и других связанных с ними показателей, является концепция экологического риска для здоровья человека. Она базируется на постулате, что постоянное наличие в окружающей среде потенциально вредных веществ создает определенный уровень реального риска. Сторонники этой концепции утверждают, что существует некий предел природоохранных мероприятий, при достижении которого теряется экономичность основного производства. Концепция экологического риска предусматривает:

- 1) оценку риска с соответствующей системой оповещения;
- 2) управление риском, т. е. выполнение различных защитных и нейтрализующих мероприятий.

Наконец, третий альтернативный подход – концепция экологического нормирования – предусматривает разработку регламентов антропогенного воздействия на окружающую среду, соблюдение которых гарантирует нормальное функционирование экосистем. Этот подход наиболее логичный и научно обоснованный, поскольку базируется на законах природы. Однако и в этом случае проявляются

черты антропоцентрического подхода: под нормой понимается ограниченная качественными переходами область существования экосистем, которая *удовлетворяет существующим представлениям человека о высоком качестве среды обитания.*

Концепция экологического нормирования призвана ответить на следующие вопросы:

- каковы критерии допустимой нагрузки на экосистемы;
- какие параметры экосистем должны быть измерены для получения нормативов;
- как измерять интегральную токсическую нагрузку;
- как получать значения предельных нагрузок;
- как переходить от первичных экологических нагрузок ко вторичным (технологическим)?

Термин *норма* неоднозначен и вызывает дискуссию в научной литературе. Например, в медицине или в физиологии определяется граница между нормой и патологией в зависимости от соответствующих параметров. В экологии понятие нормы зависит от ранга системы: например, для организменного уровня (т. е. для отдельного организма) понятие среднестатистической нормы абсурдно. Здесь нормой является зона оптимального функционирования. Для надорганизменного уровня – популяций или экосистем разного ранга – можно говорить о статистической норме (за определенный период), при наличии необходимых данных можно рассчитать теоретическую норму (при условии, что заданная целевая функция экстремальна); экспертная норма базируется на авторитете экспертов; наконец, эмпирическая норма – это некоторая система, выбранная в качестве контрольной в эксперименте или при наблюдении.

Норма может пониматься как среднее или как оптимальное значение, во втором случае необходимо выделить границы или диапазон оптимальности, причем критерии оптимальности должны быть сформулированы явным образом.

Концепция экологического нормирования предусматривает определение критических уровней (критических состояний, критических точек) экосистем, за пределами которых происходит качественная перестройка системы.

Как уже говорилось, экология – наука антропоцентрическая. Как бы мы ни старались быть объективными по отношению к природе, собственное благополучие человечества все равно останется на первом месте. Поэтому понятие нормы рассматривается для экосистем,

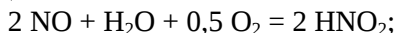
оцениваемых человеком, т. е. для экосистем, вовлеченных в субъект-объектные отношения. Таким образом, критериями нормы «хороших» экосистем являются:

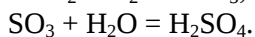
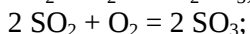
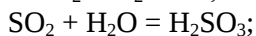
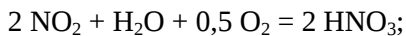
- разнообразие продукции необходимого качества;
- большая продуктивность;
- устойчивость к внешним возмущениям.

Задавать критерии качества должны эксперты-экологи, так как только они обладают необходимыми знаниями о функционировании и устойчивости экосистем. Нормирование в зависимости от ранга экосистемы может быть локальным, региональным и глобальным. Параметры, описывающие экосистему и подлежащие регистрации при экологическом нормировании, делятся на два подмножества: основные (влияющие непосредственно) и коррелятивные (связанные с первыми некоторыми зависимостями). Основные параметры определяют текущий или оперативный норматив, а коррелятивные – ознакомительный или перспективный.

Существует понятие *предельно допустимой экологической нагрузки* (ПДЭН), под которой понимается минимальная из предельных нагрузок по набору параметров. Определяют предельные нагрузки путем установления критических точек на кривой «доза – эффект». Критической точкой считается начало стремительного изменения параметра. Совокупная нагрузка нормируется на основании всего набора кривых «доза – эффект» по каждому из выбранных параметров. Нужно подчеркнуть, что экстраполяция результатов нормирования за пределы очерченной области неправомерна. При выполнении работ по экологическому нормированию полезно (а иногда и просто необходимо) использовать методы свертывания информации (сокращения числа переменных).

В соответствии с приведенными цепями загрязнения (см. рис. 5.1) атмосфера выступает в качестве источника загрязнения по отношению к другим компонентам окружающей среды: гидросфере, почве, литосфере. Рассмотрим это на примере кислотных дождей. Основными кислотными компонентами в атмосфере являются оксиды серы и азота, выбрасываемые в огромных количествах промышленными, в первую очередь металлургическими, предприятиями. Взаимодействуя с влагой и кислородом атмосферы, они образуют соответствующие кислоты:





Эта кислотная смесь переносится воздушными потоками и выпадает с атмосферными осадками, вызывая различные негативные последствия. Кислотные дожди приводят к раскислению почв, ухудшая их плодородие, они являются непобедимым бичом наземной растительности, в городах они разрушают здания и памятники культуры. Взаимодействуя с отвалами горнорудной и металлургической промышленности, кислотные дожди выщелачивают тяжелые металлы и другие токсичные компоненты, которые затем попадают в поверхностные и подземные воды. Выпадая на поверхность океана, кислотные дожди приводят к гибели его обитателей.

Ежегодно атмосфера поставляет в приповерхностные геосистемы миллионы тонн техногенной пыли, несущей на себе в адсорбированном виде такие высокоопасные вещества, как ртуть, радионуклиды и т. д. Самым активным поставщиком радиоактивных элементов в атмосферу являются тепловые станции на твердом топливе, поскольку уголь часто содержит ощутимые количества урана. Атмосферные загрязнители – бедствие планетарного масштаба, не знающее государственных границ.

Главным (с точки зрения человека) негативным последствием техногенного загрязнения гидросферы является быстрое сокращение запасов пресных вод. Особенно большую тревогу вызывает быстрое ухудшение качества поверхностных вод. Во многих реках России не только нельзя брать воду для питья, в них даже опасно купаться. Интенсивные, часто не контролируемые промышленные сбросы жидких отходов активно загрязняют также и подземные воды. С каждым годом все меньше источников пресной воды удовлетворяют принятым нормам по набору параметров, к которым относятся:

- фракционный и массовый состав взвешенных частиц;
- запах, привкус, окраска;
- температура, pH;
- состав минеральных примесей;
- биохимическая потребность в кислороде (БПК);
- концентрация растворенного кислорода;
- наличие возбудителей заболеваний;
- концентрация вредных веществ.

При характеристике природных вод используется три вида показателей вредности:

- 1) санитарно-токсикологический, характеризующий степень токсичности для человека и других организмов;
- 2) общесанитарный, характеризующий влияние загрязнителей на природные свойства водоемов и их способность к самоочищению;
- 3) органолептический (вкус, цвет, запах).

В XX веке человек активно приступил к загрязнению даже океана, полагая что в такой огромной массе воды негативные последствия будут неощутимы.

Радиоактивные отходы

Отдельной проблемой, возникшей только в последней трети XX в., является проблема *радиоактивных отходов*. Для того чтобы освещение этой проблемы было достаточно полным, нужно хотя бы кратко коснуться состояния и перспектив атомной энергетики вообще. В 1940 г. было открыто спонтанное деление ядер урана, сопровождающееся испусканием нейтронов и выделением энергии, гораздо большей, чем при α - и тем более β -распаде. Кинетическая энергия отталкивания возникающих положительно заряженных осколков ядер в 50 млн раз превосходила энергию сгорания атомов водорода. Из 200 МэВ, выделяющихся при делении ядра урана-235, в тепловую энергию сразу переходит 86,1 %; 5,6 – рассеивается в мировом пространстве с нейтрино; 3,1 % тратится на работу по возбуждению и расщеплению новых ядер разлетающимися нейтронами. Наконец оставшиеся 5,2 % энергии в форме ионизирующих β - и γ -излучений создают экологические проблемы атомной энергетики. Ионизирующее излучение тоже переходит в тепловую энергию, но далеко не сразу. Если бы удалось «обуздать» эту часть энергии и ускорить ее переход в тепловую, то атомная энергетика стала бы не только экологически чистой, но и вдвойне рентабельной, поскольку продуктами ядерного деления являются изотопы редких и благородных металлов. А вообще в ходе деления ядер урана-235 возникает более 200 изотопов, принадлежащих 36 элементам.

Всего в мире на март 2000 г., по данным МАГАТЭ, функционировало 436 энергоблоков атомных электростанций общей мощностью 351 718 МВт. Наиболее высока доля ядерной энергетики в производ-

стве электричества во Франции (75 %), Литве (73), Бельгии (58). В России она составляет менее 20 %.

Одна тонна отработанного топлива современных действующих АЭС содержит около 9 кг осколков деления радиоактивного топлива и примерно столько же плутония. Среди осколков деления примерно 25 % полностью стабилизировавшихся, еще 25 % твердых осколков слабо активны (примерно 1 % суммарной активности), 16 % осколков, представленных газообразными и легко летучими продуктами, дают еще 1 % активности. Наконец, оставшиеся 34 % (более 3 кг) осколков обеспечивают 98 % радиации. В момент выгрузки отработанного топлива из реактора активность продуктов ядерного деления (ПЯД) составляет 240–260 млн Ки на 1 т. За эталон принята радиоактивность 1 г радия – Ки, что соответствует $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 с (1 распад в 1 с называется беккерелем (Бк)). После выгрузки отработанное топливо помещается под воду в специальном бассейне, через три года за счет распада короткоживущих изотопов его активность снижается до 1 млн Ки на 1 т. Но только через пять лет остывания топливные секции-сборки (ТВЭЛы) можно направлять на переработку. По технологии, применяемой в настоящее время в России, из отработанного ядерного топлива выделяют три радиоактивные фракции: 1) элементы, которые могут быть использованы как ядерное топливо, – нераспавшийся уран и плутоний; 2) осколки деления; 3) трансурановые элементы. Осколки деления в свою очередь делятся на низко-, средне- и высокоактивные.

Посчитано, что за время исчерпания всех известных на сегодня запасов урана и тория атомные станции, даже если используемые технологии не будут совершенствоваться, произведут менее $0,1 \text{ км}^3$ радиоактивных отходов, из которых только 3 % составят высокоактивные отходы, представляющие особую опасность. По сравнению с объемом континентальной коры это исчезающе малая величина. Проблема заключается в том, как эти отходы изолировать, чтобы обезопасить окружающую среду от радиоактивного загрязнения. Особую опасность представляют высокоактивные долгоживущие изотопы цезий-стронциевые фракции, которые требуют изоляции на 500–600 лет, и трансурановые элементы, которые желательно хоронить «навечно».

В России на правительственном уровне принято решение об отверждении всех высокоактивных отходов, но без конкретизации способов.

Многие из предлагаемых и в той или иной мере реализуемых способов консервации радиоактивных отходов, например, путем их отверждения в битумах, бетонах, технических камнях, легкоплавких алюмофосфатных и боросиликатных стеклах, не обеспечивают надежного пресечения выхода радионуклидов в среду жизнеобитания и жизнеобеспечения. Битумы и органоминеральные композиты при авторазогреве и доступе кислорода окисляемы и пожароопасны, бетоны и технические камни разрушаются под действием ионизирующих излучений (радиолиза), алюмофосфатные и боросиликатные стекла при контакте с водой образуют кислоты, растворяющие радионуклиды. Во многих странах радиоактивные отходы хранятся в металлических резервуарах.

Геохимически необоснованным является и проект создания огромного хранилища высокоактивных отходов в многолетнемерзлых породах на Новой Земле. Геохимики-мерзлотоведы давно доказали, что из-за присутствия в мерзлых породах жидкой водной фазы в виде тонких пленок и концентрированных растворов физико-химические процессы здесь протекают весьма интенсивно. Поэтому многолетняя мерзлота ни в коем случае не может рассматриваться в качестве изолирующей матрицы для химически активных и тепловыделяющих радиоактивных отходов.

В решении проблем удержания радиоактивных металлов в прочносвязанном состоянии, исключаящем (или минимизирующем) их распространение в окружающую среду, ведущая роль, несомненно, должна принадлежать геохимии, изучающей эндогенные и экзогенные процессы, которые управляют химическим перераспределением земного вещества. Интенсивное развитие военной и гражданской атомной промышленности поставило перед человечеством сегодня уже общепланетарную проблему захоронения радиоактивных отходов (Duursma, Carroll, 1996). Концептуальное решение этой проблемы геохимии видят в создании приближенных к природным высокоустойчивых систем на основе алюмосиликатных пород, обеспечивающих длительное равновесное пребывание отходов в геологической среде (Ковалев и др., 1996). Основой технологических решений *геоконсервации* радиоактивных отходов является:

- понимание сущности и специфики функционирования природных систем зоны гипергенеза;

- знание условий образования природных аккумуляций радионуклидов (и тяжелых металлов) на геохимических барьерах и их устойчивости во времени;
- понимание закономерностей и механизмов диагенетических преобразований осадочных пород, повышающих их плотность и устойчивость;
- результаты экспериментальных исследований инертности-подвижности радионуклидов, сорбированных на природных материалах, при химическом, тепловом и радиационном воздействии.

Предлагаемые экогеохимией технологии геоконсервации радиоактивных отходов не только используют созданные и проверенные природой сценарии прочного удержания химических элементов на геохимических барьерах, но и находятся в полном согласии с требованиями, выдвигаемыми современной концепцией устойчивого развития природы и общества, т. е. являются наиболее экологически грамотными.

Энергетическое воздействие

Химическое и физическое загрязнение среды, изменение климата, стрессовые воздействия приводят к утечкам энергии из экосистемы. Человек как сознательный потребитель продукции природных систем приспособливает эти системы к своим нуждам. Делает он это введением в природные системы дополнительных потоков энергии, источниками которой являются ископаемое горючее и расщепляющиеся материалы. Достичь на этом пути значительного успеха можно, только «одомашнив» природную систему, сменив ее генетический код. Применение современных сельскохозяйственных технологий к семенам диких растений не даст высокой продуктивности, поскольку в генетическом коде этих растений заложена необходимость тратить значительную энергию на самоподдержание.

Таким образом, человек интенсивно вмешивается в природные потоки энергии, что не может не повлиять на устойчивость и эволюцию природных экосистем. Используя продукцию природных систем, например, вылавливая рыбу из озера, сводя лес или выкашивая траву, человек нарушает устоявшиеся круговороты вещества и энергии. Поэтому измерение потоков энергии должно стать обязательным компонентом исследований экосистем. Соотношения величины

энергетического потока в разных точках пищевой цепи, выраженные в процентах, называют *экологической эффективностью*.

Характеристикой типа экосистемы является трофическая структура сообщества, которую можно изобразить в виде экологической пирамиды. Существует три основных типа экологических пирамид: 1) пирамида чисел, отражающая численность отдельных организмов; 2) пирамида биомассы, характеризующая общий сухой вес, калорийность или другую меру общего количества живого вещества; 3) пирамида энергии, показывающая величину потока энергии и (или) «продуктивность» на последовательных трофических уровнях» (Одум, 1975, с. 105). Пирамиды чисел или биомассы в принципе могут иметь основание меньше, чем один из верхних этажей, а энергетическая пирамида всегда будет сужаться вверх. Поток энергии является наиболее универсальной характеристикой для сравнения компонентов экосистем разного таксономического ранга. Иначе говоря, энергия – один из важнейших экологических показателей биосферы.

Техногенные геохимические системы

Очевидно, что базовые теоретические положения для геохимии техногенеза аналогичны таковым для геохимии природных систем и процессов, поскольку законы термодинамики и химии действуют везде. Все же, видимо, необходимы некоторые корректировки этих положений, учитывающие специфику техногенеза. О геохимии техногенеза пишут уже почти сто лет. Попытаемся, базируясь на накопленных знаниях, хотя бы в первом приближении систематизировать особенности техногенных геохимических систем и выявить физико-химическую специфику техногенных процессов. Рассмотрим для примера три типа техногенных геохимических систем (территорий): урбанизированные, сельскохозяйственные и горно-промышленные.

Урбанизированные территории

Городские агломерации и особенно крупные города – мегаполисы – это мощные и разнообразные источники загрязнения окружающей среды. Причем загрязнения не только химического, но и физического – теплового, электромагнитного, гравитационного и т. д. Город можно рассматривать как искусственную экосистему, получающую ресурсы с больших площадей естествен-

ных экосистем и сбрасывающую в них свои отходы. Компенсационные действия природы (в соответствии с принципом Лешателье) являются деструктивными по отношению к техническому компоненту (химическая и биохимическая коррозия, выветривание стен и фундаментов зданий, образование оползней, плывунов, карста и т. д.).

Для моделирования устойчивости биогеотехносистем и соответствующего мониторинга необходимо выявить параметры среды, изменение которых отражает возникновение компенсационных процессов в ответ на тот или иной тип воздействия человека на природу. Многопараметричность природно-техногенных систем и сложные взаимосвязи в них не позволяют адекватно описать такие системы с помощью детерминированных моделей. В данном случае могут быть использованы стохастические модели, позволяющие абстрагироваться от деталей механизма процесса и свести большое число реально действующих факторов к нескольким эмпирическим коэффициентам.

Геохимическая специфика урбанизированной территории включает следующие основные аспекты.

1. Мощные техногенные потоки вещества, обусловленные большим объемом твердых, жидких и газообразных отходов, что приводит к нарушениям естественных биогеохимических циклов.

2. Многообразие химического состава отходов, создающее проблемы для их утилизации природой. По частоте встречаемости в городских отходах преобладают: Zn, Cu, Cd, Hg, Pb, Ag, Sn, Cr, Ni. В промышленных отходах концентрации Cu, Mn, W, Mo, As, Co, Sn, Ni, Sb могут в сотни раз превышать кларк, а концентрации Zn, Pb, Cd, Cr – в тысячи раз.

3. Наличие окружающей город буферной зоны, в которой происходит смешение техногенных потоков вещества с природными. Процессы, происходящие в этой зоне, до сих пор систематически не изучались. Однако именно здесь можно выявить индикаторы экологического состояния городской агломерации и отслеживать его динамику с помощью геохимического мониторинга.

4. Город, особенно крупный, тепловая аномалия. Это создает специфический микроклимат, изменяет воздушные потоки, влияет на состояние поверхностных вод и, следовательно, на гидробиоту.

5. Наличие свалок, которые являются источником загрязнения поверхностных и подземных вод и воздуха. В городе с миллионным населением на свалки в год поступает примерно по 200 т Zn и Cu, по 80 т Sn и Pb, до 1 т Ag и Cd, около 0,02 т Hg.

6. Пониженная по сравнению с соседними агроландшафтами примерно на 20 % инсоляция вследствие запыленности и загазованности воздуха.

7. Город – интенсивный потребитель пресной воды (в среднем около 120 л/сут. на человека только на коммунально-бытовые нужды). Таким образом, создается техногенный круговорот воды, причем сбрасываются воды недоочищенные: эффективность очистных сооружений не выше 95–96 %.

Суммарная картина действия перечисленных факторов отображается на геохимических атласах городов – систематических собраниях геохимических карт, характеризующих распределение химических элементов и геохимическую обстановку урбанизированной территории. Атласы включают: 1) краткую ландшафтно-климатическую характеристику территории города; 2) планировочную структуру города; 3) карты распределения химических элементов в снеговом покрове; 4) карты распределения химических элементов в почвах; 5) оценку техногенного загрязнения, техногенной нагрузки, выявление наиболее опасных зон, наиболее активных источников загрязнения, анализ динамики загрязнения.

Сельскохозяйственные территории

Техногенное вмешательство в геохимические процессы в пределах агроландшафтов отличается большими масштабами. Сельскохозяйственные предприятия как объект деятельности относятся к площадным загрязнителям природной среды. Выделяют три группы взаимосвязанных процессов дифференциации геохимической структуры сельскохозяйственных территорий: природные, агрогенные и техногенные (не связанные с сельскохозяйственными технологиями).

Природные процессы создают геохимический фон территории, который определяется ее геологическим строением, геохимической специализацией, рельефом, типом ландшафта и климатом (см. гл. 3).

Агрогенные процессы включают агротехническую обработку почвы, внесение стандартных удобрений, внесение почвенных мелиоран-

тов, водную мелиорацию, а также использование промышленно зараженных удобрений, мелиорантов, воды. Вспашка, дискование, боронование, сев, культивация, сбор урожая вследствие износа орудий и выхлопов транспорта, а также внесение средств химизации, приводят к образованию крупномасштабных агрогенных аномалий, в которых содержания Mn, Ni, Cr, Fe, Co, V могут возрасти на 10–40 %. Внесение минеральных удобрений – главный вид агрогенного вмешательства в геохимию почв за счет накопления канцерогенных соединений азота, элементов-примесей удобрений: фосфоритовых – As, Y, редкоземельные элементы (РЗЭ), Sr, Pb, Cd, Sn; апатитовых – Sr, РЗЭ, F, Y, Zr, Cu. Количество вносимых с удобрениями химических элементов обычно мало по сравнению с их естественным содержанием в почвах, но они, вследствие своей активной формы, увеличивают подвижность химических элементов в почвах в 1,5–5 раз. Это приводит к перераспределению химических элементов в агроландшафтах, в частности, их накоплению в пониженных участках рельефа (например, поймах) за счет аккумуляции на сорбционно-глеевом геохимическом барьере. В результате растения могут увеличить уровень биологического поглощения в 2–4 раза. В частных хозяйствах установлены превышения фона по цинку в 3 раза, а по ртути – в 2–5 раз, что может быть следствием неразумного внесения удобрений.

В последние годы различные виды промышленных и бытовых отходов все интенсивнее стали использоваться в качестве удобрений и мелиорантов, а сточные воды – для полива. Это связано с желанием утилизировать накапливающиеся отходы и с появляющимися в печати высказываниями о ценности ряда отходов в качестве удобрений. Но эти отходы, как правило, бывают загрязнены различными химическими элементами, в частности, тяжелыми металлами, причем суммарное содержание тяжелых металлов более чем в 250 раз (до 1000 раз) выше, чем в природных почвах. В связи с отсутствием строгой регламентации внесения отходов в качестве удобрений и, как правило, неравномерным их внесением и многокомпонентным составом, приходится констатировать, что вокруг больших промышленных городов создается пояс экологически неблагоприятных сельхозугодий, хотя доля этих земель в общем балансе сельскохозяйственных территорий и невелика. Зафиксированное в Японии массовое отравление людей кадмием, произошедшее вследствие полива рисовых полей сточными водами металлур-

гического предприятия, – яркий пример негативных последствий использования в сельском хозяйстве техногенных отходов.

Агрогенные процессы преобразуют почвенный покров и загрязняют поверхностные и подземные воды. Постоянное расширение сельскохозяйственных земель в истории человечества, по сути, приводило к потере части почв как звена естественных круговоротов веществ. Влияние сельскохозяйственной деятельности на водные экосистемы обусловлено:

- 1) использованием средств химизации;
- 2) сбросом сточных воды и отходов животноводства, птицеводства и звероводства;
- 3) стоком с территорий выпасов и пастбищ.

Кроме того, имеет место усиленная эрозия сельскохозяйственных территорий, косвенно влияющая на состояние водных экосистем (например, через усиленный дренаж).

Техногенные процессы, не связанные с сельскохозяйственными технологиями, – это выпадение загрязнителей из атмосферы, воздействие автотранспорта и т. д. Приоритетными источниками атмосферного загрязнения почв являются промышленные предприятия. Носителями загрязнения могут быть как твердые пылевые частицы, так и жидкие атмосферные осадки (например, кислотные дожди). Причем если пылевое загрязнение, как правило, сравнительно локально, то газовые выбросы, формирующие кислотные дожди, могут переноситься на весьма большие расстояния.

Например, в районе среднего по мощности завода по переработке цветных металлов на расстоянии 500 м избыточное накопление составляет, %: Hg – 5 900, Zn и Cu – более 2 000, Pb и Sn – более 1500, а на расстоянии 1000 м: Pb – 550, Zn – 240, Cu – 110; на расстоянии 2–3 км от промышленной зоны с кабельным заводом отмечается избыточное накопление (в %) в почвах примерно: Pb – 300–600, Zn – 200–350, Ni – 125–325, Cr – около 100.

Влияние автотранспорта простирается на расстояние 10 м, редко 50, от дороги. В этом сравнительно узком коридоре содержание свинца в почвах возрастает в 5, реже в 10 раз. Кроме того, отмечаются повышенные содержания V, Zn, Co, Ni, Cr, обусловленные выбросами дизельных двигателей.

Этот, естественно неполный, перечень характеризует эколого-геохимическую специфику сельскохозяйственных территорий.

Горно-промышленные территории

Горнорудная промышленность имеет свою геохимическую специфику. Экологические проблемы горно-обогатительных комбинатов (ГОКов) связаны как с составом руд, так и с используемыми технологиями. Деятельность ГОКов приводит к интенсификации миграции химических элементов, что обусловлено следующими процессами:

- пылевыми выбросами при открытых горных работах;
- размыванием хвостохранилищ;
- загрязнением водных систем сбросными водами;
- рассеянием рудного материала при транспортировке;
- различными выбросами в атмосферу в процессе обогащения руд.

Важнейшим геохимическим фактором в районе горнорудных предприятий является вскрытие рудных тел, в результате которого они становятся доступными совместному воздействию атмосферных и поверхностных вод и кислорода воздуха, вследствие этого происходит окисление рудных минералов и переход входящих в них элементов в подвижное состояние. Дробление руд и пород в ходе добычи и обогащения резко интенсифицирует эти процессы, так как образуется свежая минеральная поверхность, обладающая повышенной реакционной способностью. Особенно активно протекает окисление сульфидных руд, приводящее зачастую к существенному подкислению поверхностных вод и весьма высоким концентрациям в них сульфат-иона и тяжелых металлов.

Высокие содержания в рудах высокотоксичных элементов, в сотни, тысячи и даже десятки тысяч раз превышающие фон, предопределяют формирование контрастных потоков рассеяния этих элементов при окислении руд. Неконтролируемое размещение отвалов по принципу «где удобнее» приводит к тому, что почвы под отвалами и вокруг них существенно трансформируются: подкисляются, обогащаются рудными компонентами и т. д. Процессы, происходящие в рудных и породных отвалах в различных геохимических и климатических условиях, на сегодняшний день изучены явно недостаточно. Как следствие, отсутствует научная база для прогноза поведения химических элементов в отвалах.

Таким образом, водная миграция химических элементов в районах действующих и законсервированных рудников характеризуется:

- повышенным содержанием взвешенного вещества за счет тонких фракций дробления;
- контрастными ореолами рассеяния;
- резкими пространственно-временными изменениями кислот-но-щелочных условий;
- спецификой зон смешения бытовых и промышленных стоков;
- комплексностью неорганических загрязнителей и слабой ролью органики.

В завершение этого раздела перечислим основные особенности техногенных геохимических процессов, которые в настоящее время уже успешно конкурируют с природными в преобразовании экосферы Земли.

1. Техногенные геохимические процессы обусловлены возрастающими потребностями человечества и потому регламентируются не законами природы, а уровнем и конъюнктурой научно-технического прогресса. Это важнейшая особенность техногенеза, поскольку природно-техногенная система подчиняется одновременно как законам природы, так и законам экономического и социального развития человеческого общества.

2. Техногенные процессы специализированы в силу своей утилитарности. В результате часть химических элементов выводится из природных систем в техногенные, что приводит к нарушению динамического равновесия и сбоям в природных круговоротах.

3. Скорость техногенных круговоротов вещества несравненно выше, чем природных. Поэтому при их сочленении в зонах смешения техногенные процессы подавляют природные. Можно сказать, что техногенез в какой-то степени составляет конкуренцию живому веществу, которое, по гениальному заключению В. И. Вернадского, регламентирует круговороты вещества в биосфере благодаря высоким скоростям обменных процессов.

4. Качественный и количественный состав вещества в техногенных процессах часто не имеет аналогов в природе. Это создает стрессовые ситуации при попадании техногенных потоков в природные экосистемы.

5. Некоторые техногенные процессы могут изменять скорость и механизм природных геохимических процессов (вскрытие рудных месторождений, внесение удобрений в почву и т. д.). Количественно это влияние изучено пока только для небольшого числа случаев.

Говоря о геохимии техногенеза, следует, видимо, рассматривать три его составные части: технологические процессы добычи и переработки сырья (сфера потребления природных ресурсов); процессы

воздействия техносферы на природную среду (сфера отходов потребления); естественные процессы переработки техногенных отходов (сфера утилизации). В этой цепочке происходит временное изъятие химических элементов из природных круговоротов, перемещение в пространстве и изменение формы их существования (не всегда, но часто), резкое концентрирование, выведение из техносферы в природную среду (как правило, локальное, но в больших концентрациях), более или менее успешная попытка биосферы снизить негативное влияние техногенеза и вернуть химические элементы в естественные круговороты. При этом, поскольку техногенные процессы чужды природным по сути и по скоростям, часто имеет место нарушение устоявшегося в биосфере динамического равновесия.

Практически важным, но мало предсказуемым аспектом техногенеза является реакция природной среды. С тех пор как в начале XX в. В. И. Вернадский отметил, что техногенные процессы достигли масштабов геологических, мы имеем много *отдельных* примеров реакции природной среды на антропогенное воздействие. Однако должен когда-нибудь наступить момент перехода количества в качество, отдельные явления объединятся, и человечество получит массивное сопротивление природы. Предсказать это весьма трудно, так как в истории Земли не было подобного прецедента. Попытка прогноза может быть сделана на основе мониторинговых наблюдений и моделирования (численных экспериментов).

Поскольку человечество – составная часть живого вещества планеты, то и техногенез – один из аспектов геохимической деятельности живого вещества. Но как наделенный разумом человек, в отличие от других живых организмов, способен сам выбирать путь своего развития, так и порожденный человеком техногенез эволюционирует, часто не считаясь с законодательством природной среды. Однако законы термодинамики действуют и в социальных системах. Поэтому они могут служить научной основой для вовлечения геохимии техногенеза в общую систему теоретической геохимии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные приоритеты во взаимоотношениях человека, общества и Природы базируются на четырех основных концепциях.

1. Природоохранная концепция в качестве основной выдвигает задачу максимально полно сохранить существующую природу. Очевидно, что эта концепция весьма далека от реальной действительности, поскольку остановить технический прогресс невозможно. Частично эта концепция реализуется в создании различного типа охраняемых территорий: заповедников, национальных парков и т. д. Вместе с тем эта позиция имеет право на жизнь, поскольку она является противовесом диаметрально противоположному и весьма пространенному технократическому подходу.

2. Концепция технократического оптимизма – это научное обоснование безудержной эксплуатации природы, реализация принципа: «мы не можем ждать милостей от природы, взять их у нее – наша задача». Реализация этого принципа – вернейший путь к экологической катастрофе.

3. Концепция экологического алармизма (в пер. с фр. – «тревога, склонность к панике») в сущности не предлагает программы конструктивных действий. В 1968 г. был образован Римский клуб, который поставил своей задачей способствовать экологической информированности населения.

4. Наконец, четвертая, наиболее конструктивная концепция – это концепция паритета между природой и обществом, которая предполагает разумное ограничение человеческих потребностей, экономное и эффективное использование природных ресурсов, снижение техногенной нагрузки на природные системы путем повышения степени утилизации отходов человечества, повышение экологической культуры общества и т. д.

«Декларация Рио», принятая на Конференции ООН по окружающей среде и развитию (1992 г.), «включает в себя 27 рекомендательных принципов, в рамках которых раскрывается существо и цели

реализации концепции устойчивого развития» (Коптюг, 1993, с. 24). Под устойчивым развитием понимается «такая модель движения вперед, при которой достигается удовлетворение жизненных потребностей нынешнего поколения людей без лишения такой возможности будущих поколений» (Там же, с. 6).

Вследствие планетофизических преобразований и антропогенного воздействия, достигшего масштабов геологических процессов, скорость изменения природной среды резко увеличилась по сравнению с дотехногенным периодом. В результате парадигма сохранения естественно-природной устойчивости окружающей среды оказывается несостоятельной. Условием устойчивого развития должно быть стремление человечества к динамическому равновесию с быстро трансформирующейся природно-техногенной средой. Это предполагает необходимость изучения ускоряющихся природных изменений и динамики современных природно-техногенных систем. В документах ООН и ЮНЕСКО пока не отражена роль энергоемких и глобальных техногенных процессов в преобразовании геолого-геофизического пространства Земли. Эти воздействия можно подразделить на четыре группы: ресурсодобыча и переработка, выработка и потребление энергии, запуски ракет и ядерные взрывы. Добыча и переработка ресурсов сказывается на физико-химическом состоянии геосреды и структуре геофизических полей (электрического, магнитного, гравитационного). Выработка электроэнергии (к 1990 г. она достигла около 10^{19} Дж/год) оказывает огромное влияние на электромагнитное поле Земли. Передача электроэнергии и энергопотребление изменили характер геомагнитных бурь и магнитосферных возмущений, около 30 % которых связывают с функционированием ЛЭП. Сегодня мы фактически живем в абсурдном мире: человечество постоянно увеличивает расходы на ликвидацию (или хотя бы ослабление) последствий своей же собственной деятельности. Например, США тратят на восстановление природной среды до 40 млрд долларов в год.

Определяя место и роль человека в современном мире, необходимо иметь в виду следующее:

- 1) человек одновременно является элементом и природы и общества;
- 2) система «природа – человек – общество» является открытой и неравновесной, подчиняется законам неравновесной термодинамики и способна к саморазвитию при наличии потоков энергии, вещества и информации;

3) во взаимодействии человека с природой так или иначе проявляются все природные явления от космических до геологических;

4) труд человека представляет собой процесс обмена веществом между природой и техносферой;

5) экология в расширительном толковании, включающем экологическую геохимию, – это комплексная междисциплинарная наука, объектом изучения которой является система «природа – человек – общество», а основной задачей – постижение законов взаимодействия главных элементов этой системы.

Разрабатывая концепцию устойчивого развития, необходимо принимать сложившуюся ситуацию как данность и изучать устойчивость природно-техногенных систем в их эволюции. Необходимо научиться различать необратимые изменения в системах, которые могут привести к их разрушению (катастрофе), и изменения эволюционного тренда. Многообразие природно-техногенных систем (и геолого-техногенных, как их части) обусловлено сочетаниями различных природных (геологических) обстановок и различных техногенных нагрузок. При разработках классификаций природно-техногенных геосистем представляется перспективным предложенный А. И. Перельманом подход с использованием двухмерных матриц, реализующих принцип единства и борьбы противоположностей, в качестве которых могут выступать природные и техногенные компоненты. При этом величина техногенного воздействия на природные системы может быть выражена через интенсивность потоков вещества и энергии. Следовательно, устойчивость природно-техногенных систем будет определяться их способностью к некатастрофической утилизации потоков вещества и энергии данной интенсивности. Поэтому изучение природно-техногенных геосистем должно вестись параллельно в трех аспектах: субстанциальном, энергетическом и эволюционном. Известно (Земля, 1974), что представления ученых о глобальных (планетарных) геологических процессах базируются на различных гипотезах. Это связано с крайне ограниченными возможностями получения прямых достоверных данных о состоянии вещества в глубинах Земли и невозможности наблюдения за медленными процессами. Однако накопленные к настоящему времени косвенные данные, результаты многочисленных и разнообразных экспериментальных исследований и быстрый прогресс компьютерного моделирования позволяют с определенной

долей вероятности представить общую картину эволюции Земли, выделить наиболее существенные ее аспекты и оценить их влияние на современную и будущую экологическую ситуацию.

Геосистемы и процессы, в них происходящие, являются суперпозицией большого числа факторов, которые можно разделить на физические, химические и биологические. Каждая группа факторов с большей или меньшей детальностью изучается специалистами соответствующего профиля, а вот совместному их действию уделяется недостаточно внимания.

Автор вслед за В. И. Вернадским, Ю. Одумом, Н. Ф. Реймерсом, Г. А. Булкиным и другими считает, что наиболее эффективным подходом при изучении гео- и экосистем различного таксономического ранга является термодинамический. Можно даже сказать, что термодинамический подход является единственным универсальным инструментом для рассмотрения качественно различных геосистем в их сопоставлении и взаимосвязи. Термодинамика неравновесных систем, основы которой заложены в работах Р. Онзагера, И. Пригожина и других, рассматривает эволюцию открытых систем, обменивающихся с окружающим пространством веществом, энергией и информацией. Рассматривая современную геоэкологию (и экологическую геохимию, как ее часть) сквозь призму термодинамического анализа, можно сформулировать некоторые ключевые ее положения.

Земля является термодинамически открытой, эволюционирующей, саморазвивающейся системой, прогрессивное развитие которой определяется наличием внешнего потока энергии, вещества и информации.

Устойчивое развитие целостных систем возможно только при наличии упорядоченного потока вещества и энергии (Поздняков, 1994). Земля получает дополнительную энергию из Космоса и вследствие распада естественных радионуклидов. При этом радиоактивный распад обеспечивает более или менее равномерное во времени поступление энергии, в то время как поток энергии из космоса может существенно колебаться. Поэтому можно полагать, что **глобальные катаклизмы на планете Земля, нарушавшие ее устойчивое развитие в дотехногенный период, инициировались главным образом космическими причинами.**

По терминологии неравновесной термодинамики, Земля является сопряженной системой по отношению к окружающему ее космиче-

скому пространству. Геосистемы (земная кора, биосфера, ландшафт и т. д.) также являются сопряженными относительно систем более высокого таксономического ранга (основных). Установление ключевых характеристик основной системы, поставляющей в рассматриваемую (сопряженную) вещество, энергию и информацию, является одним из центральных аспектов процесса познания Природы. Особенно сложным является поведение сопряженных систем, находящихся под влиянием более чем одной основной системы. Это относится в первую очередь к пограничным системам, таким как биосфера, земная кора и им подобным, получающим вещество и энергию (и информацию) как из космического пространства, так и из глубин Земли. Смешение потоков вещества, энергии и информации может приводить как к количественным, так и к качественным изменениям, причем эти потоки могут быть как независимы друг от друга, так и взаимосвязаны.

Динамическое равновесие на планете Земля, при котором потоки вещества, энергии и информации до определенной степени взаимосогласованы, сложилось вследствие длительного эволюционного процесса. Решающий вклад в установление этого равновесия внесло живое вещество (по В. И. Вернадскому), не только приспособляющееся к меняющимся условиям среды обитания, но и само ее формирующее. Следовательно, **условием сохранения экологической комфортности на поверхности Земли является стабильность сложившихся круговоротов вещества.**

Гипергенные абиотические, биокосные и биотические системы характеризуются, как правило, большим числом независимых переменных и, следовательно, большим числом степеней свободы. Этому способствует высокая диспергированность твердых фаз, усиливающая роль поверхностных явлений, которые при определенных условиях также увеличивают вероятность геосистем.

Циклично-поступательное развитие целостных геосистем приповерхностной зоны Земли, представляющих собой статистические ансамбли, является вероятностным и подчиняется законам саморазвития. При этом эволюция таких систем не противоречит основным положениям равновесной термодинамики, что еще раз подтверждает тезис об универсальности термодинамического подхода при описании геосистем.

Одним из «достижений» человечества в двадцатом веке является то, что антропогенная деятельность достигла масштабов геологических процессов. Соответственно, в эволюционное развитие Природы активно вмешался техногенный компонент.

Термодинамический подход так же применим к системам общественным, как и к природным. С точки зрения термодинамики все системы равны. Именно поэтому термодинамический подход универсален, хотя толкование термодинамических параметров применительно к социально-экономическим системам нетривиально.

Критерием прогрессивной эволюции системы является рост ее внутренней энергии

$$\frac{dF}{dt} > 0,$$

который может осуществляться либо за счет возрастающего потребления внешней энергии (экстенсивное развитие)

$$\frac{dE}{dt} \geq 0,$$

либо за счет увеличения доли полезной работы (P), т. е. роста КПД (интенсивное развитие):

$$\text{КПД} = \frac{P}{E}; \quad \frac{dP}{dt} > 0.$$

При экстенсивном развитии одновременно с ростом потребления энергии увеличивается и ее диссипация в окружающую среду. Существование предела на диссипацию энергии (закон одного процента) ограничивает и ее потребление. То же относится и к рассеиванию вещества – техногенному давлению, лимитируемому законом десяти процентов.

Критерием экологичности социально-экономических систем является сбалансированность входящих и выходящих потоков вещества, энергии и информации с параметрами окружающей среды.

ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ

Акватированный ион – ион в водном растворе, окруженный оболочкой из диполей воды.

Аридный (климат) (от лат. *aridus* – сухой) – сухой.

Банк данных – информационно-справочная система, содержащая накопленную и поддерживаемую в рабочем состоянии совокупность сведений (базу данных) и программ, необходимых для решения определенного набора задач (Реймерс, 1992а).

Беккерель – единица радиоактивности, соответствующая одному распаду в секунду.

Биогеоценоз – сложная природная система, представляющая собой взаимосвязанную совокупность биотических (растительность, животный мир, микроорганизмы) и абиотических (литосфера, гидросфера, атмосфера) компонентов, расположенная на определенной территории, соответствующей низшему таксону территориального деления биосферы – фации. В определении В. Н. Сукачева (1972) таксономическая размерность территории отсутствует.

Биокосная система – система, включающая как органические, так и неорганические компоненты.

Биосфера – глобальная экосистема – оболочка Земли, состав, строение и энергетика которой в существенной мере определяется деятельностью живых организмов, включает верхнюю часть литосферы, гидросферу и нижнюю часть атмосферы. По В. И. Вернадскому, биосфера – область существования живого вещества.

Биота – любая совокупность (исторически сложившийся комплекс) живых организмов.

Биотоп – относительно однородное по абиотическим факторам среды пространство, занятое биоценозом. Синоним – местообитание.

Биоценоз – сообщество продуцентов, консументов и редуцентов, входящих в состав одной экосистемы и населяющих определенный, сравнительно однородный участок суши или водоема (биотоп).

Возбужденная сейсмичность – сейсмичность, вызванная относительно слабым воздействием (как правило, речь идет о техногенном воздействии).

Выщелачивание металлов – извлечение металлов из твердой фазы с помощью химических реагентов или бактерий.

Географическая оболочка – оболочка Земли, в которой ее основные составляющие (литосфера, гидросфера, атмосфера и живое вещество) выступают как равноправные партнеры. Может рассматриваться как предтеча биосферы.

Геоконсервация – консервация в геологической среде (например, радиоактивных отходов).

Геокриология – наука о системах и процессах в криолитозоне.

Геоморфология – дисциплина, занимающаяся изучением форм земной поверхности и Земли в целом.

Геотехнология – добыча полезного компонента непосредственно на месте его залегания путем перевода в подвижное состояние в результате физических, химических, микробиологических или других процессов.

Геофизика – наука о физических процессах и явлениях в различных оболочках Земли.

Геохимический барьер – участок земной коры, на котором на коротком расстоянии вследствие смены условий происходит уменьшение подвижности химических элементов.

Геохимические системы – совокупности взаимосвязанных единиц вещества в различных геологических условиях.

Геохимия – наука о содержании и перераспределении химических элементов в Земле в целом и различных ее частях.

Гидрогеология – учение о гидросфере Земли.

Гидроксокомплексы – комплексные соединения металлов с гидроксил-ионом.

Гидроксоформы – см. Гидроксокомплексы.

Гидротермы – горячие водные растворы.

Гипергенез – совокупность геологических процессов, протекающих в приповерхностной зоне Земли в условиях невысоких температур и давлений.

Глубинные разломы – разломы, уходящие на большую глубину и прослеживающиеся на многие сотни километров, не смещающиеся в пространстве и длительно развивающиеся по одним и тем же швам (Геологический словарь, 1955).

Гомеостаз – способность экосистемы сохранять устойчивость к внешним воздействиям.

Горный удар – откалывание пород от горного массива, как результат механических напряжений, сопровождающееся ударной волной.

Граница Конрада – граница между базальтовым и гранитным слоями земной коры.

Граница Мохоровичича – граница между мантией и земной корой.

Дезинтеграция – разрушение, измельчение.

Дестрикторы – химические элементы, ослабляющие структурность воды.

Диagenез – преобразование осадков в горные породы под воздействием повышенных температур.

Диaпиризм – проникновение (прорыв) некоторого геологического тела сквозь толщу пород (отложений).

Диссипация – рассеивание.

Живое вещество – совокупность и биомасса живых организмов, населяющих Земли, вне зависимости от их систематической принадлежности.

Зона криогенеза – область, охваченная процессами, протекающими при отрицательных температурах.

Информация – 1) результат процесса преобразования материи, взаимодействие взаимодействующих явлений; 2) некоторая совокупность сведений, определяющих меру наших знаний о тех или иных событиях, явлениях, фактах и их взаимосвязи.

Кадастр – систематизированный свод данных, включающий качественную и количественную опись объектов или явлений.

Кларк – среднее содержание химических элементов в земной коре, какой-либо ее части, Земле в целом, а также в планетах и других космических объектах.

Конвекция – гравитационное перемещение вещества в жидкости или газе, обусловленное разной плотностью при разных температурах

Кондуктивный перенос тепла – перенос тепла за счет теплопроводности.

Кора выветривания – результат разрушения коренных пород под воздействием экзогенных факторов (воды, воздуха, солнечных лучей и т. д.).

Криолитозона – область распространения сезонной или многолетней мерзлоты.

Кристаллический фундамент – совокупность коренных пород определенной территории.

Кюри – радиоактивность 1 г радия, что соответствует $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду.

Ландшафт – 1) природный географический комплекс, определяемый как сравнительно небольшой специфический и однородный участок земной поверхности, ограниченный естественными рубежами, в пределах которых природные компоненты находятся в сложном взаимодействии и приспособлены друг к другу (Реймерс, 1992a); 2) генетически единая геосистема, однородная по зональным и аazonальным признакам, заключающая в себе специфический набор сопряженных локальных геосистем (Исаченко, 1991).

Литосфера – твердая оболочка Земли. Часто употребляется как синоним земной коры.

Литофильные – элементы, характерные для земной коры (литосферы).

Магма – расплавленная горная порода.

Магматизм – совокупность процессов, протекающих с участием магмы.

Магматический очаг – область существования расплавленных пород (магмы).

Мантия – твердая, но до некоторой степени пластичная оболочка Земли, расположенная между ядром и земной корой. Распространено деление мантии на нижнюю и верхнюю.

Метаморфизм – совокупность процессов преобразования горных пород под воздействием высоких температур и давлений, как правило, без изменения валового состава.

Метаморфогенные воды – воды, образовавшиеся вследствие процессов метаморфизма.

Моделирование – изучение сложной системы или процесса с помощью некоторого упрощенного аналога.

Морозное пучение – образование холмиков и небольших холмов на поверхности Земли в зоне мерзлоты за счет повышения льдистости пород.

Ноосфера – сфера разума – высшая стадия развития биосферы, когда разумная деятельность человека становится определяющим фактором.

Оползень – отрыв и смещение земляных масс или горных пород по склону под действием силы тяжести.

Опустынивание – процесс, приводящий к потере природной экосистемой сплошного растительного покрова с дальнейшей невозможностью его восстановления без участия человека (Вронский, 1996).

Осмотически поглощенная вода – вода, образующаяся за счет избирательной диффузии воды в направлении поверхности частиц («поверхностный» осмос), обусловленной разницей концентраций раствора в пленке и в свободной водной фазе.

Отверждение высокоактивных отходов – перевод искусственных радионуклидов в инертное состояние путем их связывания в некоторый твердый композит (керамику, стекло).

Пенепленизация рельефа – выравнивание.

Перидотит – горная порода основного состава, характерная для верхней мантии.

Плюм – некоторый объем расплавленных пород, оторвавшихся от магматического очага или жидкого ядра.

Поллютант – вещество, загрязняющее среду жизнеобитания (синоним – загрязнитель).

Почва – выходящие на дневную поверхность горизонты горных пород, естественно измененных под влиянием воды, воздуха и различного рода организмов – живых или мертвых, что определяет состав, структуру и другие свойства таких образований (Докучаев, 1950).

Регрессия моря – отступление от суши.

Римский клуб – международная неправительственная организация, деятельность которой направлена в основном на анализ возможностей разрешения глобальных экологических проблем, таких как истощение природных ресурсов, загрязнение среды обитания, обеспечение населения продовольствием и т. д. Основан в 1968 г. в Риме, объединяет около 100 ведущих специалистов по разным направлениям наук.

Рифт – (от англ. *rift* – расселина, ущелье, англ.) – опущенный участок земной коры, ограниченный разрывными нарушениями по крутопадающим поверхностям.

Рудные кондиции – минимальные концентрации полезного компонента в товарной руде, обусловленные существующей технологией ее переработки.

Сейсмические волны – распространяющиеся в Земле волны, вызванные некоторым ударным воздействием: взрывом, землетрясением и т. д.

Сейсмическое зондирование – исследование Земли с помощью сейсмических волн.

Сель – мощный грязевой поток, образующийся в горных водотоках вследствие интенсивных дождей.

Сиалические (от Si, Al) **элементы** – элементы, которые при кристаллизационной дифференциации переходят преимущественно в легкоплавкую фазу, формирующую гранитоиды.

Сидерофильные элементы – (сидерос – железо) – Fe, Ni, Co и элементы платиновой группы.

Среда (географическая, геологическая и т. д.) – компонент материального пространства, в котором находится и с которым взаимодействует рассматриваемый объект (человек, человеческое общество, другой живой организм, популяция).

Среда жизнеобитания – области литосферы, гидросферы и атмосферы, населенные живыми организмами.

Среда жизнеобеспечения – оболочки Земли (геосферы), которые благодаря протекающим в них процессам, обеспечивают определенные благоприятные для жизни условия в среде жизнеобитания.

Срединно-океанический хребет – подводное горное сооружение, образовавшееся вследствие тектонических процессов.

Стрикторы – химические элементы, усиливающие структурность воды.

Структурная температура – температура, при которой чистая вода имеет ту же структурность, что и раствор данного состава и концентрации. Аналогично **структурное давление**.

Талик – скопление жидкой водной фазы (рассола) в толще мерзлых пород.

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент.

Тектоника плит – современное научное направление в геологии.

Тектонические процессы – подвижки горных пород, обусловленные различными причинами.

Техногенез – вся совокупность производственной деятельности человека.

Техносфера – область, затронутая техногенезом.

Технофильность – отношение величины годовой добычи данного химического элемента (в тоннах) к его кларку.

Токсиканты – вещества или элементы, опасные для человека или других организмов.

Толерантность (лат. *tolerantia* – терпение) – способность организмов, их сообществ или экосистем переносить отклонения экологических параметров от оптимальных.

Торнадо – вихревые воздушные потоки, образующиеся на поверхности Земли.

Трансгрессия моря – наступление моря на сушу.

Триггерные (процессы) – опасные.

Фация – природный территориальный комплекс, на всем протяжении которого сохраняется одинаковая литология поверхностных пород, одинаковый характер рельефа и увлажнения, один микроклимат, одна почвенная разность и один биоценоз (Солнцев, 1962).

Фемические элементы (от Fe, Mg) – элементы, которые при кристаллизационной дифференциации переходят преимущественно в тугоплавкую фазу, формирующую базальтоиды.

Флюид – гомогенная водная фаза при температуре выше критической.

Халькофильные – элементы, которые, подобно меди, склонны образовывать сульфиды.

Хвостохранилище – замкнутый (или полузамкнутый) бассейн для хранения жидких отходов производства.

Хемосорбция – адсорбция с образованием химических связей.

Цунами – гигантские волны (у побережья до 50 м высотой), возникающие вследствие подводных землетрясений или извержений, распространяющиеся с высокой скоростью.

Экзодинамический процесс – процесс, происходящий в приповерхностных условиях.

Экзотермическая реакция – реакция, протекающая с выделением тепла.

Экологическая геофизика – направление разведочной геофизики, объединяющее геофизические исследования верхней части геологического разреза и прилегающих частей атмосферы с целью решения разнообразных экологических задач (Вахромеев, 1995).

Экология – 1) раздел биологии, изучающий взаимоотношения организмов и их системных совокупностей между собой и с окружающей средой; 2) дисциплина, изучающая общие законы функционирования экосистем

различного иерархического уровня; 3) комплексная наука, изучающая среду обитания биоты (включая человека); 4) наука о выживании в окружающей среде (Реймерс, 1992а).

Эмерджентность – наличие у сложных систем свойств, отсутствующих у составляющих ее элементов.

Эндогенный – (процесс, объект и т. д.) глубинный, имеющий место в области повышенных температур и давлений.

Эрозия – разрушение и снос массивов горных пород на поверхности суши.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Рекомендованная литература

- Алексеев В. А.* Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 626 с.
- Алексеев В. А.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: Учебник. М.: Логос, 2000. 354 с.
- Алексеев В. А., Алексеев Л. П.* Биосфера и жизнедеятельность: Учеб. пособие. М.: Логос, 2002. 212 с.
- Алексеев В. А., Суворинов А. В., Алексеев В. А., Бофанова А. Б.* Металлы в окружающей среде. Почвы геохимических ландшафтов Ростовской области: Учеб. пособие. М.: Логос, 2002. 312 с.
- Барabanов В. Ф.* Введение в экологическую геохимию. СПб.: С-Петербург. гос. ун-т, 1994. 142 с.
- Барabanов В. Ф.* Геохимия: Учебник для вузов. Л.: Недра, 1985. 423 с.
- Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В.* Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1976. 248 с.
- Богдановский Г. А.* Химическая экология. М.: Изд-во МГУ, 1994. 237 с.
- Брандлоу А. Х.* Геохимия: Пер с англ. М.: Недра, 1984. 463 с.
- Вернадский В. И.* Очерки геохимии. М., 1927. 368 с.
- Вернадский В. И.* Труды по геохимии. М.: Наука, 1994. 495 с.
- Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.
- Дегенс Э. Т.* Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967. 298 с.
- Земля. Введение в общую геологию: В 2 т. / Ферхуген Дж., Тернер Ф., Вейс Л., Вархафтиг К., Файф У. М.: Мир, 1974. 845 с.*
- Коржинский Д. С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 103 с.
- Лукашев К. И., Лукашев В. К.* Геохимия зоны гипергенеза. Минск: Наука, 1975. 423 с.
- Перельман А. И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1989.
- Перельман А. И., Касимов Н. С.* Геохимия ландшафта: Учеб. пособие. М.: Астрель, 1999. 768 с.
- Саит Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П.* Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
- Сауков А. А.* Геохимия. М.: Наука, 1975. 480 с.

- Селинов И. П.* Структура и систематика атомных ядер. М.: Наука, 1990. 112 с.
- Смит Ф. Гордон* Физическая геохимия. М.: Недра, 1968. 472 с.
- Сочава В. Б.* Введение в учение о геосистемах. Новосибирск: Наука, 1978. 318 с.
- Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во Лен. ун-та, 1967. 443 с.
- Ферман А. Е.* Избр. тр.: В 4 т. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 4. 858 с.
- Шварцев С. Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.

Использованная литература

- Айвазян С. М.* Ряды сходимости валентных изотопов. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1967. 318 с.
- Алексеев В. А.* Геохимия ландшафта и окружающая среда. М.: Недра, 1990. 142 с.
- Арабаджи В. И.* О некоторых электрических свойствах воды и льда // Журн. эксперим. и теор. физики. 1956. Т. 30, № 1. С. 193–195.
- Бажин Н. М.* Фотохимические процессы в тропосфере // Фотохимические процессы земной атмосферы / Под. ред. К. Я. Кондратьева. М.: Наука, 1990. С. 5–7.
- Бактериальная палеонтология* / Абызов С. С., Велш М., Вестал Ф., Воробьев Е. А. и др. М.: Изд-во ПИН РАН, 2002. 188 с.
- Баранов Э. Н.* Геохимические поля рудообразующих систем: генетические и прикладные аспекты // Разведка и охрана недр. 1998. № 3. С. 16–19.
- Бгатов В. И.* Подходы к экогеологии. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1993. 220 с.
- Белов Н. В., Годовиков А. А., Бакакин В. В.* Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 206 с.
- Бордонский Г. С., Филиппова Т. Г.* Влияние перколяции на диэлектрические свойства мерзлых дисперсных сред // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4, № 1. С. 21–26.
- Булатов В. И.* Россия радиоактивная. Новосибирск: ЦЭРИС, 1996. 272 с.
- Булкин Г. А.* Введение в статистическую геохимию. Л.: Недра, 1972. 206 с.
- Быховер Н. А.* Научно-технический прогресс и проблемы минерального сырья. М.: Недра, 1979. С. 222.
- Вейнберг Б. П.* Лед. Свойства, возникновение и исчезновение льда. М.; Л.: Гостехиздат, 1940. 524 с.
- Вигдорчик Е. М., Шейнин А. Б.* Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л.: Химия, 1971. 248 с.

Виноградов В. И. Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Наука, 1980. 191 с.

Винокуров С. Ф., Новиков Ю. Н., Усатов А. В. Фуллерены в геохимии эндогенных процессов // Геохимия. 1997. № 9. С. 937–944.

Гавриленко В. В. Экологическая минералогия и геохимия месторождений полезных ископаемых. СПб., 1993. 149 с.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

Геологический словарь: В 2 т. М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по геологии и охране недр, 1955.

Глазовский Н. Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере / Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М.: Наука, 1982. С. 7–28.

Глобальные изменения природной среды / Под ред. Н. Л. Добрецов, В. И. Коваленко. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГТМ, 1998. 350 с.

Говорушко С. М. Влияние хозяйственной деятельности на окружающую среду. Владивосток: Дальнаука, 1999. 171 с.

Годовиков А. А. Введение в минералогию. Новосибирск: Наука, 1973, 554 с.

Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1983. 642 с.

Голубев В. Н., Селивестров Ю. Г., Сократов С. А. Особенности миграции водяного пара на границе мерзлый грунт – снежный покров // Криосфера Земли. 1997. Т. 1, № 3. С. 39–43.

Голубев В. С. Динамика геохимических процессов. М.: Недра, 1981. 206 с.

Голубев В. С. Теория динамики геохимических процессов // Геологический журнал. 1983. Т. 43, № 2. С. 1–7.

Голубев В. С., Беус А. А. Теоретическая модель взаимодействия рудоносного раствора с вмещающими породами // Геол. рудн. м-ний. 1968. № 1. С. 68–79.

Голубев В. С., Шаповалова Н. С. Человек в биосфере. М.: ЛА «Варяг», 1995. 127 с.

Горшков С. П. Экзодинамические процессы освоенных территорий. М.: Недра, 1982. 286 с.

Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Российской Федерации в 2002 году». М., 2003.

Грачев М. А., Лихошвай Е. В., Воробьева С. С., Хлыстов О. М., и др. Сигналы палеоклиматов верхнего плейстоцена в осадках озера Байкал // Геология и геофизика. 1997. Т. 38, № 5. С. 957–980.

Добрецов Н. Л., Кирдяшкин А. Г., Кирдяшкин А. А. Глубинная геодинамика. 2-е изд., доп. и перераб. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «ГЕО», 2001. 409 с.

- Докучаев В. В.* Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР. 1950. Т. 4. 411 с.
- Достовалов Б. Н.* Структуры, фазовые переходы и свойства свободной и связанной воды // Междунар. конф. по мерзлотоведению. Якутск, 1973. Вып. 4. С.116–125.
- Дубнищева Т. Я.* Концепции современного естествознания. Новосибирск: ЮКЭА, 1997. 830 с.
- Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Физическая химия. М.: Изд-во лит. по черн. и цв. металлургии, 1963. 674 с.
- Заварицкий А. Н., Соболев В. С.* Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по геологии и охране недр, 1961. 383 с.
- Иванов А. В.* Теория криогенных и гляциогенных гидрохимических процессов / Итоги науки и техники. Сер.: Гляциология. М.: Изд-во АН СССР, 1987. 234 с.
- Иванов В. В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. М.: Недра, 1994. Кн. 1. 304 с.
- Игнатов А. А., Птицын А. Б.* Модель динамики выщелачивания руд цветных металлов // ФТПРПИ. 1985. № 4. С 84–89.
- Израэль Ю. А.* Проблемы мониторинга и охраны окружающей среды. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 486 с.
- Израэль Ю. А.* Экология и контроль окружающей среды. М.: Гидрометеиздат, 1984. 560 с.
- Израэль Ю. А., Назаров И. М., Прессман А. Я.* Кислотные дожди. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 270 с.
- Исаченко А. Г.* Ландшафтоведение и физико-географическое районирование. М.: Высш. шк., 1991. 364 с.
- Карпов И. К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 125 с.
- Кислотность атмосферных осадков на территории СССР. Л.: Гос. ком. СССР по гидромет., 1991. 220 с.
- Ковалев В. П., Мельгунов С. В., Пузанков Ю. М., Раевский В. П.* Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду (геохимические барьеры на смектитовой основе). Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГТМ. 1996. 162 с.
- Колонин Г. Р., Птицын А. Б.* Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск: Наука, 1974. 102 с.
- Кондратьев К. Я.* Аэрозоль и климат. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 169 с.
- Кондратьев К. Я., Поздняков Д. В.* Вторичные аэрозоли в атмосфере // Фотохимические процессы земной атмосферы / Под. ред. К. Я. Кондратьева. М.: Наука, 1990. С.7–10.

Коптюг В. А. Конференция ООН по окружающей среде и развитию (Рио-де-Жанейро, июнь 1992 г.), Информационный обзор / РАН Сиб. отд-ние. Новосибирск, 1993. 62 с.

Королев В. А. Мониторинг окружающей среды / Под ред. В. Т. Трофимова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 270 с.

Корсунов В. М., Красеха Е. Н., Ральдин Б. Б. Методология почвенных эколого-географических исследований и картографии почв. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2002. 230 с.

Котлов Ф. В. Изменение геологической среды под влиянием деятельности человека. М.: Недра. 1978. 261 с.

Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н. Окислительно-восстановительные потенциалы подземных вод // Геохимия. 1992. № 4. С. 467–482.

Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.

Куценогий К. П., Куценогий П. К. Мониторинг химического и дисперсного состава атмосферных аэрозолей Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 457–471.

Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы: Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1998. 333 с.

Летников Ф. А. Синергетические аспекты изучения природных открытых неравновесных систем // Геохимия. 2000. Т. 370, № 2. С. 212–215.

Лопаткин А. А. Новые тенденции в термодинамике адсорбции на твердых поверхностях // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1987. С. 89–127.

Лукашев К. И. Геохимическое поведение элементов в гипергенном цикле миграций. Минск: Наука и техника, 1964. 461 с.

Макхиджани А. Вопросы краткосрочного и среднесрочного обращения с высокорadioактивными отходами в США // Энергетика и безопасность. № 9. 1999. С. 1–27.

Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 268 с.

Наумов А. А., Птицын А. Б. Поисковые процедуры в задачах управления процессами выщелачивания руд // Материалы V Всесоюзн. школы «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Новосибирск, 1985. С. 199–201.

Новиков Э. А. Человек и литосфера. Л.: Недра, 1976. 157 с.

Общее мерзлотоведение (геокриология). М.: Изд-во МГУ. 1978. 463 с.

Овчинников Л. Н. Прикладная геохимия. М.: Недра, 1990. 248 с.

Основы геокриологии. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Ч. 1. 459 с.

Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1982. 284 с.

Пармон В. Н. Введение в термодинамику неравновесных процессов: В 2 ч. Новосибирск: НГУ, 1998.

Пененко В. В., Алоян А. Е., Бажин Н. М. Численное моделирование фотохимических превращений выбросов NO_x , CH_4 , H_2CO , CO , CO_2 в атмосфере города // Фотохимические процессы земной атмосферы / Под. ред. К. Я. Кондратьева. М.: Наука. 1990. С. 95–98.

Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра. 1972. 288 с.

Пиннекер Е. В. Экологические проблемы гидрогеологии. Новосибирск: Наука, 1999. 128 с.

Питулько В. М. Вторичные ореолы рассеяния в криолитозоне. Л.: Недра, 1977. 177 с.

Поздняков А. В. Взаимопереходы порядка и хаоса, циклы и история развития целостных систем // Проблемы самоорганизации. Томск, 1994. Вып. 1.

Прикладная химическая термодинамика / Барри Т., Дейвис Р., Дженкинс Дж., Гиббонс Р.; пер. с англ. М.: Мир, 1988. 281 с.

Птицын А. Б. Геохимия: Крат. курс лекций для химиков-экологов. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1996. 111 с.

Птицын А. Б. Особые свойства пленочных растворов и их роль в геохимических процессах // Геохимия. 1998. № 12. С. 1291–1297.

Птицын А. Б. Условия образования висмутовых сульфосолей меди в гидротермальных растворах (по экспериментальным и расчетным данным). Новосибирск, 1972.

Птицын А. Б. Физико-химические аспекты геотехнологии металлов в зоне криогенеза: Автореф. дис. ... д-ра наук. Новосибирск, 1992.

Птицын А. Б., Куляпина Е. Д. Экспериментальное изучение поровых растворов // Геология и геофизика. 1996. Т. 37, № 3. С. 47–54.

Птицын А. Б., Сысоева Е. И. Некоторые вопросы геохимии меди в криолитозоне // Геология и геофизика. 1988. № 12. С. 54–61.

Птицын А. Б. О расчете температуры замерзания водных растворов электролитов // Геохимия. 1995. № 3. С. 456–461.

Пуртов П. А. Введение в неравновесную химическую термодинамику: Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2000. 97 с.

Расул С. Химия нижней атмосферы. М.: Мир, 1976. 578 с.

Ретеюм А. Ю. Земные миры. М.: Мысль, 1988. 266 с.

Ровинский Ф. Я., Егоров В. И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 184 с.

Розанов А. Ю. Некоторые вопросы бактериального минерало- и седиментообразования // Бактериальная палеонтология: Тез. Междунар. конф. М.: ПИН РАН, 2002. С. 68.

Россия в условиях глобальных изменений окружающей среды и климата. М., 1996. Вып. 3.

Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

Рыженко Б. Н., Мельникова Г. Л., Шваров Ю. В. Основные черты формирования химического состава водных растворов земной коры // Геохимия. 1977. № 6. С. 819–830.

Рябошапко А. Г. Атмосферный цикл серы // Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние не него деятельности человека. М.: Наука, 1983. С. 80–150.

Селинов И. П. Периодическая система изотопов // ЖЭТФ. 1934. Т. 4, вып. 7. С. 666–676.

Сидоренко А. В. Новое в учении о биосфере: 22-е чтения им. В. И. Вернадского. М.: Наука, 1984. 15 с.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 332 с.

Справочник по растворимости солевых систем: В 4 т. М.: Госхимиздат, 1953–1963.

Трахтенберг И. М., Коришун М. Н. Ртуть и ее соединения в окружающей среде. Киев: Высш. шк., 1990. 230 с.

Трофимов В. Т., Герасимова А. С., Красиловa Н. С. Устойчивость геологической среды и факторы, ее определяющие // Геоэкология. 1994. № 2. С. 18–28.

Трофимов В. Т., Зилинг Д. Г. Экологическая геология и ее логическая структура // Вестн. Моск. гос. ун-та. Сер.: Геологическая. 1995. № 4. С. 33–45.

Трунин Р. Ф. Сжатие конденсированных веществ высокими давлениями ударных волн (лабораторные исследования) // Усп. физ. наук. Т. 171. № 4. С. 387–414.

Тютюнов И. А. Криогенные процессы в почвах и горных породах. М.: Наука, 1965. 164 с.

Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2002. 527 с.

Уеда С. Новый взгляд на Землю: Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 213 с.

Уошборн А. Л. Мир холода. М.: Прогресс, 1988. 380 с.

Федякин Н. Н. Изменение структуры воды в результате пленочного движения // Современное представление о связанной воде в породах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С.82–94.

Чантурия В. А., Макаров В. Н., Васильева Т. Н., Макаров Д. В., Кременецкая И. П. Особенности процессов окисления сульфидов меди, никеля и железа в заскладированных горнопромышленных отходах // Цветные металлы. 1998. № 8. С. 14–18.

Черкашин А. К. Полисистемный анализ и синтез. Новосибирск: Наука, 1997. 499 с.

Чистотинов Л. В. Миграция влаги в промерзающих неводонасыщенных грунтах. М.: Наука, 1973. 144 с.

Шварц С. С. Эволюция биосферы и экологическое прогнозирование. Докл. на юбилейной сессии АН СССР, посвящ. 250-летию АН СССР. М., 1975. 23 с.

Шварцев С. Л., Лукин А. А. Гидрогеохимическая зональность подземных вод некоторых сульфидных месторождений в многолетнемерзлых породах // Криогенные процессы в почвах и горных породах. М.: Наука, 1965. С. 141–149.

Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды / Науч. ред. чл.-корр. РАН Г. В. Поляков. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГТМ, 1996. 248 с.

Экологическая химия. Основы и концепции: Пер. с нем. / Под ред. Ф. Корте. М.: Мир, 1996. 396 с.

Юргенсон Г. А. Геохимия ландшафта. Чита: Изд-во ЗабГПУ, 2000. 154 с.

Яхонтова Л. К., Груднев А. П. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: Изд-во МГУ, 1978. 229 с.

Allan R. J., Hornbook E. H. W. Development of geochemical techniques in permafrost, coppermine river region // Can. Mining J. 1970. Vol. 91? № 4. P. 799–805.

Allegre C. J. Chemical geodynamic // Tectonophysics. 1982. Vol. 81. P. 109–132.

Duursma E. K., Carroll J. Environmental Compartments. Equilibria and Assessment of Processes Between Air, Water, Sediments and Biota. Springer-Verlag, 1996. 280 p.

Epstein S. Nuclear processes in geologic settings. Washington, D.C., Natl. Acad. Sci., U.S. Natl. Research Council, Publ., 1957. 400 p.

Global ecology / Ed. by Charles H. Southwiche-Sunderland: Sinauer assoc. 1985. Vol. 11. 323 p.

Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures // Amer. J. of Sci. 1969. Vol. 267. № 7.

Harkins W. D. The physical chemistry of surface films. N. Y.: Reinhold, 1952. 413 p.

Isamu K., Hironobu O., Makoto Y. Four-dimensional respons of the aquifer and aquitard system in Tokyo to groundwater withdrawal and regulation // Environ. Res. Cent. Pap., 1993. № 16. P. 1–53.

Kikuchi H. Overview of power // Space Sci. Rev. 1983. Vol. 35. № 1. P. 34–41.

Letowski F., Augustowska R. Ore leaching model with partial decomposition of rocks // Hydrometallurgy. 1980. № 6. P. 135–146.

Maruyama Sh. Plum tectonics // *J. Geol. Soc. Japan.* 1994. Vol. 100, № 1. P. 24–34.

Muller S. C. Experimental investigations of precipitation patterns. Nonequilibrium cooperative phenomena in physics and related fields, 1984. P. 249–257.

Muller S. C., Venzl G. Pattern formation in precipitation processes. Lecture Notes in Biomathematics. Springer-Verlag, 1984. P. 254–277.

Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits // *Econ. Geol.* 1972. Vol. 67. P. 551–578.

Olson J. S., Watts J. A., Allison L. J. Carbon in live vegetation of major world ecosystems // *Environ. Sci. Div.* 1983. 164 p.

Orel A. E., Seinfeld J. H. Nitrate formation in atmospheric aerosols // *Environ. Sci. And Technol.* 1977. Vol. 11. P. 1000–1007.

Pekeris C. L. Thermal convection in the interior of the earth, *Monthly Notices Roy/ Astron. Soc., Geophes.* 1935. Suppl. 3. P. 343–367.

Takenaka N., Ueda A., Maeda Y. Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution // *Nature.* 1992. Vol. 358. № 27. P. 736–738.

Urey H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances // *J. Chem. Soc.* 1947. Vol. 8. P. 562–581.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Основы физико-химического анализа (геометрической термодинамики) и его приложение к геохимии	10
Законы и понятия равновесной термодинамики	11
Фазовые диаграммы состояния	16
Глава 2. Геохимия элементов	33
История открытия	33
Свойства химических элементов, определяющие их геохимическое поведение.....	36
Систематизации химических элементов	48
Содержание и распространенность химических элементов в земле.....	62
Геохимия изотопов.....	63
Экологическая геохимия элементов	72
Глава 3. Геохимия процессов	82
Химическая эволюция земли	82
Энергетика геохимических процессов	84
Кинетика и динамика геохимических процессов	88
Геохимические барьеры.....	96
Некоторые критерии классификации геохимических процессов	99
Эндогенные процессы.....	100
Экзогенные процессы	115
Геохимические циклы и круговороты	145
Индикаторы условий геохимических процессов.....	151
Глава 4. Геохимия систем	153
Подзаголовок	151
Эндогенные системы	170
Экзогенные системы	174
Биохимические системы.....	190
Глава 5. Геохимия техногенеза	194
Техногенное (антропогенное) воздействие на окружающую среду	194
Энергетическое воздействие	207
Техногенные геохимические системы.....	208
Заключение	216
Терминологический словарь	222
Список литературы	227

Учебное издание

Птицын Алексей Борисович

ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ

Учебное пособие

Редактор *К. В. Шмугурова*
Оригинал-макет *К. В. Шмугуровой*
Дизайн обложки *Е. В. Неклюдовой*

Подписано в печать 16.09.2013
Формат 60 × 84 1/16. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 14,9. Усл.-печ. л. 13,9. Тираж 70 экз.

Заказ №
Редакционно-издательский центр НГУ.
ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск.