

С.Г. Левина, А.А. Сутягин, И.Н. Лиходумова

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

С.Г. Левина, А.А. Сутягин, И.Н. Лиходумова

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебно-практическое пособие

Челябинск
2022

УДК 550.4 (076)

ББК 26.301 я 73

Л 36

Левина, С.Г. Геохимия окружающей среды: учебно-практическое пособие / С.Г. Левина, А.А. Сутягин, И.Н. Лиходумова. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2022. – 120 с. – ISBN 978-5-907611-64-1. – Текст: непосредственный.

Пособие предназначено для методического обеспечения практических занятий по дисциплине «Геохимия окружающей среды». Целью сборника является повышение эффективности самостоятельной подготовки студентов при подготовке к занятиям, а также оформлению работ. Каждая работа сопровождается теоретическим введением, вопросами для предварительной подготовки, а также подробным содержанием заданий, направленных на организацию деятельности студентов.

Издание предназначено для организации аудиторной и внеаудиторной работы студентов педагогических вузов, обучающихся по профилям подготовки бакалавров «Биология. Химия» и «Природопользование», а также по профилю подготовки магистратуры «Естественно-географическое образование».

Пособие может быть использовано учителями школ и преподавателями учреждений дополнительного образования как источник дополнительного материала при подготовке уроков, связанных с изучением окружающей среды.

Рецензенты: Авдин В.В., д-р хим. наук, профессор

Лисун Н.М., канд. пед. наук, доцент

ISBN 978-5-907611-64-1

© С.Г. Левина, 2022

© А.А. Сутягин, 2022

© И.Н. Лиходумова, 2022

© Издательство Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»	8
Практическая работа 1 ГЕОХИМИЯ КАК КОМПЛЕКСНАЯ НАУКА ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ	8
Практическая работа 2 ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ	16
Практическая работа 3 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КАРТИРОВАНИЕ	26
Практическая работа 4 МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ПОНЯТИЯ О ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ	34
Практическая работа 5 АНАЛИЗ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА И ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЕ	46
Практическая работа 6 ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	54
Практическая работа 7 АНАЛИЗ РАДИАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЛАНДШАФТОВ	60
Практическая работа 8 АНАЛИЗ ЛАТЕРАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЛАНДШАФТОВ	68
Практическая работа 9 ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖЕК	74

Практическая работа 10	
ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	106
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	108
ПРИЛОЖЕНИЕ. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ	111

ВВЕДЕНИЕ

Целью дисциплины «Геохимия окружающей среды», изучаемой студентами естественно-научных направлений, является знакомство с процессами, принципами и закономерностями, лежащими в основе формирования химического состава окружающей среды, геохимическими свойствами элементов, законами их миграции и трансформации. Изучение описываемых процессов позволяет глубже разобраться в сложных природных процессах, итогом которых является накопление и распределение химических элементов в отдельных компонентах окружающей среды, а также получить представление о использовании геохимических методов для оценки экологического состояния территории и выявления очагов химического загрязнения. Как комплексная дисциплина геохимия позволяет обобщить, конкретизировать и расширить представления о ключевых понятиях и законах химии, геологии и природопользования и их проявлении в окружающей среде.

Студент, изучивший дисциплину «Геохимия окружающей среды» и выполнивший практические работы, должен знать:

- 1) теоретические основы геохимии окружающей среды;
- 2) кларковый состав литосферы, атмосферы, гидросферы, биосферы;
- 3) основные закономерности распространения химических элементов в геосферах и ландшафтах Земли;
- 4) виды миграции химических элементов и факторы, определяющие особенности миграции;

5) основные геохимические методы изучения окружающей среды, прикладное значение геохимии окружающей среды;

6) основные геохимические научные школы, иметь собственную научную позицию в отношении содержания их учений и уметь аргументировать её.

Студент должен уметь:

1) анализировать кларковый состав компонентов окружающей среды;

2) проводить расчет основных геохимических показателей и базовых геохимических коэффициентов;

3) находить и использовать ранее накопленную геохимическую информацию: справочники, словари, учебную и научную литературу, а также знать места хранения и способы получения фондовой геохимической информации.

Студент должен владеть:

1) методами геохимических исследований компонентов окружающей среды;

2) методами обработки геохимической информации;

3) современными методами геохимической оценки качества окружающей среды;

4) основами системного подхода к изучаемым и наблюдаемым объектам, явлениям и процессам, обладать их комплексным восприятием;

5) владеть геохимическим научным языком и описывать исследуемые объекты, явления и процессы научной терминологией.

Выполнение практических работ по геохимии окружающей среды включает следующие виды деятельности:

1) закрепление и углубление теоретических знаний по основным разделам курса;

- 2) обработка и интерпретация геохимических данных;
- 3) качественный и количественный химический анализ объектов окружающей среды.

Представленное учебное пособие позволит студентам глубже овладеть основными методами анализа химического состава природных сред и контроля за его изменением на основе межпредметных представлений химии, физики, биологии, геологии и географии.

СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

Практическая работа 1 ГЕОХИМИЯ КАК КОМПЛЕКСНАЯ НАУКА ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Цель работы: изучить основные понятия, раскрывающие сущность геохимии как науки, ее цели, задачи, направления развития и место в единой системе наук.

Задачи работы

1. Познакомиться с процессом формирования геохимии как самостоятельной науки и ее исторического развития.
2. Рассмотреть цель и основные задачи геохимии как комплексной многогранной науки.
3. Определить систему межпредметных связей геохимии и ее место в общей системе наук, формирующих человеческое мировоззрение.

Вопросы для самоподготовки

1. Представления древних ученых, заложившие основу геохимии как самостоятельной науки.
2. Роль научной школы В.И. Вернадского в становлении геохимии как науки.
3. Работы Ф. Кларка, В. Филлипса, В. Гольдшмидта в развитии геохимических понятий.
4. Система межпредметных связей и комплексно-отраслевой характер геохимии.
5. Методологический аппарат геохимии.

Теоретическое введение

Корни геохимии уходят в античность и времена средневековья. Теофраст, Плиний, Т. Парацельс, Г. Агрикола пытались понять устройство и химический состав природных тел. Ученые XVII – первой половины XIX веков Р. Бойль, Х. Гюйгенс, Э. Галлей, М.В. Ломоносов, Я. Берцелиус, А. Лавуазье, Дж. Пристли, Г. Дэви, В. Говард, Т.Е. Ловиц, И.Ф. Германн, В. Филлипс, А. Снядецкий заложили предпосылки к формированию геохимии как научной дисциплины. Исследования этих ученых позволили дать первые описания химического состава атмосферы и природных вод, высказать идеи о единстве химического состава космоса, обнаружить сходства и различия состава метеоритов и горных пород Земли. Были предприняты первые попытки определения возраста океана по накоплению в нем солей, объяснения на основе химических процессов происхождения горных пород и минералов, выяснения среднего химического элементарного состава земной коры, описание технологий химических элементов, основанных как на изучении их химических и физических свойств, так и на нахождении в природе. В. Филиппсом определен порядок распространения десяти ведущих элементов земной коры и отмечено преобладание в ней кислорода, кремния, алюминия и железа, в то время как в живых организмах преобладают кислород, водород, углерод и азот. Были высказаны предположения о закономерном круговороте всех химических элементов земной коры.

Непосредственно термин «геохимия» ввел К.Ф. Шенбейн (1838 г.), определив ее как основу настоящей геологической науки, «обращающей внимание на химическую природу масс, составляющих наш земной шар, и на их происхождение по крайней мере столько же, сколько и на относительную

древность этих образований, и в них погребенных остатков допотопных растений и животных».

Выдающийся геохимик Ф.У. Кларк (1924 г.) определил предмет геохимии как изучение химических изменений, происходящих в минералах и горных породах (химических системах) под действием различных агентов. Каждое такое изменение связано с нарушением равновесия и последующим возникновением новой системы, которая при новых условиях становится более устойчивой.

Основоположник современной геохимии В.И. Вернадский (1927 г.) указал, что «геохимия научно изучает химические элементы, т.е. атомы земной коры и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве-времени, их генетические на нашей планете соотношения».

Ученик В.И. Вернадского академик А.Е. Ферсман (1932 г.) дал определение геохимии как науки, изучающей «историю химических элементов-атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических и физико-химических условиях природы».

Один из основоположников геохимии и кристаллохимии В.М. Гольдшмидт (1954 г.) определил современную геохимию как науку, «изучающую распределение и содержание химических элементов в минералах, рудах, породах, почвах, водах и атмосфере и циркуляцию элементов в природе на основе свойств атомов и ионов».

По определению геохимика В.Ф. Барабанова, геохимия – наука об истории и судьбах атомов и их соединений на нашей планете. А.П. Поланский и К. Смуликовский (1969 г.)

определили геохимию как «естественную историю химических элементов».

В современном представлении геохимия выступает как наука о распределении (концентрации, рассеянии) и процессах миграции химических элементов в земной коре и, насколько возможно, на Земле в целом. В основе всех жизненных процессов лежит обмен веществ. По этой причине взаимодействие организмов с окружающей средой происходит в форме циклических процессов массообмена. Циклы разных рангов в совокупности обуславливают глобальную систему обмена химических элементов, которая обладает высокой способностью к саморегуляции. Важная особенность миграционных циклов в биосфере – их незамкнутость, возможность свободного перехода мигрирующих масс из одного цикла в другой или частичного вывода и аккумуляирования в каком-либо природном резервуаре. Сочетание множества незамкнутых циклов определяет развитие и устойчивость биосферы: нарушение в ту или иную сторону баланса масс одного цикла компенсируется за счёт других, сопряжённых с ним.

Сформировавшись на стыке двух наук (геологии и химии), современная геохимия тесно связана с естественными и точными науками (рис. 1):

Исходя из многообразия и широты задач, сама она выступает как многоотраслевая наука, состоящая из подразделов (рис. 2):



Рис. 1 – Взаимосвязь геохимии с другими науками

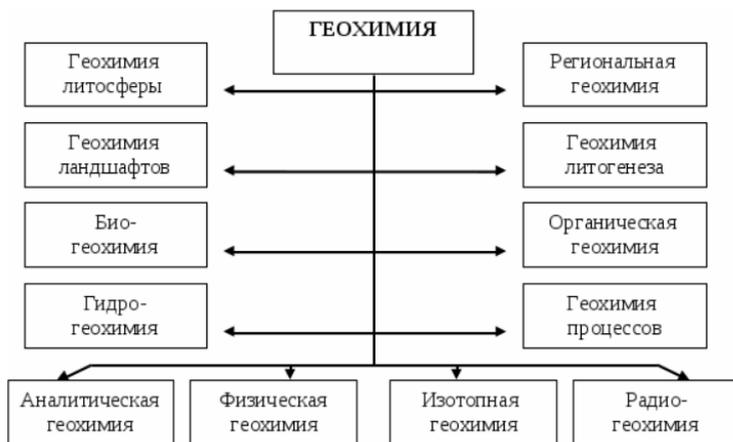


Рис. 2 – Многоотраслевая структура геохимии

Терминологический словарь

Атмогеохимия – раздел, изучающий химический состав атмосферы Земли и его эволюцию в ходе геологической истории;

биогеохимические процессы – циклические процессы, геохимические по существу (закономерные миграции химических элементов), но протекающие преимущественно не под воздействием геологических факторов, а в результате жизнедеятельности организмов;

биогеохимия – раздел, изучающий химический состав живых организмов, участие живого вещества и продуктов его разложения в процессах миграции, распределения, рассеяния и накопления химических элементов в земной коре;

геохимическая экология – раздел экологии, задача которого состоит в изучении взаимодействия организмов и их сообществ с геохимической средой, а также организмов между собой;

геохимический мониторинг – комплексное или покомпонентное наблюдение за геохимическими параметрами природных и техногенных ландшафтов;

геохимия аналитическая – раздел, изучающий возможности применения методов анализа для определения химического состава компонентов земной коры, изучения процессов распределения, накопления и миграции химических элементов в земной коре, а также для поиска минералов и горных пород для практической деятельности человека;

геохимия биогенеза – раздел, изучающий совокупность процессов зоны гипергенеза, в которых геохимические явления тесно связаны с действием живого вещества (образование биолитов, процессы почвообразования);

геохимия выветривания – раздел, изучающий миграцию и перераспределение химических элементов в области разрушения горных пород под действием агентов выветривания;

геохимия гидротермальных процессов – раздел, изучающий свойства, состав и деятельность перегретых водных растворов, концентрации, формы нахождения в них химических элементов, условия образования и преобразования минералов;

геохимия гипергенеза – раздел, изучающий совокупность процессов, приводящих к разрушению минералов и горных пород с образованием новых, происходящих в поверхностных частях земли под действием факторов, характерных для атмосферы, гидросферы и биосферы;

геохимия изотопов – раздел, изучающий закономерности распределения изотопов элементов в природном веществе и использование их для получения сведений о процессах формирования Земли;

геохимия ландшафтов – раздел, изучающий закономерности миграции, выноса и аккумуляции химических элементов в современных и древних геохимических ландшафтах и законы их размещения в пространстве под влиянием факторов, определяющих ландшафт;

геохимия литогенеза – раздел, изучающий химический состав и физико-химические условия формирования осадочных горных пород и руд, их эволюцию в ходе геологической истории, распространенность химических элементов в осадочных породах и гидросфере;

геохимия органическая – раздел, изучающий химический и изотопный состав ископаемого органического вещества горных пород (углей, горючих сланцев, природного газа, нефтей, битумов), их эволюцию в ходе геологической истории, закономерности распределения и роль органического вещества в процессе миграции химических элементов в земной коре;

геохимия региональная – направление, изучающее химический состав компонентов на поверхности Земли и его пространственные изменения в масштабе от десятков до тысяч километров (крупные тектонические блоки земной коры, ландшафтные области и зоны, отдельные массивы изверженных горных пород, административные и экономические районы, территории целых государств);

геохимия техногенных ландшафтов – раздел геохимии ландшафта, изучающий экогеохимию городов, агроландшафтов, горнопромышленных ландшафтов;

геохимия физическая – раздел, изучающий физико-химические закономерности образования минералов, горных пород, руд и геосфер Земли;

геохимия экологическая – междисциплинарное научное направление, нацеленное на геохимический мониторинг окружающей среды, выявление техногенных изменений геохимического фона биосферы и их влияние на природную среду и на человека, изучение миграции химических элементов, происходящих в биосфере под воздействием антропогенных процессов;

гидрогеохимия – раздел, изучающий химический состав гидросферы, протекающие в ней геохимические процессы (формирование химического состава подземных вод, закономерности миграции в них химических элементов);

живое вещество – постоянно существующая планетарная совокупность живых организмов, особая форма материи, выраженная в единицах массы и энергии;

литогеохимия – раздел, изучающий химический состав литосферы и его эволюцию в ходе геологической истории;

экотоксикология – междисциплинарное научное направление, изучающее токсические эффекты химических веществ на живые организмы, их популяции и биоценозы, входящие в состав экосистем, механизмы токсического действия антропогенных факторов на живые организмы в природной среде.

Задания к практической работе

1. Изучите по литературным источникам вклад различных ученых в формирование геохимии как науки и предложите свой вариант «ленты времени», визуализирующий этапы исторического развития геохимии.

2. Познакомьтесь с формулировками понятия «геохимия», данными различными учеными на разных исторических этапах, и составьте на основании этих определений перечень задач, на решение которых направлено развитие геохимической науки.

3. Перерисуйте рис. 1, на основе его анализа определите место геохимии и обоснуйте ее взаимосвязи в общей системе естественных наук.

4. Перерисуйте рис. 2, на основе его анализа обоснуйте многоотраслевой характер геохимии и сформулируйте задачи, решаемые каждой отраслью.

5. Перепишите терминологический словарь, дополнив его терминами: оболочка земного шара (атмо-, гидро-, литосфера, земная кора, мантия, ядро); биосфера; выветривание, кора выветривания; минерал, горные породы (осадочные, магматические, метаморфические); почва, гумус, ландшафт. Для каждого термина приведите первоисточник информации, из которого взято данное определение.

Практическая работа 2

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Цель работы: изучить внутренние факторы миграции и накопления химических элементов в окружающей среде.

Задачи работы

1. Конкретизировать представления о строении атома и его значении для определения геохимического поведения химических элементов и их соединений в окружающей среде.

2. Расширить представление об изотопах и изотопном составе объектов окружающей среды.

3. Сформировать представление о влиянии структуры молекулы и кристаллической природы вещества на миграционные процессы и распределение химических элементов в окружающей среде.

4. Дать представление об изоморфизме химических элементов как процессе, обуславливающем формирование сложной структуры минералов.

Вопросы для самоподготовки

1. Строение атома, свойства атомов и закономерности их изменения в Периодической системе Д.И. Менделеева.

2. Химическая связь, виды химической связи.

3. Кристаллические решетки, их типы. Взаимосвязь свойств и кристаллического строения вещества.

Теоретическое введение

Современная геохимия базируется на общих закономерностях, описываемых с помощью Периодической системы Д.И. Менделеева. Так, В.М. Гольдшmidt предложил геохимическую классификацию элементов, опирающуюся на менделеевскую систему и связывающую геохимическое поведение элементов с закономерностями построения внешних электронных оболочек атомов и ионов, в соответствии с которой все химические элементы объединяют в четыре геохимические группы: литофильные, халькофильные, сидерофильные и атмосферные. Данная классификация объясняет распределение химических элементов по различным слоям

Земли. Ядро планеты формируется сидерофильными элементами (железокобальтовое). От ядра к поверхности располагаются сульфиды халькофилов, затем оксиды литофилов, а в атмосферу выходят газообразные соединения.

А.И. Перельман разработал геохимическую классификацию газов биосферы, согласно которой они делятся на активные и пассивные (инертные). Первую группу делят на неорганические и органические газы. Среди неорганических газов выделяют окислители (O_2 , O_3 , NO_2 , NO) и восстановители (H_2S , H_2 , H_2Se , NH_3 , N_2 , N_2O , CO , Hg), а также полярные газы, влияющие преимущественно на щелочно-кислотные условия (CO_2 , H_2O , HCl , HF , SO_2 , SO_3). К активным органическим газам относятся в основном углеводороды. К группе пассивных газов относятся Ar , He , Ne , Kr , Xe , Rn .

А.П. Виноградов показал, что количественное содержание химических элементов в живом веществе обратно пропорционально их порядковому номеру в подгруппе Периодической системы. В подавляющем большинстве, при переходе от легких элементов к тяжелым в пределах подгруппы, возрастает токсичность элементов и падает их содержание в биомассе. В организме человека присутствуют в основном ионы легких металлов (натрий, калий, магний, кальций), относящиеся к s-элементам, и ионы марганца, железа, кобальта, цинка, относящиеся к d-элементам. Только содержащийся в организме тяжелый d-элемент молибден нарушает общую биогеохимическую установку – построение биологических структур только из легких элементов.

В.И. Вернадский разработал учение о связи между химическим составом земной коры и химическим составом живых организмов. Он показал, что среда и организмы неразрывно связаны общей историей атомов элементов. Геохимические

процессы, протекающие непрерывно в земной коре, и эволюция химического состава живых организмов являются сопряженными процессами. Химический элементарный состав организмов непрерывно связан с химическим составом земной коры. Исходя из закона Кларка–Вернадского, все элементы есть везде, речь может идти только о недостаточной чувствительности анализа, не позволяющего определить содержание того или иного элемента в изучаемой системе.

А.П. Виноградов указал, что содержание химического элемента в живом веществе пропорционально составу среды, но с поправкой на растворимость соединений, в составе которых находится этот элемент, или способность образовывать летучие соединения. Основную массу организмов составляют химические элементы, легко образующие газообразные и водорастворимые формы, очень подвижные в условиях биосферы.

К внутренним факторам, определяющим геохимию элементов, относятся величина атомного ядра и ионного радиуса, валентность, окислительно-восстановительные способности элемента, электроотрицательность, энергия сродства к электрону и ионизации, тип химической связи в молекуле, способность к комплексообразованию, тип кристаллической решетки.

Согласно основному геохимическому закону В.М. Гольдшмидта, *кларки (накопление) элементов зависят от строения атомного ядра, а миграция элементов – от наружных электронов, определяющих химические свойства элементов.*

Увеличение ионного радиуса выше 0,16 нм и очень малые радиусы (менее 0,04 нм) приводят к повышению водорастворимости и к активной миграции ионов. Если

химический элемент способен проявлять в соединениях различные степени окисления (различные валентные возможности), то при повышении степени окисления миграционная способность соединения снижается (исключения – соединения ванадия и хрома).

Дж. Картледж разделил все химические элементы на три группы по величине ионного потенциала, влияющего на миграционные свойства оксидов и гидроксидов:

1) 0–3 (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ca, Mg, Ba, Zn, Sr, Mn^{2+} , Fe^{2+}). Элементы миграционно подвижны, переходят в осадок в ландшафтах с аридным климатом. Катионы не образуют комплексные ионы;

2) 3–10 (Al, Ti, Si, Be, Fe^{3+} , Mn^{4+} , Th, Zr, V, Nb, Hf, Sc, Ga, Cr, Sn, Mo, Lu, Y). Гидроксиды и оксиды элементов труднорастворимы в воде, легко осаждаются. Образуют комплексные ионы и гидролизаты;

3) 10–50 (C, P, N, B, S, As, Se, Te). Оксиды формируют кислотные остатки, что способствует повышению кислотности систем и растворимости других минеральных соединений.

На геохимическое поведение химических элементов оказывает влияние потенциал возбуждения. Элементы, характеризующиеся близкими значениями его величины, например, Fe^{2+} и Ge^{2+} , характеризуются сходными геохимическими характеристиками.

Любое вещество или структурное образование (минерал, горная порода) характеризуется кристаллической структурой – совокупностью атомов, в которой с каждой точкой кристаллической решетки связана определенная группа атомов. Различают четыре типа кристаллических решеток, определяющих свойства вещества: ионная, атомная, молекулярная и металлическая.

А.Е. Ферсман показал, что малые значения энергии кристаллической решетки, например, для соединений щелочных металлов и галогенов, обуславливают высокую водорастворимость соответствующих минералов и высокую миграционную способность химических элементов.

Одним из явлений, регулирующих распределение химических элементов в окружающей среде, является изоморфизм – замещение атомов одних элементов другими в структуре кристаллической решетки. Это явление объясняет сложность химического состава большинства минералов.

Различают изоморфизм совершенный, когда взаимозаменяемые элементы могут замещать друг друга в любых соотношениях, и несовершенный, когда замещение возможно только до определённых пределов. Чем ближе химические свойства элементов, тем совершеннее изоморфизм.

Условия, которым должна отвечать пара химических элементов, чтобы они были способны замещать друг друга в кристаллической решетке:

1) общность типа химической связи, степень ионности – ковалентности. Например, хлориды и сульфиды не изоморфны, а сульфаты с манганатами – изоморфны;

2) однотипность химической формулы образуемых соединений и формируемой кристаллической решётки. Например, рубидий потенциально способен формировать соединения с теми же элементами и с образованием однотипной кристаллической структуры, что и калий. Поэтому атомы рубидия изоморфны атомам калия;

3) близость ионных радиусов. Элементы с близкими химическими свойствами, но резко различающиеся друг от друга по размерам ионов, замещать друг друга напрямую не могут.

Терминологический словарь

Аллотропия – образование атомами данного химического элемента нескольких простых веществ (аллотропных модификаций), различных по строению и свойствам;

атом – мельчайшая, электронейтральная, химически неделимая частица вещества, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки;

валентность – способность атома химического элемента образовывать определенное число химических связей;

Ван-дер-Ваальса силы – слабые силы межмолекулярных и межатомных взаимодействий (ориентационных, дисперсионных, индукционных);

внутренние факторы миграции – свойства химических элементов, определяемые строением атомов, их способность образовывать летучие, растворимые и инертные формы;

длина химической связи – расстояние, на которое сближаются атомные ядра при образовании химической связи между атомами;

изоморфизм химический – свойство родственных по химическому составу веществ с одним типом химической связи образовывать одинаковые кристаллические структуры, или способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах с образованием кристаллов переменного состава (твёрдых растворов замещения);

изотопы – разновидности атомов одного и того же химического элемента, атомные ядра которых имеют одинаковое число протонов, но отличаются числом нейтронов;

кларк химического элемента (кларковое число) – числа, выражающие отношение среднего содержания химического элемента в данной геохимической системе к общей массе этой системы;

нейтрон – элементарная частица с нулевым электрическим зарядом, входящая в состав атомного ядра атомов химических элементов (за исключением протия), носитель массы атома ($1,67 \cdot 10^{-24}$ г);

потенциал ионный – отношение валентности атома элемента к его ионному радиусу;

потенциал возбуждения – разность между последовательными потенциалами ионизации;

протон – элементарная частица, входящая в состав атомного ядра атомов любого химического элемента, носитель положительного элементарного электрического заряда ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) и массы атома ($1,67 \cdot 10^{-24}$ г);

радиус атомный (ионный) – расстояние между атомным ядром и самой дальней из стабильных орбит электронов в электронной оболочке этого атома (его иона);

связь водородная – слабая химическая связь между электроотрицательным атомом и атомом водорода, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом;

связь ионная – слабая химическая связь, возникающая в результате электростатического притяжения между катионом и анионом;

связь ковалентная – вид «сильной» химической связи, образующейся за счет перекрывания валентных электронных облаков с образованием общей электронной пары;

связь металлическая – вид химической связи, образующейся между положительно заряженными ионами и атомами металлов за счет свободно движущихся по кристаллу электронов;

степень окисления – условный заряд атома в соединении, возникающий на нем, если считать, что связь в молекуле ионная;

электрон – элементарная частица, входящая в состав атомов любого химического элемента, носитель отрицательного элементарного электрического заряда ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), самая лёгкая из всех заряженных элементарных частиц ($9,1 \cdot 10^{-28}$ г);

электроотрицательность – способность атома химического элемента смещать электронную плотность в молекуле, обуславливающая полярность химической связи;

элементы атмосферные – 8 элементов, простые вещества которых составляют земную атмосферу. Атомы или ионы этих элементов содержат на внешней оболочке 2 или 8 электронов;

элементы литофильные (от греческого «камне-любивые») – 54 элемента, составляющих основу большинства горных пород и формирующих около 95 % земной коры. На внешней электронной оболочке их ионов находится 8 электронов (устойчивый октет), поэтому в земной коре они не встречаются в свободном состоянии, легко образуя кислородсодержащие минералы;

элементы сидерофильные (от греческого «железо-любивые») – 11 элементов, имеющих на внешней оболочке ионов от 9 до 17 электронов. Многие из них встречаются в самородном состоянии;

элементы халькофильные (от греческого «медно-любивые») – 19 элементов, имеющих на внешней оболочке катионов 18 электронов и схожих в геохимическом поведении с медью. Они проявляют склонность образовывать соединения с серой и ее электронными аналогами (селеном и теллуrom), многие из них встречаются в природе в свободном виде;

элемент химический – совокупность атомов одного и того же вида, характеризующихся одинаковым зарядом ядра (числом протонов) и числом электронов;

энергия ионизации (ионизационный потенциал) – наименьшая энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от частицы на бесконечно большое расстояние;

энергия кристаллической решетки – изменение энергии при образовании одного моля кристаллического соединения из составляющих его частиц, изначально находящихся в газообразном состоянии;

энергия сродства к электрону – количество энергии, выделяющейся при присоединении электрона к частице;

энергия химической связи – минимальное количество энергии, которую необходимо затратить на разрыв связи между двумя атомами.

Задания к практической работе

1. Определите сходство и различие в составе атома следующих изотопов: а) ^{12}C и ^{13}C ; б) ^{14}N и ^{15}N ; в) ^{28}Si и ^{30}Si . Обоснуйте значения относительных атомных масс, приведенные в Периодической системе Д.И. Менделеева, для указанных химических элементов.

2. К какой группе по геохимической классификации В.М. Гольдшмидта относятся химические элементы: а) Al и Cl; б) Ag и Zn; в) Mo и Co; г) O и N. Ответ обоснуйте на основе определения электронного строения соответствующих частиц.

3. Объясните взаимосвязь, существующую между кларками химического элемента и строением его атома. Назовите восемь наиболее распространенных элементов земной коры.

4. Объясните, как Вы понимаете формулировку основного геохимического закона В.М. Гольдшмидта.

5. Перечертите таблицу 1.1. приложения. На основе анализа приведенной в ней и в теоретической части информации, предположите, какое из веществ, хлорид натрия или хлорид серебра, будут отличаться большей миграционной подвижностью во влажной почве.

6. Допишите пропущенные символы химических элементов в рядах изовалентного изоморфизма составленных В.И. Вернадским:

- а) ... – Fe – Cr; б) Br – J – ..; в) V – ... – As – Sb;
г) Na – ... – Rb – ..; д) W – ..; е) Mn – Fe – ..; ж) Pb – ...

7. Кремний – второй по распространенности химический элемент земной коры. Но в живых организмах он относится к микроэлементам, накапливаясь лишь у отдельных групп организмов (например, в кремниевых панцирях). Объясните это явление.

8. Стронций и кальций – элементы, расположенные в ПА-подгруппе Периодической системы. Между этими элементами возможен ограниченный изоморфизм. Между кальцием и натрием (элементами разных групп) изоморфизм не ограниченный. Поясните этот факт.

Практическая работа 3

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КАРТИРОВАНИЕ

Цель работы: познакомиться с понятием о геохимических аномалиях и методах их определения на примере Челябинской области.

Задачи работы

1. Сформировать представление о геохимических аномалиях на основе представлений о содержании химических элементов в окружающей среде.

2. Дать первичные представления об основах геохимического картирования и методах установления геохимических аномалий.

3. Закрепить навыки проведения экологического картографирования.

Вопросы для самоподготовки

1. Способы выражения количественного содержания химических элементов в окружающей среде.
2. Понятие о геохимическом фоне.

Теоретическое введение

Распределение химических элементов в природных объектах выступает в качестве количественной характеристики их химического состава. В земной коре рассеянное состояние химических элементов, когда его содержание не превышает кларка, преобладает над концентрированным, где содержание может превышать кларки во много раз. Это отражается законом всеобщего рассеяния Вернадского-Кларка:

переход химических элементов в концентрированное состояние требует затрат энергии и сочетания благоприятных для этого геологических и геохимических условий, а переход элементов из концентрированного состояния в рассеянное протекает непрерывно и самопроизвольно.

Различают нормальные геохимические поля (поля рассеяния) и аномальные геохимические поля (геохимические аномалии), характеризующиеся существенными отклонениями от геохимических норм и геохимического фона. Последний устанавливается на территории, где с большой надежностью можно предположить отсутствие природных или антропогенных источников поступления химических элементов.

По локализации в определенных компонентах окружающей среды различают лито-, гидро-, атмо-, сноу- (или снего-), фито-, зоохимические и почвенные геохимические аномалии. По размерам их делят на локальные, или ореолы (отвечают по размерам рудным телам или месторождениям), региональные, или провинции и зоны (соответствуют полям концентрации и перераспределения или полям рассеяния) и планетарные, или пояса. По происхождению геохимические аномалии разделя-

ются на природные и антропогенные. По типам геохимических потоков, формирующих аномалии, и их источникам техногенные аномалии могут быть аэро-, гидро-, био-, вейсто- (отходы), агрогенными.

Геохимические аномалии формируются под влиянием внешних факторов (природных и неприродных), не являющихся обязательным компонентом данного типа геологической структуры, приводящих к привносу, выносу или перераспределению вещества земной коры или изучаемых компонентов ландшафта. В результате перераспределения может также происходить постепенное рассеивание и ликвидация сформировавшихся аномалий. При этом различают геохимические ореолы и геохимические потоки рассеяния. Первые характеризуются малой динамичностью. Вторые динамичны, неустойчивы по составу и концентрации химических элементов во времени.

В.И. Вернадский и А.П. Виноградов создали теорию о биогеохимических провинциях, где могут наблюдаться эндемические заболевания. На территории России выделяют зоны, представляющие собой совокупности нескольких биогеохимических провинций. Так, в таежно-лесной нечерноземной зоне отмечают недостаток кальция, фосфора, калия, кобальта, меди, йода, бора, цинка, повышенное содержание стронция. В лесостепной, степной черноземной зонах наблюдаются избыточные количества кальция, недостаток фосфора, реже – калия и подвижного марганца. В сухостепной, полупустынной, пустынной зонах повышено содержание натрия, кальция, хлоридов, сульфатов, бора, иногда молибдена и нитритов, наблюдается недостаток меди, йода, марганца. Почти 2/3 территории Российской Федерации характеризуются недостатком йода, около 40 % селена.

Формирование биогеохимических провинций во многом обусловлено химическим составом вод как среды миграции химических элементов. Например, развитие биогеохимических провинций типа F с сильнощелочными водами протекает в условиях дефицита важных биоэлементов, прежде всего, кальция. Формирующиеся здесь содовые воды благоприятны для миграции и накопления Na, Li, B, Zn, Cu, Ag, Be, Si, Ge, Sn, Ti, W, Mo, Y, редкоземельных элементов.

Для биогеохимических провинций типа S с сильно-кислыми водами характерно происходящее при участии бактерий образование серной кислоты (рН вод 2–3), в результате чего многие металлы приобретают высокую подвижность, переходя в растения и накапливаясь в них, что может вызывать биогеохимические эндемии. В качестве примера можно привести цинковые, медные, серебряные рудные провинции, особенно характерные для складчатых металлогенетических поясов, где встречаются виды, обогащенные соответствующими элементами. Образование подобных провинций также может быть связано с появлением солянокислых вод, например, в вулканических областях. В подобных водах превышено содержание алюминия и железа, галогенов, но понижено содержание халькофильных элементов.

Биогеохимические провинции типа V с нейтральными и слабощелочными водами характеризуются преобладанием незасоленных почв. Аридный климат этих территорий обуславливает сравнительно слабую миграцию кальция, дефицит химических элементов в биоте выражен слабо, но могут возникать эндемии, связанные с избытком элементов. В тёплом сухом климате более характерно восходящее движение микро-элементов, поэтому аридизация климата, смена промывного типа водного режима непромывным, наличие мерзлоты в

профиле существенно увеличивают опасность загрязнения почв и уменьшают их способность к самоочищению. В районах данных провинций с гумидным климатом вымывание микроэлементов вниз по профилю почвы проявляется сильнее, чем их накопление, если только нет большого привноса этих элементов в почву. В таких почвах преобладают породы, богатые кальцием и магнием, возможно присутствие сильноминерализованных хлоридно-сульфатных вод, засоленных почв, особенно в депрессиях рельефа бессточных областей. Организмы здесь существуют в условиях высокого содержания в почвах и водах натрия, магния, сульфатов.

Биогеохимические провинции типа W с кислыми и кислыми глеевыми водами, в результате кислого выщелачивания почв характеризуются резким дефицитом многих биоэлементов, особенно кальция, что вызывает минеральное голодание и развитие «биогеохимических эндемий дефицитности». В некоторых почвах этих зон высока подвижность алюминия и железа, вызывающая накопление этих элементов растениями. Ряд территорий данных провинций характеризуется кислыми глеевыми почвами, болотными и грунтовыми водами, богатыми растворёнными органическими веществами.

Известны биологические виды, специфично накапливающие химические элементы, что лежит в основе разработки методов биоиндикации. Биогеохимическая индикация включает в себя определение содержания поллютантов в живых организмах, выбор индикаторных видов и органов для опробования, выявление биогеохимических ореолов. Применение биоиндикационных методов дает информацию о загрязнении растений преимущественно в период вегетации и достаточно активной водной миграции поллютантов, поступающих из загрязнённых

почв. Индикационное значение у лиственных деревьев обычно выше, чем у трав; а кора деревьев может выступать в качестве универсального индикатора загрязнения. Так, кора сосны, не имеющая физиологических пределов поглощения загрязнителей и способная к аккумуляции поллютантов, является одним из эффективных индикаторов загрязнения воздуха.

Терминологический словарь

Ариданидные растения и животные – виды, возникшие в аридных (реже, в гумидных при миграции ариданидных видов) ландшафтах и энергично накапливающие анионогенные микроэлементы;

биогеохимическая индикация – анализ ответной реакции эколого-геохимических систем на техногенез и оценка состояния техногенных ландшафтов, основанные на способности живых организмов аккумулировать загрязняющие вещества вблизи техногенных источников;

биогеохимические аномалии – участки повышенных концентраций металлов в растениях, почвенных организмах и верхнем горизонте почвы;

биогеохимические особенности организмов – особенности содержания химических элементов в систематических единицах разного таксономического ранга;

биогеохимические провинции – территории, характеризующиеся повышенным или пониженным содержанием одного или несколько химических элементов в почве, воде, живых организмах, обитающих на этой территории;

биогеохимические провинции типа F с сильнощелочными водами – зоны, характеризующиеся преобладанием содовых вод, образующихся в солонцах, в аридных вулканических регионах, на участках разгрузки сильнощелочных гидротерм, при выходе на поверхность «нефтяных» вод;

биогеохимические провинции типа S с сильнокислыми водами – зоны, характеризующиеся преобладанием сернокислых вод, формирующиеся на участках окисления горных пород и руд, содержащих пирит и другие сульфиды;

Биогеохимические провинции типа V с нейтральными и слабощелочными водами – зоны лесостепей, степей и пустынь, гумидных территорий, сложенных карбонатными породами, характеризующиеся пресными, преимущественно гидрокарбонатно-кальциевыми водами;

биогеохимические провинции типа W с кислыми и кислыми глеевыми водами – зоны тундры, тайги, широколиственных лесов, влажных субтропиков и тропиков в районах с гумидным климатом, характеризующиеся кислыми (часто кислыми глеевыми почвами);

биоиндикация – анализ ответной реакции (морфологических, физиологических, продукционных и популяционно-динамических изменений) некоторых организмов на техногенез;

выщелачивание – процесс постепенного растворения и удаления из почв и горных пород подвижных элементов с одновременным обогащением ее менее подвижными элементами и минералами при взаимодействии вод с литосферой;

геохимические аномалии – участки, обогащенные (положительные) или обедненные (отрицательные) химическим элементом относительно кларковых или фоновых значений, при которых изменение содержания рассеянных элементов очень контрастно на ограниченной площади;

геохимические индикаторы – химические элементы, их соединения, по изменениям особенностей распределения которых в различных геохимических объектах или в разных составных частях геохимического ландшафта проводятся поиски месторождений полезных ископаемых геохимическими методами;

геохимический ореол рассеяния – поле аномальных концентраций загрязняющих веществ, отражающее воздействие на данную территорию источника загрязнения или группы источников за весь период их существования, при котором накапливаются загрязняющие вещества при их выпадении из потоков рассеяния;

геохимический поток рассеяния – геохимические аномалии в природных средах, транспортирующих загрязняющие вещества (вода, воздух);

геохимическая провинция – территория, в пределах которой горные породы одного типа обладают выдержанными статистическими параметрами, в первую очередь содержания одного или нескольких рассеянных элементов, при этом химический состав этих пород, определяемый содержанием главных элементов, остаётся одинаковым или имеет очень слабые отличия;

геохимический фон – средняя концентрация химического элемента в природных телах по данным изучения естественного распределения в пределах однородного в ландшафтно-геохимическом отношении участка, не затронутого техногенезом;

геохимическое поле – геологическое пространство, охарактеризованное цифрами содержаний химического элемента как функциями координат и времени;

зона аридная – территория или природно-климатическая зона с малым естественным увлажнением (полупустыни и пустыни);

зона бореальная – зона лесов умеренного пояса, характеризующаяся продолжительным задерживанием поглощённых химических элементов в живом веществе;

зона гумидная – территория или природно-климатическая зона с высоким естественным увлажнением в прохладном влажном климате;

техногенные аномалии – аномалии, образующиеся в компонентах ландшафта в результате поступления различных веществ от техногенных источников, представляющих собой объём, в пределах которого значения аномальных концентраций элементов больше фоновых значений;

эндемические заболевания – заболевания, характерные для определённой местности, связанные с резким недостатком или избытком химического элемента в среде.

Задания к практической работе

1. Познакомиться с картами геохимических аномалий на территории Челябинской области. Определить тип аномалий. Составить схему основных аномалий территории Челябинской области.

2. По выбранной карте аномалий определить:
а) административные районы, в пределах которых располагаются аномалии; б) площади аномалии в пределах каждого административного района. Ранжировать районы области по степени проявления аномалий.

3. На основе анализа литературных источников определить и описать наиболее распространённые факторы формирования геохимических аномалий. Привести библиографическое описание источников информации, используемых для ответа на вопрос.

Практическая работа 4

МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ПОНЯТИЕ О ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

Цель работы: изучить особенности геохимической миграции химических элементов.

Задачи работы

1. Рассмотреть понятие геохимической миграции химических элементов, типы миграции.
2. Изучить многообразие внутренних и внешних факторов миграции химических элементов.
3. Рассмотреть понятие о геохимических барьерах, их роли в распределении химических элементов в окружающей среде.

Вопросы для самоподготовки

1. Понятие о миграции химических элементов.
2. Влияние биотических и абиотических факторов среды на миграционные процессы.
3. Классификация геохимических барьеров.

Теоретическое введение

Рассеяние и концентрирование химических элементов в окружающей среде выступает в качестве результата миграционных процессов, протекающих под влиянием внутренних и внешних факторов. Понятие о внутренних факторах миграции рассмотрено ранее (см. практическую работу 2). К внешним факторам миграции относятся ландшафтно-геохимические условия, определяющие поведение элементов в различных геохимических обстановках. Геохимическое изучение пород и почв показало, что круговорот химических элементов в процессе экзогенеза зависит от физико-химических условий, влияющих на растворимость элементов, которые присутствуют в определённой среде. В зависимости от этих условий химические элементы находятся или в рассеянном состоянии, или накапливаются в процессе миграции.

Повышение температуры среды, как правило, приводит к ускорению физико-химической миграции, а также регулирует протекание биохимических процессов, контролируя биогенную

миграцию. При повышении давления в среде происходит смещение миграционных процессов в сторону уменьшения объема системы. Кроме того, изменение давления влияет на растворение газов в воде, от которого, в свою очередь, зависит скорость гидролиза минералов.

Соотношение температур и увлажнения обуславливает формирование типа климата, характерного для данной местности. В аридном климате (выпотной режим) происходит концентрирование солей, особенно галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. В гумидном климате (промывной режим) активизируется вынос легкорастворимых форм и концентрирование труднорастворимых соединений.

Важнейшим внешним фактором миграции является кислотность – щелочной характер среды, определяемый величиной водородного показателя, определяемого по формуле (1):

$$pH = -\lg[H^+], \quad (1)$$

где pH – водородный показатель, ед.;

lg – десятичный логарифм;

$[H^+]$ – концентрация протонов, моль/дм³.

Величина pH регулирует осаждение гидроксидов химических элементов из разбавленных растворов (см. таблицу 1.2 приложения). Большинство катионогенных элементов образуют наиболее растворимые соединения в кислых, а анионогенные – в щелочных водах.

На основе величины pH водной суспензии все почвы условно делят на пять буферных систем (зон), в пределах которых происходит потребление протонов: карбонатная, силикатная, катионообменная, алюминиевая, железная. В различных интервалах значений pH одна из зон получает ведущую роль, а поступающие в почву кислотные осадки нейтрализуются в ней в пределах буферной ёмкости зоны. Буферность почв позволяет также поддерживать на постоянном уровне химический состав

почвенных растворов: при извлечении металлов из почвенного раствора растениями или нисходящим водным потоком потери их восполняются из запаса элементов в составе твёрдых фаз. При избыточном поступлении элемента в почву в растворённом состоянии он может из почвенного раствора переходить в состав твёрдых фаз, повышая запас подвижных соединений элемента.

По характеру окислительно-восстановительных условий среды, определяемых величиной окислительно-восстановительного потенциала E_h , и на основе поведения кислорода, железа и сероводорода А.И. Перельман выделил геохимические обстановки: окислительную, восстановительно-глеевую и восстановительно-глеевую сероводородную.

В окислительной обстановке катионогенные элементы переменной валентности осаждаются, а анионогенные мигрируют. В условиях щелочной среды окисление происходит при E_h 0,15 В, в условиях кислой среды при E_h 0,4–0,5 В. Морфологический признак – желтая, красная, бурая окраска соединений Fe^{3+} .

В восстановительно-глеевой обстановке трансформация органического вещества способствует разрушению первичных и вторичных минералов, развивается глеевый процесс. Восстановленные катионогенные элементы выносятся водой, а анионогенные осаждаются. В щелочной среде E_h менее 0,15 В, в кислой – менее 0,5 В. Морфологический признак – зелено-голубая окраска соединений Fe^{2+} .

В восстановительно-глеевой сероводородной обстановке при E_h ниже нуля микроорганизмы окисляют органические соединения за счет восстановления сульфатов, что приводит к образованию сероводорода и последующему осаждению металлов в виде сульфидов.

Важнейшую роль в миграции химических элементов выполняет живое вещество. Процесс биогенной миграции

протекает через ряд стадий, формирующих единый биологический круговорот атомов:

1) разложение горных пород под влиянием биогенных факторов с образованием растворимых соединений;

2) извлечение из воздуха и водных растворов биогенных элементов и накопление их в организме;

3) накопление, разложение и минерализация отмерших органических остатков.

Результатом многократного повторения биогенных циклов является существенное накопление химических элементов в верхних горизонтах почв.

А.И. Перельман создал геохимическую классификацию элементов по особенностям их миграции в ландшафтах, разделив все химические элементы на водные и воздушные мигранты (см. таблицу 1.3. приложения).

Различают несколько видов миграции химических элементов: механическая, физико-химическая, биогенная и техногенная. Чем выше кларк химического элемента, тем больше разнообразие миграции.

Процесс накопления и миграции химических элементов связан с наличием в системе геохимических барьеров. А.И. Перельман разработал классификацию физико-химических барьеров, определяемую характером их обстановки, выделив барьеры окислительные, сероводородные, глеевые, щелочные, кислые, испарительные, сорбционные и термодинамические.

Примером окислительных барьеров является образование железо-марганцевых конкреций, болотных и озерных руд из грунтовых вод, обогащенных бикарбонатами или органическими комплексами этих металлов, которое происходит на поверхности почв, окраинах болот и в озерах. На окислительных барьерах образуются залежи самородной серы. На сульфидных барьерах происходит концентрирование металлов (железа,

свинца, меди, цинка) в виде сульфидов. На глеевых восстановительных барьерах накапливаются труднорастворимые соединения ванадия, селена, меди, урана.

На щелочных барьерах, например, при контакте силикатных и карбонатных пород, происходит формирование горизонтов, обогащенных кальцием, магнием, марганцем, барием, стронцием, ванадием, цинком, медью, кобальтом, синцом, кадмием. На кислых барьерах осаждаются мышьяк, молибден, селен. На испарительных барьерах происходит концентрирование наиболее растворимых форм химических элементов, приводящее к засолению почв. Для них характерна вертикальная зональность, связанная различной растворимостью солей: вначале осаждаются карбонаты кальция и магния, затем гипс, затем соли щелочных металлов и нитраты. Примером сорбционных барьеров является накопление тяжелых металлов при связывании торфом и гумусовыми веществами.

В природе наблюдается приуроченность основных геохимических барьеров к определенным почвам и породам. А.И. Перельман как примеры приводит сернокислые (рудные тела сульфидных месторождений), кислые (дерново-подзолистые, красноземные, серые лесные, бурые лесные почвы, солоди), нейтрально-карбонатные (черноземные, каштановые, сероземные почвы, рендзины), хлоридно-сульфатные (верхние горизонты солончаков), содовые (солонцы), бескарбонатные глеевые (луговые и болотные почвы северных степей, лесной и тундровой зон), гипсовые глеевые (гипсовые горизонты луговых почв), содовые глеевые (содовые луговые солонцы), солоносо-сульфидные (нижние горизонты солончаков), содовые сероводородные (солонцеватые солонцы) барьеры.

Эффективность геохимических барьеров определяется показателями градиента и барьера.

Градиент барьера рассчитывается по формуле (2):

$$G = \frac{m_1 - m_2}{l}, \quad (2)$$

где G – градиент барьера;

m_1 и m_2 – геохимические параметры среды до и после барьера;

l – протяженность барьера.

Геохимические градиенты существуют в растительном, почвенном и в других компонентах ландшафта и возникают на локальном, региональном и глобальном миграционном уровнях. Обычно они связаны с водными или воздушными потоками, а на глобальном уровне включают также колебания притока солнечной энергии в ландшафты. В природе градиенты обусловлены, как правило, естественными процессами, однако некоторые из них бывают спровоцированы непосредственно действиями человека.

Контрастность барьера рассчитывается по формуле (3):

$$S = \frac{m_1}{m_2}, \quad (3)$$

где S – контрастность барьера;

m_1 и m_2 – геохимические параметры среды до и после барьера.

При увеличении этих показателей интенсивность накопления химических элементов на барьере увеличивается.

Емкость геохимических барьеров определяется компонентами химического состава и физическими свойствами почв. Так, для щелочного барьера в почвах она определяется количеством карбонатов, способных нейтрализовать кислые потоки. В сорбционных барьерах она зависит от емкости поглощения почв, рыхлых отложений, донных осадков и мощности сорбирующего слоя. Емкость восстановительных и окислительных барьеров зависит от количества восстановителей или окислителей, что обусловлено микробиологической активностью среды.

Терминологический словарь

Алюминиевая буферная зона почв – характеризуется растворением алюмосодержащих минералов с высвобождением в почвенный раствор мономерного Al^{3+} при $pH = 3,0-4,2$;

ассимиляция – усвоение организмами поступающих из окружающей среды веществ в процессе создания живой материи;

барьеры геохимические – участки, где на коротком расстоянии происходит резкое снижение миграционной способности химических элементов, ведущее к их накоплению;

барьеры глеевые восстановительные – формируются при контакте кислых вод с восстановительной средой при $Eh < 200$ мВ;

барьеры двусторонние – барьеры, образующиеся на участках встречной миграции вод, для которых характерна ассоциация элементов с противоположными свойствами;

барьеры испарительные – проявляются в аридных условиях (сухой климат и неглубокое залегание грунтовых вод) при резкой смене климатических условий, интенсифицирующих процесс испарения влаги на поверхности почвы (верхние барьеры) или на уровне грунтовых вод (нижние барьеры);

барьеры кислые – формируются при резкой смене условий от щелочной среды в кислую, на которых осаждаются Si, Se, Mo, Ge и другие анионогенные элементы;

барьеры комплексные – формируются при совмещении в одном месте двух или нескольких различных, но взаимосвязанных геохимических процессов;

барьеры окислительные (кислородные) – связаны с резкими изменениями окислительно-восстановительных условий в ландшафте;

барьеры сероводородные восстановительные (сульфидные) – формируются в местах контакта кислых или глеевых вод с сероводородной средой при $pH > 7$ и $Eh < 0$;

барьеры сорбционные – возникают в результате резкого снижения миграционной способности химических элементов при фильтрации ионных водных растворов или газовых смесей через среды, обладающие повышенной сорбционной способностью;

барьеры термодинамические – возникают на участках резкого уменьшения миграционной способности химических элементов в результате изменения на путях движения миграционных потоков температуры или давления (или обоих этих факторов одновременно);

барьеры щелочные – возникают в почвенных горизонтах при резкой смене кислой или слабокислой среды на щелочную;

биологический круговорот – круговорот биогенных элементов и вовлекаемых им других веществ в экосистемах, в биосфере между их биотическими и абиотическими компонентами, например, циклическая миграция элементов в системе «почва – растение – почва»;

буферность почв – способность почв противостоять изменению значений pH при воздействии кислот или щелочей и поддерживать концентрацию элементов в почвенном растворе на постоянном уровне;

внешние факторы миграции – ландшафтно-геохимические условия, определяющие поведение элементов в различных окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других обстановках;

геохимический градиент – результат постепенных или резких изменений характеристик среды, вызывающих колебания распределения и содержания химических элементов в ландшафтах;

геохимический процесс – физико-химические природные реакции, в результате которых распределяются атомы и соединения в пространстве и во времени для достижения равновесия характерного при данных гидротермических условиях земной среды;

градиент барьера – скорость нарастания изменения параметров среды по направлению миграционного потока;

емкость геохимического барьера – максимальные количества веществ в потоке, которые данный барьер способен выдерживать в течение длительного времени без нарушения его структурных и функциональных свойств;

железная буферная зона почв – характеризуется растворением полуторных окислов с образованием ионов Fe^{3+} при $pH = 2,5-3,0$;

карбонатная буферная зона почв – характеризуется переходом карбонатов в бикарбонаты и высвобождением в почвенный раствор кальция при значениях $pH = 6,2-8,6$;

катионообменная буферная зона почв – характеризуется внедрением кислых катионов в почвенный поглощающий комплекс с вытеснением в почвенный раствор обменных оснований в интервале $pH = 4,2-5,0$;

контрастность барьера – отношение величин геохимических параметров в направлении потока до барьера и после него;

миграция биогенная – массообмен химических элементов между живыми организмами и окружающей средой, определяемый деятельностью организмов (биогеохимическими процессами) и противоположными, но взаимосвязанными процессами образования живого вещества из элементов окружающей среды и разложения органических веществ;

миграция механическая – перенос вещества без преобразования его химического состава;

миграция техногенная – перенос химических элементов, регулируемый хозяйственной деятельностью человека;

миграция физико-химическая – процесс переноса вещества, подчиняющийся физическим и химическим законам;

миграция химических элементов геохимическая – процесс перемещения химических элементов в пространстве и во времени, приводящий к их концентрации или рассеянию;

обстановка восстановительно-глеевая – анаэробная среда при отсутствии сероводорода и сульфидов, в качестве типоморфных веществ выступают CO_2 и CH_4 , а окисление происходит при участии анаэробов за счет кислорода органических и минеральных соединений;

обстановка восстановительно-глеевая сероводородная – анаэробная щелочная среда при высоком содержании органического вещества и отсутствии сильных окислителей, способствующем накоплению сульфидных соединений и сероводорода (типоморфное соединение);

обстановка окислительная – аэробная среда в системе с высоким содержанием свободного кислорода (типоморфный элемент) или кислородсодержащих окислителей;

силикатная буферная зона почв – характеризуется выветриванием силикатов с высвобождением в почвенный раствор катионов I–III групп Периодической системы в интервале $\text{pH} = 5,0\text{--}6,2$;

типоморфные химические элементы (геохимические диктаторы) – химические элементы, ионы и соединения, определяющие условия миграции в ландшафте.

Задания к практической работе

1. Перенесите в тетрадь таблицу 1.3 приложения. Какая численная величина лежит в основе отнесения химического элемента к определенной группе мигрантов по представленной классификации? На основе анализа литературных данных: а) установите значение этой величины для каждой группы; б) выделите химические элементы, для которых биогенное накопление играет существенную роль в его геологической истории.

2. Объясните геохимическую роль типоморфного элемента (элемента – диктатора). Литий и натрий выступают в качестве химических элементов – электронных аналогов, близких в химическом отношении. В то же время, натрий может выступать в качестве типоморфного элемента, например, для солончаков и соленых озер, а роль лития, как типоморфного элемента, не отмечена. Объясните этот факт.

3. На основе литературных данных заполните таблицу 1.

Таблица 1 – Типоморфные химические элементы важнейших ландшафтов

Тип ландшафта	Типоморфные химические элементы
Влажные тропики	
Лиственные леса	
Тажные ландшафты	
Тундровые ландшафты	
Степные ландшафты	
Пустынные ландшафты	

Для каждого из указанных типов ландшафта укажите химические элементы, известные как типоморфные, которые

присутствуют в данном ландшафте: а) характеризующиеся наибольшим содержанием по сравнению с другими ландшафтами; б) характеризующиеся наименьшим содержанием по сравнению с другими ландшафтами; в) не встречающиеся в данном ландшафте.

4. Познакомиться с основными видами и показателями характеристики геохимических барьеров. Укажите геохимические барьеры, наиболее характерные для Челябинской области.

Практическая работа 5

АНАЛИЗ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА И В ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Цель работы: конкретизировать понятие о миграции химических элементов в окружающей среде на примере водной миграции.

Задачи работы

1. Рассмотреть понятие «водная миграция химических элементов».
2. Определить основные факторы, оказывающие влияние на водную миграцию химических элементов.
3. Изучить методику определения коэффициента водной миграции химического элемента.

Вопросы для самоподготовки

1. Понятие о растворах. Истинные и коллоидные растворы.
2. Кислотно-основные условия природных растворов и особенности их формирования.
3. Окислительно-восстановительные условия природных растворов и особенности их формирования.

Теоретическое введение

Постоянный приток солнечной энергии к земной поверхности определяет большое разнообразие гипергенных процессов, их сложность, неравновесность, богатство энергией. Этим обусловлена энергичная миграция химических элементов, в том числе в условиях низких температур и давления, приводящая к высокой дифференциации вещества и большим концентрациям отдельных элементов.

С химической точки зрения выветривание может быть описано как совокупность процессов растворения, гидратации, гидролиза, окисления, восстановления и карбоксилирования. Оно приводит к разрушению исходных минералов и переходу элементов из этих минералов в растворы и взвеси.

В гипергенных условиях одна из ведущих ролей принадлежит миграции в водной среде. Геохимия биосферы прежде всего рассматривает химические процессы, происходящие в присутствии воды, выступающей в качестве универсального растворителя. При этом может происходить образование истинных или коллоидных растворов.

При образовании истинных растворов происходит растворение химических соединений, часто сопровождающееся переходом в ионную форму, в результате чего химические элементы мигрируют в форме гидратированных ионов. Часть химических соединений в водных растворах вступает в реакции гидролиза, приводящего к образованию нерастворимых в воде соединений. К элементам – гидролизантам, миграция которых в ионной форме ограничена, относятся Fe, Mn, Al, Ti, Sn, Zr, Cr, W, Mo и ряд других металлов. Большая часть соединений этих элементов в зоне гипергенеза мигрирует в форме коллоидных растворов.

Коллоидные растворы характеризуются агрегатной неустойчивостью. Частицы дисперсной фазы склонны к коагуляции, результатом которой является выделение вещества из раствора в качестве самостоятельных фаз гелей, дальнейшая дегидратация и «высыхание». К одной из распространенных причин ускоренной коагуляции в зоне гипергенеза относится смещение коллоидных растворов с истинными. Поэтому средой активной миграции коллоидов обычно являются слабоминерализованные поверхностные и грунтовые воды, а зоной массового осаждения коллоидных частиц – устья рек, где пресная вода контактирует с соленой. Значительная часть веществ в почве находится в коллоидной форме.

Процессы водной миграции определяются химическим составом вод и их физическими свойствами. А.И. Перельман разработал геохимическую классификацию природных вод, выделяя в них группы по термальным условиям среды:

- а) холодные и слаботермальные зоны гипергенеза и биосферы;
- б) горячие и умеренно перегретые ($50\text{--}200^\circ\text{C}$);
- в) сильноперегретые ($200\text{--}375^\circ\text{C}$);
- г) флюидные (выше 375°C).

По окислительно-восстановительным условиям среды он выделил кислородный, глеевый и сероводородный типы вод. По кислотно-основным условиям среды воды разделены на классы: сильнокислые, кислые и слабокислые, нейтральные и слабощелочные, сильнощелочные. По степени минерализации выделены семейства вод: ультрапресные, пресные, солоноватые, солёные и рассолы. По содержанию органического вещества воды разделены на роды:

- а) богатые растворённым органическим веществом гумусового ряда;

б) богатые растворённым органическим веществом нефтяного ряда;

в) бедные растворённым органическим веществом;

г) промежуточные по содержанию растворённых органических веществ.

По преобладающей группе анионов воды разделены на виды: гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные и др.

Глеевые воды характеризуются наличием метана, водорода, миграционно подвижных восстановленных форм металлов, низким содержанием сульфатов. Особенно они характерны для болот тундр, тайги, широколиственных лесов, влажных тропиков и лесостепи. Кислородные воды обладают высокой окислительной способностью, в них действуют аэробные бактерии, окисляющие органические вещества до углекислого газа и воды, соединения химических элементов в них присутствуют в окисленной форме. Для сульфидных вод характерна низкая миграционная подвижность металлов, связанная с образованием труднорастворимых сульфидов. Данные воды богаты сульфатами, которые в анаэробной среде способствуют окислению органического вещества при участии анаэробных бактерий (десульфуризация). Такие воды характерны для солончаков и илов солёных озёр степей и пустынь, для глубоких подземных вод некоторых районов.

Образование сильноокислых вод может быть связано с окислением пирита и других дисульфидов, приводящих к образованию серной кислоты. В таких условиях легко мигрирует большинство металлов. В щелочных содовых водах легко мигрируют кремнезём, гуматы, соединения амфотерных металлов в форме солей их кислот. Cu, Zn, Be, Y и редкоземельные элементы, соединения которых трудно растворимы в нейтральной и слабощелочной среде, в содовых водах

обладает высокой миграционной способностью за счет образования растворимых карбонатных комплексов. Из солоноватых вод степей, пустынь и сухих саванн при небольшом повышении концентрации осаждаются труднорастворимые соли, которые обуславливают карбонатизацию и огипсование почв и пород. Рассолы являются источником солей и многих редких элементов (I, Br, B, Li, W).

А.И. Перельман выделил классы водной миграции элементов, основанные на сочетании щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий и наличии типоморфных элементов (см. таблицу 1.4 приложения). Подвижность элементов определяется коэффициентом водной миграции, определяемым по формуле (4):

$$K_x = \frac{M_x}{an_x} 100, \quad (4)$$

где K_x – коэффициент водной миграции, %;

M_x – содержание элемента в воде, г/дм³;

a – минерализация воды, г/дм³;

n_x – содержание элемента во вмещающей породе, %.

По классу водной миграции можно устанавливать миграцию, концентрацию или рассеяние других элементов в зависимости от их внутренних свойств и действующих внешних факторов в различных геосферах и природных зонах.

Терминологический словарь

Водная миграция – физико-химическая миграция химических элементов и веществ в водной среде в виде ионных, молекулярных или коллоидных растворов, осуществляемая путём диффузии, конвекции или их сочетаний (конвективной диффузии);

воды, бедные растворёнными органическими веществами – род вод, характеризующийся крайне низким содержанием органических веществ (большинство горных рек, высокогорных озёр, аридных ландшафтов);

воды, богатые растворёнными органическими веществами гумусового ряда – род вод, широко распространенные в гумидных ландшафтах, характеризующихся достаточно высоким содержанием гуминовых и фульвокислот и прочих органических соединений, во взаимосвязи с которыми осуществляется миграция химических элементов;

воды, богатые растворёнными органическими веществами нефтяного ряда – редкий род вод, в составе растворённых органических веществ которых преобладают низкомолекулярные жирные кислоты, встречаются нафтеновые кислоты, бензол, толуол, фенолы, спирты, сложные эфиры и вещества гуминового ряда;

воды глеевые – восстановительные воды без сероводорода ($Eh < 0,4В$), формирующиеся в анаэробных условиях при высоком содержании органического вещества, которое окисляется анаэробными бактериями за счет кислорода минеральных соединений;

воды кислородные – тип вод, характеризующийся аэробными условиями ($Eh > 0,4 В$) за счет присутствия свободного кислорода, поступающего из воздуха или за счёт фотосинтеза водных растений;

воды кислые и слабокислые – класс вод, характеризующийся значением $pH = 3-6,5$, обусловленным разложением органических веществ;

воды пресные – класс вод, характеризующееся общей минерализацией $0,1-1$ г/л, характерное для большинства рек и озёр влажного климата, многих грунтовых, пластовых и трещинных вод;

воды, промежуточные по содержанию растворённых органических веществ – род вод, содержащих органические соединения, среди которых сложно выделить преобладающий класс, например, морские воды;

воды сероводородные (сульфидные) – тип вод, характеризующийся содержанием сероводорода и сульфидов ($Eh < 0$ В);

воды сильнокислые – класс вод с величиной $pH < 3$, распространенный на узких площадях в вулканических районах и зонах техногенного воздействия;

воды сильнощелочные – класс вод с величиной $pH > 8,5$, обусловленной присутствием гидрокарбонатов (реже, карбонатов) щелочных металлов;

воды солоноватые – семейство вод, характеризующихся общей минерализацией $1-10$ г/л ($1-2$ г/л – слабосоленоватые, $2-5$ г/л – солоноватые, $5-10$ г/л – сильносоленоватые) и ослабленной растворяющей способностью, насыщенные карбонатами кальция и магния;

воды ультрапресные – семейство вод, характеризующееся общей минерализацией ниже $0,1$ г/л, с очень высокой растворяющей способностью и ненасыщенностью практически всеми минеральными соединениями (атмосферные осадки, поверхностные и грунтовые воды гумидных ландшафтов тундры, тайги);

гипергенез (выветривание) – процесс приспособления к условиям биосферы минералов и горных пород, образовавшихся в глубинных условиях, происходящий в результате изменения физико-химической обстановки, в которой формировались эти породы, минералы при их попадании в зону гипергенеза;

коагуляция – слипание частиц дисперсной фазы с образованием более крупных агрегатов, в результате которого дисперсная система самопроизвольно переходит в состояние с более низкой свободной энергией;

коэффициент биогеохимической активности – отношение потребления элемента живым веществом в год к его выносу с ионным стоком с континентов в океан или из крупных речных бассейнов;

коэффициент водной миграции – отношение содержания элемента в сухом остатке к содержанию элемента в породах, дренируемых этими водами;

коэффициент гидрогеохимической активности – отношение количества элементов, выносимых ионным стоком, к их количеству, поступающему с атмосферными осадками;

рассолы – класс вод с общей минерализацией более 36 г/л, обладающий крайне низкой растворяющей способностью, характерной для солёных озёр, частично для грунтовых вод степей и пустынь;

растворы – дисперсные (раздробленные) системы, состоящие из частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия, равномерно распределенных друг в друге;

растворы истинные – гомогенные лиофильные дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы $10^{-10} - 10^{-11}$ м;

растворы коллоидные – высокодисперсные двухфазные системы с размерами частиц дисперсной фазы $10^{-7} - 10^{-9}$ м;

Задания к практической работе

1. Перенесите в тетрадь таблицу 1.4 приложения. Дайте объяснение тому факту, что железо выступает в качестве «диктатора» при водной миграции в восстановительно-глеевой среде, но не является им в окислительных условиях.

2. Используя данные таблицы 1.5 приложения:

а) рассчитайте коэффициенты водной миграции химических элементов в водах зоны гипергенеза и выделите группы элементов, характеризующихся разной интенсивностью водной миграции в водах зоны гипергенеза;

б) рассчитайте коэффициенты водной миграции химических элементов в океанической и морской воде и выделите группы элементов, характеризующихся разной интенсивностью водной миграции в океанической и морской воде;

в) укажите химические элементы, обладающие близкими и различными коэффициентами водной миграции в континентальных и океанических водах.

Практическая работа 6

ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Цель работы: познакомиться с приемами построения и анализа геохимических спектров химических элементов.

Задачи работы

1. Выполнить построение графиков геохимических спектров осадочных пород.

2. На основе сравнения полученных графиков выявить различия в концентрациях и рассеянии элементов и дать объяснения этих различий.

Вопросы для самоподготовки

1. Кларки химических элементов как количественная характеристика их распределения в окружающей среде.
2. Понятие о редких и рассеянных химических элементах.

Теоретическое введение

Основной объём литосферы Земли сложен силикатными и алюмосиликатными горными породами. Меньшее значение имеют карбонатные, фосфатные, сульфатные, галогенные, сульфидные, алюмооксидные, железооксидные породы. В.Ф. Барабанов распределил химические элементы по группам, соответствующим их кларкам;

- 1) более 10 000 г/т – O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K;
- 2) от 1000 до 10 000 г/т – Mn, Ti;
- 3) от 100 до 1000 г/т – C, F, P, S, Cl, Rb, Sr, Zr, Ba;
- 4) от 10 до 100 г/т – Pb, Th, Y, Nb, La, Ce, Nd, Li, B, N, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga;
- 5) от 1 до 10 г/т – Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, Ta, W, Tl, U, Ge, As, Br, Mo, Sn, Sc, Pm, Sm, Be;
- 6) от 0,1 до 1,0 г/т – Cd, Bi, In, Tl, I, Sb, Lu;
- 7) от 0,01 до 0,1 г/т – Ag, Se, Au, Hg;
- 8) 0,001 до 0,01 г/т – Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Te, Pt, He, Au.

По этой градации элементы, имеющие кларки выше 1000 г/т, относятся к макроэлементам, а ниже 1000 г/т – к микроэлементам.

Проводя анализ данных рядов, можно прийти к выводу о том, что некоторые химические элементы, широко используемые в человеческой деятельности, характеризуются низкими значениями кларков. В то же время, ряд элементов с достаточно высокими кларками используется человеком очень ограниченно. Этот факт связан с различиями в распространенности и доступности химического элемента в окружающей среде, демонстрируемыми введенным В.И. Вернадским понятием «кларк

концентрации». Данная величина выступает как количественная характеристика степени отличия кларка элемента в той или иной конкретной природной системе от кларка литосферы и рассчитывается по формуле (5):

$$K_k = \frac{C_i}{K}, \quad (5)$$

где K_k – кларк концентраций;

C_i – весовое содержание данного элемента в конкретном объекте, г/т;

K – кларк данного элемента в литосфере, г/т.

Величина, обратная кларку концентраций, называется кларком рассеяния (K_p). Ее значение удобно использовать для получения целых чисел и большей кратности показателя в том случае, когда содержание химического элемента в данной системе значительно меньше кларка.

Элементы, характеризующиеся низкими значениями кларка концентраций ($K_k < 1$), В.И. Вернадский назвал рассеянными, а элементы с высокими кларками концентраций ($K_k > 1$) – редкими.

Кларк концентраций химического элемента в живом веществе называется биофильностью. Наибольшей биофильностью обладает углерод (7800), менее биофильны азот (160) и водород (70). Близки по биофильности анионогенные элементы кислород (1,5), хлор (1,1), сера (1,0), фосфор (0,75), бор (0,83), бром (0,71). Наименее биофильны железо (0,002) и алюминий (0,0006). Таким образом, живое вещество в основном состоит из элементов, образующих газообразные и растворимые соединения, его состав лучше коррелирует с составом гидросферы и атмосферы, чем литосферы.

Преобладание в ландшафтах определённых систематических групп организмов, разнообразие климата и геологического строения определяют своеобразие химического состава живого вещества конкретных ландшафтов, его отличие от

кларков, а средний элементарный состав живого вещества ландшафта является важным систематическим признаком. Так, живое вещество солончаков обогащено натрием, хлором и серой. В организмах обитателей степей много кальция, но мало алюминия и железа. Организмы влажных тропиков бедны кальцием и богаты алюминием.

Для графического сопоставления по элементному химическому составу различных природных систем для выполнения эколого-геохимических исследований строят геохимические спектры элементов, представляющие собой ряды кларков концентрации и кларков рассеяния в разных объектах. Данный метод предложен А.П. Солововым и А.В. Гараниным, он позволяет сравнивать химический состав различных по генезису объектов, каждый из которых представлен отдельной линией. Пример геохимического спектра приведен на рис. 3.

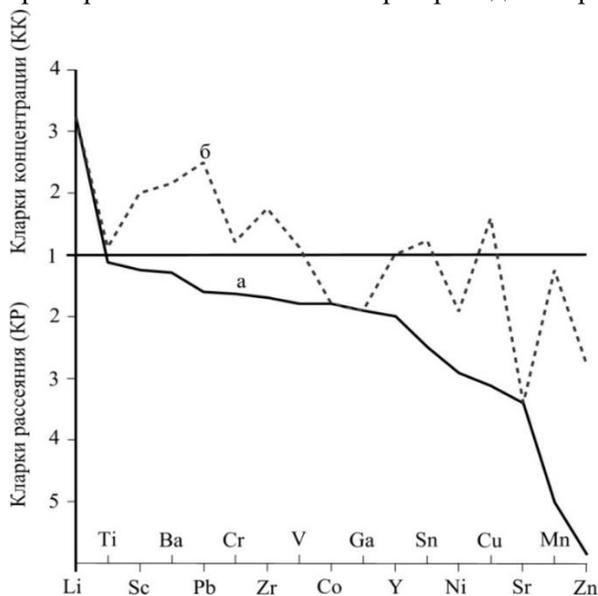


Рис. 3 – Геохимические спектры аллювиальных суглинков (а) и образованного на них гумусового горизонта аллювиальных почв (б)

Для построения геохимического спектра проводят выбор эталонной системы (автономный элементарный ландшафт, гумусовый горизонт почв и т.д.), с которой будут сравниваться остальные объекты. Для эталона геохимический спектр строится как монотонно убывающая линия, для чего химические элементы в ней выстраиваются по убыванию K_k .

Геохимические спектры остальных объектов строятся с учетом последовательности химических элементов, заданной эталоном. Таким образом, пики над эталоном демонстрируют накопление элемента в сравниваемой системе, а пики под эталоном – относительное рассеяние.

Метод геохимических спектров позволяет выполнять сопряженный сравнительный анализ химического состава большого числа объектов по большому набору элементов, а также сравнивать генетически различные объекты. Он позволяет изображать показатели K_k и K_p в единой линейной системе координат, несмотря на существенные отличия в содержании одного и того же элемента в разных объектах.

Терминологический словарь

Биофильность – кларк концентрации элемента в живом веществе;

геохимический спектр – линия, характеризующая химический состав природного объекта по большому набору элементов, ранжированный ряд кларков концентрации элементов в коре выветривания;

кларк концентрации – отношение весового содержания данного элемента в конкретном природном объекте к кларку литосферы;

кларк рассеяния – отношение кларка данного элемента в литосфере к его весовому содержанию в конкретном природном объекте;

ландшафтно-геохимические коэффициенты – расчетные показатели, характеризующие интенсивность вовлечения химических элементов в циклическую миграцию в элементарных ландшафтах (кларки концентрации, коэффициенты биологического поглощения, коэффициенты водной миграции);

элементы рассеянные – химические элементы с низкими значениями кларков концентраций, практически не встречающиеся в природе в виде самостоятельных минералов и концентрированных залежей, а встречающиеся лишь в виде примесей в различных минералах;

элементы редкие – химические элементы с высокими значениями кларков концентраций, малораспространенные в земной коре, но встречающиеся в концентрированных формах в минералах и залежах.

Задания к практической работе

1. Чем «редкие» элементы отличаются от «рассеянных»? Приведите примеры.

2. Золото входит в группу ультрамикроразноэлементов, имеющих кларковые значения в земной коре 0,001–0,01 г/т. Группа, в которую входит европий, характеризуется соответствующими значениями 1–10 г/т. Почему же золото начало использоваться человеком с доисторических времен, а европий лишь ограниченно используется даже в наше время?

3. На основе данных таблицы 1.6 приложения постройте геохимические спектры в осадочных породах континентов.

4. На основе полученных спектров установите сходства и отличия в распределении химических элементов в различных типах осадочных пород.

5. Определите по полученному спектру, содержание какого химического элемента характеризуется наибольшей дифференциацией в осадочных породах континентов, а какие близкими значениями во всех трех типах пород?

б. Если в выбросах предприятия цинка содержится в 5 раз меньше, чем в земной коре, может ли их поступление привести к загрязнению ландшафтов сложенных: а) глинами и сланцами; б) песчаником; в) карбонатными породами?

Практическая работа 7

АНАЛИЗ РАДИАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЛАНДШАФТОВ

Цель работы: сформировать представления о геохимической структуре ландшафтов на примере радиальной группы.

Задачи работы

1. Дать представление о радиальной группе как таксономической единице при классификации геохимических структур.

2. Рассмотреть виды радиальных геохимических структур ландшафтов.

3. Изучить приемы построения диаграмм радиальной дифференциации с целью изучения геохимической структуры ландшафта.

Вопросы для самоподготовки

1. Понятие о ландшафтах и их структуре.
2. Структура почвенного профиля, почвенные горизонты.
3. Вертикальная миграция химических элементов в почве.

Теоретическое введение

В основе геохимической дифференциации и структуры ландшафтов лежит системный подход как методологическая база геохимии ландшафтов. Для целостной характеристики фонового состояния ландшафтных геосистем М.А. Глазовская и Н.С. Касимов сформулировали понятие фоновой геохимической структуры, состоящей из радиальной и латеральной структур.

Согласно правилу геохимической индивидуальности ландшафта, сформулированному Н.С. Касимовым, каждый элементарный и геохимический ландшафт имеет индивидуальную, присущую только ему радиальную и латеральную геохимическую структуру. При этом целостность, неповторимость и индивидуальность элементарных ландшафтов создается радиальной геохимической структурой, характеризующей взаимоотношения веществ внутри почвенного профиля и в системах «почва – порода», «почва – растения», «почва – воды» и т.д. Для каждого элементарного ландшафта можно создать модель его радиальной структуры.

Взаимосвязь между типом ландшафта и процессами миграции в нем описывается геохимической формулой, представляющей собой псевдодробь. Формула элементарного ландшафта, имеющая вид неправильной дроби: перед дробью в квадратных скобках указывается класс ландшафта, в числителе указываются мигрирующие элементы (в круглых скобках – предположительно мигрирующие), в знаменателе – элементы, осаждающиеся на геохимических барьерах (в круглых скобках – преимущественно осаждающиеся), после дроби указываются элементы, мигрирующие и осаждающиеся в равной степени.

При выделении радиальной геохимической структуры руководствуются закономерностями распределения химических элементов по генетическим горизонтам почв и в породе. Она характеризуется рядом ландшафтно-геохимических коэффициентов.

Коэффициент радиальной дифференциации рассчитывается по формуле (6):

$$R = \frac{C_{гг}}{C_{пп}}, \quad (6)$$

где R – коэффициент радиальной дифференциации;

$C_{гг}$ – содержание химического элемента в генетическом горизонте почвы;

$C_{пп}$ – содержание химического элемента в почвообразующей породе.

Данный показатель позволяет судить о накоплении ($R > 1$) или выносе ($R < 1$) химических элементов в конкретном горизонте почвенного профиля по сравнению с почвообразующими породами. Его величина позволяет выделять виды радиальных геохимических структур ландшафта, характеризующиеся разным уровнем накопления или выноса, что позволяет в первом приближении судить о радиальной почвенно-геохимической структуре элементарного ландшафта: равномерный, гумусовый (для торфяных почв – органогенный), элювиальный, иллювиальный, гумусовоиллювиальный, гумусовоэлювиальный, элювиальноиллювиальный, лессивированный (для торфяных почв – псевдолессивированный).

Графической моделью выражения радиальной структуры являются геохимические диаграммы радиальной дифференциации химических элементов в почвах. Критерием контрастности радиальной дифференциации могут служить значения варьирования распределения элемента в почвенных горизонтах относительно почвообразующей породы. Пример диаграммы приведен на рис. 4.



Рис. 4 – Диаграмма радиальной дифференциации марганца в дерново-подзолистых почвах

Коэффициент биологического поглощения (частная биогенность) рассчитывается по формуле (7):

$$A = \frac{C_p}{C_x}, \quad (7)$$

где A – коэффициент биологического поглощения;

C_p – содержание химического элемента в золе растения;

C_x – содержание химического элемента в системе, на которой произрастает данное растение.

Анализ золы позволяет более точно выяснить соотношение зольных элементов, входящих в состав органов и тканей живого организма. Это позволяет соотносить относительное содержание химических элементов в наземных растениях с их концентрацией в минеральном субстрате, на котором они произрастают и из которого получают зольные элементы. Содержание большинства элементов в золе значительно отличается от их среднего содержания в земной коре, так как растения избирательно поглощают элементы. Коэффициент биологического поглощения позволяет судить о направлении биологического круговорота химических элементов, а также определять растения-концентраторы при решении вопросов биоиндикации. Он является отображением конкретных систематических и экологических факторов (фаза вегетации, возраст организма, тип почвы). Можно рассчитать показатель общей биогенности, являющийся биогеохимической константой, как отношение средних содержаний элементов в золе растений континентов к кларкам литосферы. В случае использования для расчетов значения кларка всей биосферы определяется показатель биотичности.

Интенсивность биологического поглощения в ландшафте прямо пропорциональна коэффициенту биологического поглощения. Химические элементы по глобальным значениям этой величины делят на две группы:

1) концентрация элементов в золе больше, чем в земной коре. Особенно активно захватываются В, Br, I, Zn, Ag ($A > 10$).

Для многих рассеянных элементов (Cu, Mo, Mn, Sr, Pb, Co, Ni)
 $10 > A > 1$;

2) элементы с низкой интенсивностью поглощения, имеющие $A < 1$. Некоторые из них присутствуют в земной коре преимущественно в формах, труднодоступных для растений (Ga, Zr, Ti, Y, La), другие токсичны, поэтому ограниченно поглощаются (F, U).

Концентрация микроэлементов в растениях зависит от большого числа независимых факторов: содержание элементов в почвообразующих породах, минералогический состав, тип почв, рельеф, уровень грунтовых вод, морфологические и вегетационные особенности. Наиболее часто распределение концентраций химических элементов приближается к логарифмически нормальному закону распределения, но на геохимических аномалиях усиливается контраст содержания рассеянных металлов в разных растениях и их частях, что отражается на возрастании вариабельности концентраций, что используется при биогеохимических поисках руд.

Терминологический словарь

Биогенность общая – отношение среднего содержания химических элементов в золе растений континентов к кларкам литосферы;

биотичность – отношение содержания элемента в сухом веществе организма к кларку биосферы;

геохимическая дифференциация элементов – перераспределение в результате миграции химических элементов в ландшафте в пространственно-временном аспекте, а также условие формирования геохимической структуры ландшафта, являющейся характеристикой, определяющей геохимическое состояние системы различного ранга в тот или иной промежуток времени;

геохимическая структура – закономерное латеральное и радиальное распределение химических элементов в ландшафтно-геохимической системе, вызванное их дифференциацией под воздействием внешних и внутренних факторов миграции;

геохимическая структура радиальная – закономерности, отражающие вертикальную миграцию элементов внутри элементарного геохимического ландшафта;

геохимическая структура фоновая – соотношение между различными подсистемами ландшафта, выраженное в простейшем случае в виде набора ландшафтно-геохимических коэффициентов (радиальной и латеральной миграции, биогеохимического поглощения и др.);

геохимическая формула – формула элементарного ландшафта, имеющая вид псевдодробь, объединяющая информацию о классе ландшафта, мигрирующих в нем элементах и элементах, осаждающихся на геохимических барьерах;

геохимический барьер радиальный – барьер, формирующийся при субвертикальной (снизу вверх или сверху вниз) миграции растворов в почвах, зонах разломов, корях выветривания и т.д.;

гумусовоиллювиальный вид геохимической структуры – вид радиальной геохимической структуры, характеризующийся повышенным содержанием элемента в гумусовом и иллювиальном горизонтах почвы;

гумусовоэлювиальный вид геохимической структуры – вид радиальной геохимической структуры, характеризующийся повышенным содержанием элемента в гумусовом и элювиальном горизонтах почвы;

гумусовый вид геохимической структуры – вид радиальной геохимической структуры, характеризующийся максимальным содержанием элемента в гумусовом (торфяном) горизонте почвы;

зольность – массовая доля золы от сухого органического вещества;

зольные элементы – химические элементы, которые при полном разрушении организма образуют минеральный остаток – золу;

иллювиальный вид геохимической структуры – вид радиальной геохимической структуры, характеризующийся максимальным содержанием элемента в иллювиальном горизонте почвы;

коэффициент атмогеохимической активности – отношение количества элемента, поступающего с осадками, к их количеству, потребляемому растениями;

коэффициент биологического поглощения – отношение содержания химического элемента в золе растения к его содержанию в литосфере или горной породе, почве, на которой произрастает данное растение;

коэффициент радиальной дифференциации (элювиально-аккумулятивный коэффициент) – отношение содержания химического элемента в генетическом горизонте почвы к его содержанию в почвообразующей породе;

ландшафт абиогенный – вид примитивных ландшафтов, для которых характерна только механическая и физико-химическая миграция;

ландшафт биогенный – вид ландшафтов с ведущим значением биогенной миграции и подчинённой ролью физико-химических и механических процессов;

ландшафт геохимически автономный (эколого-геохимическая система) – эколого-геохимическая система, независимая от биогеохимических процессов, происходящих на соседних участках;

ландшафт геохимически автономный элементарный – элементарная эколого-геохимическая система, в которой внутриландшафтный массообмен между её компонентами

происходит сравнительно независимо от соседних элементарных ландшафтов, а массообмен с окружающей территорией поддерживается только посредством переноса масс через тропосферу;

ландшафт геохимический – парагенетическая ассоциация сопряжённых элементарных ландшафтов, связанных между собой миграцией элементов;

ландшафт природный – сложная неравновесная динамическая биокосная (в большинстве) система земной поверхности, в которой происходит взаимодействие и взаимопроникновение элементов лито-, гидро- и атмосферы, в которой важную роль играет биологический круговорот элементов;

ландшафт элементарный (элементарная ландшафтно-геохимическая система) – определенный тип рельефа, сложенный одной породой или наносом и покрытый в каждый момент своего существования определенным растительным сообществом;

лессивированный вид геохимической структуры – вид радиальной геохимической структуры, характеризующийся повышенным содержанием элемента в нижних горизонтах почвы;

равномерный вид геохимической структуры – вид радиальной геохимической структуры, характеризующийся равномерным распределением химических элементов по профилю почвы;

элювиальноиллювиальный вид геохимической структуры – вид радиальной геохимической структуры, характеризующийся повышенным содержанием элемента в элювиальном и иллювиальном горизонте почвы;

элювиальный вид геохимической структуры – вид радиальной геохимической структуры, характеризующийся максимальным содержанием элемента в элювиальном горизонте почвы.

Задания к практической работе

1. Используя данные таблицы 1.7 приложения, постройте диаграммы радиальной дифференциации химических элементов в различных типах почв.

2. Укажите, какие химические элементы обладают наибольшей и наименьшей радиальной дифференциацией в профиле черноземов, серых лесных и аллювиальных почв?

3. Для какого типа почв характерна наибольшая радиальная дифференциация тяжелых металлов?

4. При поступлении загрязняющих веществ, в каких горизонтах почв можно ожидать наиболее интенсивное их накопление при равномерном просачивании по профилю почв?

Практическая работа 8

АНАЛИЗ ЛАТЕРАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЛАНДШАФТОВ

Цель работы: конкретизировать представления о геохимической структуре ландшафтов на примере латеральной группы.

Задачи работы

1. Дать представление о латеральной группе как таксономической единице при классификации геохимических структур.

2. Рассмотреть виды латеральных геохимических структур ландшафтов.

3. Изучить приемы построения диаграмм латеральной дифференциации с целью изучения геохимической структуры ландшафта.

Вопросы для самоподготовки

1. Горизонтальное строение ландшафта.
2. Горизонтальная миграция химических элементов почвы.

Теоретическое введение

Помимо элементарных в ландшафтоведении выделяют сложные, каскадные ландшафтно-геохимические системы. Наиболее просто организованной каскадной системой является геохимическое сопряжение элементарных ландшафтов на склоне – катена. Отношения химических элементов в катенах характеризуются латеральной геохимической структурой – инвариантными связями геохимически сопряженных систем типа автономный ландшафт – подчиненный ландшафт, выделяемых Б.Б. Пологиным по условиям миграции.

По характеру концентрации химических элементов латеральная элементная геохимическая структура включает пять видов: восходящий (асцендиальный), нисходящий (дисцендиальный), депрессионный, пикообразный, равномерный.

Количественная оценка распределения химических элементов в ряду сопряженных ландшафтов проводится по сравнению значений коэффициента латеральной дифференциации, рассчитываемого по формуле (8):

$$L = \frac{C_{пл}}{C_{ал}}, \quad (8)$$

где L – коэффициент латеральной дифференциации;

$C_{пл}$ – содержание химического элемента в изучаемом подчиненном ландшафте;

$C_{ал}$ – содержание химического элемента в автономном ландшафте.

Анализ латеральной дифференциации химических элементов в почвообразующих породах и гумусовом горизонте почв позволяет установить влияние литогеохимической структуры на латеральную миграцию. При сопряженном виде изменения микроэлементного состава почв и почвообразующих пород латеральная миграция не изменяет литогеохимическую структуру, при конвергентном – сглаживает ее контрастность, а при дивергентном – усиливает и усложняет.

По результатам лабораторных анализов почвогрунтов строятся диаграммы латеральной дифференциации различных химических элементов, пример которых приведен на рис. 5:

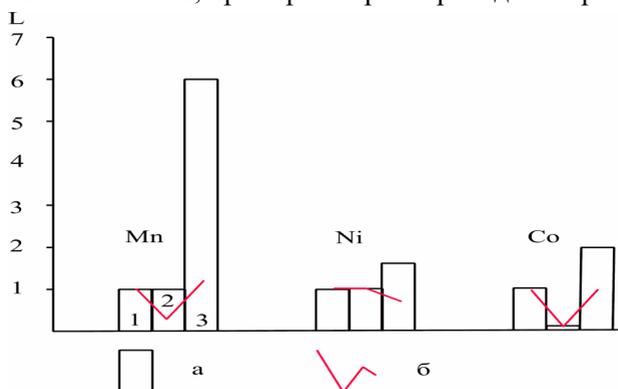


Рис. 5 – Диаграмма коэффициентов латеральной дифференциации валовых форм металлов в почвообразующих породах и почвах ландшафтов смешанных лесов водно-ледниковых равнин. Элементарные ландшафты: 1 – элювиальный; 2 – трансэлювиальный; 3 – супераквальный; а) в почвообразующих породах; б) в гумусовом горизонте

Терминологический словарь

Автономные (элювиальные) ландшафты – поверхности водораздельных пространств с глубоким залеганием уровня грунтовых вод, в которые вещество и энергия поступают из атмосферы;

аккумулятивно-элювиальные элементарные ландшафты – промежуточная группа ландшафтов, формирующаяся в пределах местных депрессий с глубоким уровнем грунтовых вод;

восходящий (асцендиальный) вид геохимической структуры – вид латеральной геохимической структуры, характеризующийся увеличением содержания элемента от элювиального ландшафта к супераквальному;

геохимическая структура латеральная – закономерности, отражающие горизонтальную миграцию элементов внутри элементарного геохимического ландшафта, характеризующие отношения между компонентами элементарных ландшафтов в ландшафтной катене;

геохимия каскадных систем – раздел геохимии ландшафта, изучающий процессы миграции и концентрации веществ в катенарных и бассейновых ландшафтно-геохимических системах (катены, аквальные ландшафты рек, озёр, водохранилищ, дельт, прибрежной зоны морей и океанов);

геохимическое сопряжение – закономерное сочетание элементарных ландшафтов в геохимическом ландшафте, связь потоком вещества серии элементарных ландшафтов, находящихся на разных уровнях рельефа;

депрессионный вид геохимической структуры – вид латеральной геохимической структуры, характеризующийся уменьшением содержания элемента от элювиального ландшафта к трансэлювиальному, вновь увеличиваясь к супераквальному;

ионный сток – количество минеральных растворимых веществ в жидком стоке;

каскадные ландшафтно-геохимические системы – парагенетические ассоциации элементарных ландшафтно-геохимических систем, целостность которых определяется потоками вещества, энергии и информации от верхних гипсометрических уровней рельефа к нижним;

катена (катенарный комплекс) – геохимическое сопряжение элементарных ландшафтов, последовательность различных почв на склоне, закономерно сменяющих друг друга;

катены гетеролитные (геохимически слабоподчинённые, аллохтонные) – катены, формирующиеся в каскадных системах высокого порядка, в которые вещество поступает из других ландшафтов;

катены монолитные (геохимически подчинённые, автохтонные) – катены, формирующиеся в каскадных системах водосборных бассейнов 1-2 порядков, где геохимия супераквальных ландшафтов практически полностью определяется миграцией веществ из автономных ландшафтов;

коэффициент латеральной дифференциации – отношение содержания химического элемента в изучаемом подчиненном ландшафте к его содержанию в автономном ландшафте;

латеральный геохимический барьер – барьер, образующийся при движении вод в субгоризонтальном направлении (например, на границе элементарных ландшафтов);

нисходящий (дисцендиальный) вид геохимической структуры – вид латеральной геохимической структуры, характеризующийся уменьшением содержания элемента от элювиального ландшафта к супераквальному;

пикообразный вид геохимической структуры – вид латеральной геохимической структуры, характеризующийся повышением содержания элемента от элювиального ландшафта к трансэлювиальному, далее уменьшаясь к супераквальному;

подчиненные (гетерономные) ландшафты – эколого-геохимические системы, формирующиеся и функционирующие под воздействием биогеохимических процессов, происходящих на окружающей территории, откуда выносятся определённые

химические элементы, например, поверхности водораздельных пространств, формирующиеся в понижениях рельефа;

показатель ионного стока – годовой ионный сток с 1 км² площади бассейна реки;

равномерный вид геохимической структуры – вид латеральной геохимической структуры, характеризующийся практически одинаковым содержанием элемента в пределах катены;

субаквальные (аквальные, подводные) ландшафты – местные водоемы со свойственной им водной растительностью и донными почвами, в которых принос вещества с твердым и жидким стоком из расположенных гипсометрически выше автономных, транзитных и супераквальных ландшафтов становится основным процессом;

супераквальные (надводные) ландшафты – подчиненные ландшафты, формирующиеся на пониженных элементах рельефа, где грунтовые воды подходят близко к поверхности и влияют на почвы и растительность, для которых кроме поступления веществ из атмосферы характерен приток различных элементов с поверхностными и грунтовыми водами;

трансакумулятивные (элювиально-аккумулятивные) элементарные ландшафты – промежуточная группа ландшафтов, формирующаяся в нижних частях склонов и сухих ложбинах;

трансэлювиальные элементарные ландшафты – промежуточная группа ландшафтов, формирующаяся в верхних частях склонов;

элювиальный элементарный ландшафт – элементарный ландшафт, приуроченный к плоским водоразделам с глубоким залеганием грунтовых вод, не оказывающих заметного влияния на биологический круговорот.

Задания к практической работе

1. Используя данные таблицы 1.7 и рисунка 1.1 приложения, построить совмещенные графики латеральной дифференциации химических элементов в почвообразующих породах (в виде столбчатой диаграммы) и гумусовом горизонте почв (изолинейным графиком).

2. Провести сопряженный анализ распределения тяжелых металлов в гумусовом горизонте почв и почвообразующих породах. Для каких химических элементов характерна наибольшая латеральная дифференциация?

3. В каких элементарных ландшафтах можно ожидать наиболее интенсивное накопление химических элементов в гумусовом горизонте почв при их равномерном поступлении с выбросами предприятий?

Практическая работа 9

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖЕК

Цель работы: ознакомиться с аналитическими методами, используемыми для качественного и приближенного количественного определения ионов в почвенных вытяжках.

Задачи работы

1. Актуализировать представления о химическом составе почв и его роли в обеспечении экологического состояния почв.

2. Закрепить навыки химического анализа при проведении экологических исследований почв.

Вопросы для самоподготовки

1. Особенности приготовления почвенных вытяжек для химического анализа почв.
2. Валовый химический состав почв.
3. Качественные реакции на катионы почвы.
4. Качественные реакции на основные анионы почвы.

Теоретическое введение

Химический анализ выступает в качестве основного метода геохимических исследований природных объектов. Установление концентраций химических элементов и веществ в отдельных компонентах проводят путем количественного анализа, для которого используют классические химические (титриметрический и гравиметрический) и физико-химические (фотометрия, потенциометрия, кондуктометрия и т.д.) методы анализа. В то же время на предварительном этапе для определения присутствия тех или иных компонентов в почве могут быть использованы методы качественного или приближенного количественного анализа, основанные на проведении ряда аналитических реакций, основанных на фиксации определенного аналитического сигнала.

Сложность качественного анализа почв обусловлена их полихимизмом, обуславливающим неселективность и возможность одновременного протекания нескольких химических реакций с участием аналитического реагента. Это требует применения особых аналитических подходов, позволяющих извлекать определяемый элемент из почвы, переводя его в аналитическую форму, а также проводить определение исследуемого компонента в присутствии мешающих веществ.

Другой особенностью почв является присутствие в ней некоторых химических элементов, в том числе загрязнителей

техногенного характера, в небольших концентрациях, недостигающих предела обнаружения вещества.

Основу почвы составляет твердая фаза, в то время, как проведение большинства аналитических реакций требует работы с растворами. В связи с этим основным этапом химического анализа почв является приготовление почвенных вытяжек. На практике для аналитических целей используют несколько вариантов почвенных вытяжек, отличающихся природой растворителя – экстрагента:

1) водная вытяжка – используется для определения общего содержания водорастворимых веществ и ионов;

2) кислотная вытяжка – используются для количественного определения элементов, находящихся в почве в нерастворимой в воде форме, но переводимых в водорастворимую форму при реакции с кислотой (тяжелые металлы, фосфаты);

3) нейтральная солевая вытяжка – используется для более полного перевода в раствор некоторых компонентов, например, соединений азота;

4) гидролизная солевая вытяжка – используется для определения наличия тяжелых металлов в почве.

Важнейшей характеристикой экологического состояния почвы является ее кислотность. Она определяет условия жизнедеятельности почвенных организмов и произрастающих на почве высших растений. Так, при высокой кислотности угнетается рост и развитие большинства сельскохозяйственных культур, подавляется жизнедеятельность микроорганизмов, что требует проведения известкования. Кислотность влияет на аккумуляцию и подвижность загрязнителей в почве. Например, тяжелые металлы, аккумулирующиеся в почве в форме оксидов и гидроксидов, в кислой среде переходят в миграционно

подвижные формы, облегчая переход в системе «почва – растение». В кислой среде возрастает устойчивость восстановленных форм тяжелых металлов, которые также обладают большей миграционной подвижностью по сравнению с окисленными формами.

Кислотность почвенной системы связана с катионным составом, а также с содержанием и составом органического вещества. Так, значения рН понижаются при наличии свободных протонов в почвенных растворах, а также при высоком содержании протонов и катионов алюминия, связанных с почвенным поглощающим комплексом. Также кислая среда обусловлена высоким содержанием почвенного гумуса, включающего в свой состав гуминовые, и особенно – фульвокислоты.

В зависимости от величины рН почвы делят на сильнокислые (рН < 4), кислые (рН = 5), слабокислые (рН = 6), нейтральные (рН = 7) и щелочные (рН > 8). Точное определение почвенной кислотности может быть определено по результатам титрования раствором щелочи в присутствии кислотно-основного индикатора (фенолфталеин, метиловый оранжевый), но для приближенного определения проводят измерение величины рН солевой вытяжки с помощью рН-метра или индикаторной бумаги.

К важным химико-экологическим характеристикам почвы относится ее засоление, которое неблагоприятно сказывается на физических и химических свойствах почвы и создает неблагоприятные условия для развития и роста многих растений. Сильно засоленные почвы обычно непригодны для выращивания сельскохозяйственных культур. У растений, произрастающих на засоленных почвах, задерживаются набухание семян, цветение, рост, снижается урожайность. При

больших концентрациях солей наступает гибель растений. Наиболее вредное влияние оказывают карбонаты, хлориды и сульфаты натрия и калия.

Анионный солевой состав почв обусловлен, прежде всего, присутствием в них хлоридов, сульфатов, карбонатов, нитратов. Основная часть обменных анионов находится в почвах на поверхности гидроксидов железа и алюминия, которые в условиях кислой среды приобретают положительный заряд. Интенсивно поглощаются анионы органическими почвами и горизонтами. В обменной форме в почве могут присутствовать анионы Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , HMoO_4^- . Обменные фосфат-, арсенат- и сульфат-анионы могут содержаться в почвах в небольших количествах, так как эти анионы прочно поглощаются некоторыми компонентами твёрдых фаз почвы и не вытесняются в раствор при воздействии других анионов. Поглощение анионов почвами в неблагоприятных условиях может приводить к накоплению ряда токсичных веществ.

Почвенные анионы участвуют в формировании рН почвенной системы, а также оказывают влияние на миграцию химических элементов. Так, присутствие карбонатов и фосфатов, особенно в нейтральных и щелочных средах, способствует связыванию и аккумуляции тяжелых металлов в почве. Высокое содержание хлоридов и нитратов, как правило, способствует высокой миграционной способности металлов.

Отсутствие специфических реакций на большинство ионов приводит к необходимости систематического анализа через предварительное разделение и устранение мешающего действия посторонних компонентов. Обнаруживаемые ионы делят на аналитические группы и подгруппы, для которых характерен групповой аналитический реагент.

Для обнаружения анионов в пробе чаще всего используется классификация по их отношению к солям серебра, бария и кальция (таблица 2).

Таблица 2 – Классификация анионов по их отношению к солям серебра, бария и кальция

Группа	Анионы	Групповой реагент	Состав осадка
1	Cl^- , S^{2-} , Br^- , I^-	$\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$	AgCl , Ag_2S , AgBr , AgI
2	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	BaCl_2 в нейтральной и слабощелочной средах	BaSO_4 , BaSO_3 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3
3	NO_3^-	нет	нет

Анионный состав позволяет установить тип (таблица 3) и степень (таблица 4) засоления почвы.

Таблица 3 – Классификация почв по типу (химизму) засоления

Тип засоления	Соотношение ммоль анионов		
	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{SO}_4^{2-}}$	$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{SO}_4^{2-}}$
Хлоридное	> 2,0	–	–
Сульфатно-хлоридное	1,0–2,0	–	–
Хлоридно-сульфатное	0,2–1,0	–	–
Сульфатное	< 0,2	–	–
Содово-хлоридное	> 1,0	< 1,0	> 1,0
Содово-сульфатное	< 1,0	> 1,0	< 1,0
Хлоридно-содовое	> 1,0	> 1,0	> 1,0
Сульфатно- или хлоридно- гидрокарбонатное (щелочно- земельное)	–	> 1,0	> 1,0

Таблица 4 – Степень засоления почв в зависимости от процентного (по массе) содержания солей

Степень засоления почвы	Тип засоления почвы							
	Хлоридно-содовый	Сульфатно-содовый	Содово-хлоридный	Содово-сульфатный	Сульфатно-хлоридный	Хлоридно-сульфатный	Хлоридный	Сульфатный
Практически незасоленный	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,2	< 0,25	< 0,15	< 0,3
Слабо-засоленные	0,15–0,25	0,15–0,3	0,15–0,25	0,15–0,25	0,2–0,3	0,25–0,4	0,15–0,3	0,3–0,6
Средне-засоленные	0,25–0,4	0,3–0,5	0,25–0,4	0,3–0,5	0,3–0,6	0,4–0,7	0,3–0,5	0,6–1
Сильно-засоленные	0,4–0,6	0,5–0,7	0,4–0,6	0,5–0,7	0,6–1	0,7–1,2	0,5–0,8	1–2
Солончаки	> 0,6	> 0,7	> 0,6	> 0,7	> 1	> 1,2	> 0,8	> 2

Обменные катионы в почвах находятся на поверхностях глинистых минералов и органического вещества, их состав сильно различается в почвах разных природно-климатических зон. В гумидных областях (тундровые, подзолистые, бурые лесные почвы, краснозёмы и желтозёмы) преобладают Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$ и H^+ . В аридных почвах (чернозёмы, каштановые почвы, сероземы) преобладают Ca^{2+} и Mg^{2+} , в засоленных почвах – Na^+ . Во всех почвах среди обменных катионов присутствует K^+ . В некоторых почвах, особенно в зонах техногенеза, среди обменных катионов могут присутствовать Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} .

При анализе катионов также используется деление на аналитические группы. Пример кислотно-основной групповой классификации катионов приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Кислотно-основная классификация катионов

№ группы	Катионы	Название группы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2^{2+}]$	Хлоридная	2М HCl	Образование малорастворимых хлоридов
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	Сульфатная	2М H_2SO_4	Образование малорастворимых в воде и кислотах сульфатов
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}	Амфолитная	2М NaOH	Образование растворимых солей
IV	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	Гидроксидная	2М NaOH	Образование малорастворимых гидроокисей
V	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}	Аммиакатная	2М NH_4OH (избыток)	Образование растворимых комплексов – аммиакатов
VI	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Растворимая	нет	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде

В ряде случаев возможно использование дробного анализа, связанного с использованием специфических и высокоселективных реагентов (например, молибдаты при определении фосфатов), либо с созданием условий, обеспе-

чивающих селективность реакции (например, создание значений рН для повышения селективности комплексообразования при определении тяжелых металлов).

Количественное определение накопления и миграции тяжелых металлов, изучение их геохимического поведения в объектах окружающей среды играет важное экологическое значение. Соединения этих элементов выступают в качестве техногенных суперэкоотоксикантов, накапливающихся в отдельных компонентах и играющих важную роль в формировании ксенобиотического профиля среды.

Примеры тяжелых металлов, обладающих высокой токсичностью – Pb, Hg, Ni, Cu, Cd, Zn, Sn, Mn, Cr. Соединения этих элементов широко используются в производственной сфере, поступая в окружающую среду и накапливаясь в ней. В результате миграционных процессов, в том числе по пищевым цепям, они могут поступать в организм человека, представляя серьезную биологическую опасность. Так, высокие концентрации кобальта приводят к угнетению выработки витамина В12. Избыток меди поражает печень, вызывая желтуху, а цинка – способствует образованию раковых клеток. Накопление в почках кадмия (в течение жизни его содержание может увеличиваться в 100–1000 раз) приводит к развитию болезни «итай-итай» (искривление и деформация костей, их необычайная хрупкость и ломкость), к повышению кровяного давления и канцерогенезу. Особенно легко кадмий аккумулируется в листьях табака, поэтому особенно быстро к критическому порогу приходят курильщики. Вдыхание паров ртути может привести к концентрированию элемента в мозге, что приводит к нервно-психическим нарушениям, головокружению, частым головным болям, снижению памяти, расстройству речи, скованности и общей заторможенности.

В то же время тяжелые металлы выступают в качестве микроэлементов, недостаток которых также приводит к нарушению процессов жизнедеятельности. Недостаток кобальта приводит к анемии, эндемическому зубу, недостаточному синтезу или отсутствию витамина В12. При недостаточных концентрациях меди возможны анемия и заболевания костной системы, а цинк стимулирует деление клеток и заживление пораженных тканей.

Почвенные растворы выступают в качестве среды миграции почвенных катионов и анионов. Нейтральные и слабощелочные растворы менее благоприятны для миграции большинства металлов, которые осаждаются в данных условиях в форме нерастворимых гидроксидов, карбонатов и других солей. Анионогенные элементы при этом мигрируют сравнительно легко.

Терминологический словарь

Аналитическая реакция – химическое превращение исследуемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками;

аналитический реагент – любое вещество, применяемое для обнаружения, количественного определения или отделения одного соединения (иона) от другого;

аналитический сигнал – видимые изменения в объекте исследования или изменение параметров измерительных приборов, свидетельствующие о протекании химической реакции с участием исследуемого компонента;

анионогенные химические элементы – элементы, легко образующие растворимые анионные и карбонатные комплексы с повышенной миграционной способностью (В, V, Мо, As, S, Cr);

анионы обменные – анионы, находящиеся в составе почвенного поглощающего комплекса, способные эквивалентно обмениваться на анионы взаимодействующего с твёрдой фазой почвенного раствора;

биодоступность – способность химических элементов и их соединений немеханическим образом взаимодействовать с биологическими объектами;

воды почвенные нейтральные и слабощелочные – воды почв аридных ландшафтов, известняков и изверженных пород, морей и океанов со значением $pH = 6,5 - 8,5$, формирующиеся при определенных соотношениях гидрокарбонатов, карбонатов и углекислого газа;

вытяжка почвенная водная – фильтрат водного раствора, полученного после взбалтывания почвы с дистиллированной водой;

вытяжка почвенная солевая гидролизная – фильтрат от обработки почвы водным раствором соли, подвергающейся гидролизу, например, ацетат аммония или натрия;

вытяжка почвенная кислотная – фильтрат от обработки почвы какой-либо кислотой, взятой в определенной концентрации и в определенном соотношении с почвой и взаимодействующей с ней заданное время;

вытяжка почвенная солевая нейтральная – фильтрат от обработки почвы водным раствором нейтральной негидролизующейся соли, например, хлорида калия;

групповые аналитические реагенты – реагенты, дающие сходный эффект с группой ионов;

гуминовые кислоты – группа высокомолекулярных органических соединений кислотной природы, нерастворимых в воде, но образующих со щелочами водорастворимые соли – гуматы;

дробный химический анализ – обнаружение ионов данного вида в отдельных порциях анализируемой системы без предварительного разделения ионов на группы;

катионогенные химические элементы – элементы, подвижные в слабокислых почвах, поглощающиеся растительностью и концентрирующиеся на биогеохимическом барьере в гумусовых горизонтах гидроморфных почв: Sr, Mn, Ba, Zn;

катионы обменные – катионы почвенного поглощающего комплекса, способные к эквивалентному обмену на катионы почвенного раствора;

кислотность почвы – ее способность проявлять свойства кислот за счет протонов почвенного раствора, а также протонов и ионов алюминия, связанных с почвенным поглощающим комплексом;

кислотность почвы активная – кислотность, обуславливаемая наличием в почвенном растворе протонов свободных неорганических и органических кислот;

кислотность почвы обменная – кислотность, обуславливаемая наличием ионов водорода и алюминия, связанных с почвенным поглощающим комплексом и определяемая из нейтральной солевой вытяжки;

кислотность почвы гидролитическая – кислотность, обусловленная протонами, прочно связанными в почвенном поглощающем комплексе и вытесняемыми из почвенного поглощающего комплекса при взаимодействии почвы с растворами щелочей или солей, гидролизующихся с образованием гидроксид-ионов (например, ацетата натрия);

коэффициент биогеохимической подвижности – отношение содержания элемента в сухом веществе растений к его подвижному, доступному для растений воднорастворимым, солевым, органоминеральным формам, извлекаемым из почв слабыми растворителями;

ксенобиотики – биодоступные химические соединения, попадающие в живые организмы и не используемые в них как пластический или энергетический материал, но в определенных концентрациях и дозах способные нарушать физиологические процессы, проявляя токсическое воздействие различного характера;

ксенобиотический профиль среды – совокупность ксенобиотиков, находящихся во всех компонентах окружающей среды (вода, почва, атмосферный воздух и живые организмы) в таком агрегатном состоянии, которое позволяет им вступать в химические и физико-химические взаимодействия с биологическими объектами экологической системы;

подвижные формы химических элементов – легко-растворимые, обменные формы, формы, связанными с органическим веществом почвы, экстрагируемые из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором;

полихимизм почв – особенность почв, обусловленная присутствием в них широкого набора химических элементов, а также соединений одного и того же элемента в форме разных химических соединений;

почвы засоленные – почвы, содержащие во всем профиле или в его части водорастворимые минеральные соли в количествах, вредных для растений;

почвенный поглощающий комплекс – породы, фракции почвы, способные к ионному обмену;

предел обнаружения – наименьшее содержание определяемого компонента, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа в пробе объекта анализа с заданной доверительной вероятностью;

селективность (избирательность) метода анализа – возможность определить компонент на фоне других компонентов без их отделения, маскирования и разделения;

систематический анализ ионов – определенная последовательность проведения аналитических реакций, при которой каждый последующий ион обнаруживают после того, как будут удалены все мешающие его обнаружению ионы;

фульвокислоты – группа высокомолекулярных органических соединений почвенного гумуса, кислотной природы, растворимых в воде и щелочах;

экотоксикант – экополлютант, концентрация которого достаточна для запуска токсических процессов на любом уровне организации живых организмов данного биоценоза.

Задания к практической работе

1. Определение pH почвенной вытяжки

Обеспечивающие средства: 1) цилиндр мерный $V = 100 \text{ см}^3$; 2) химические стаканы $V = 100 \text{ см}^3$; 3) весы технические; 4) ступка фарфоровая; 5) пестик фарфоровый; 6) сито металлическое с диаметром отверстий 0,5 мм; 7) стеклянная палочка; 8) хлорид калия, раствор 1 М; 9) универсальная индикаторная бумага.

Содержание работы

Образец воздушно-сухой почвы растереть в ступке и просеять через сито. Для приготовления почвенной вытяжки в коническую колбу к навеске почвы массой 40 г прибавить 100 см^3 раствора хлорида калия. Колбу поместить на ротатор и перемешивать в течение 40 мин. С помощью стеклянной палочки нанести каплю полученного раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги и определить значение pH по цветовой шкале.

По полученному результату сделайте вывод о кислотности исследуемого образца почвы и предположение о том, в какой форме (миграционно подвижной или миграционно неподвижной) находятся тяжелые металлы в данной почве.

Приведите уравнения химических реакций, способствующих формированию кислотно-основных условий почв.

2. Определение анионного состава почвы

Обеспечивающие средства: 1) ступка фарфоровая; 2) весы технические; 3) пестик фарфоровый; 4) стакан химический стеклянный $V = 50 \text{ см}^3$; 5) воронки стеклянные; 6) колбы конические $V = 50 \text{ см}^3$; 7) цилиндр мерный $V = 25 \text{ см}^3$; 8) бумага фильтровальная; 9) пробирки стеклянные; 10) пипетки глазные; 11) чашка для упаривания; 12) электрическая плитка; 13) соляная кислота, 10 % раствор; 14) азотная кислота, раствор 1Н; 15) хлорид бария, 5 % раствор; 16) молибдат аммония, 2,5 % раствор в серной кислоте; 17) раствор хлорида олова (II) в соляной кислоте; 18) нитрат серебра, 10 % раствор.

Содержание работы

а) Для приближенного количественного определения карбонат-аниона небольшое количество просеянной воздушно-сухой почвы распределите ровным слоем на поверхности и нанесите на нее 2–3 капли соляной кислоты. На основе наблюдений за вскипанием и с помощью данных таблицы б определите диапазон содержания карбонатов в исследуемой почве и степень ее карбонатности.

Таблица 6 – Определение содержания карбонатов по характеру вскипания почв

Характер вскипания	Диапазон содержания CaCO_3 (% по массе)	Степень карбонатности
Отсутствует	0–0,3	0 – бескарбонатные; менее 1,0 – слабокарбонатные
Слабое	0,3–1	
Среднее	1,0–2,5	1,0–3,0 – малокарбонатные; 3,0–8,0 – средне карбонатные; 8,0–20,0 – сильно карбонатные
Сильное	2,5–5,0	
Бурное	более 5,0	

б) Для приближенного количественного определения сульфат-анионов поместите в стакан навеску воздушно-сухой просеянной почвы массой 10 г и прибавьте 25 см³ раствора азотной кислоты и кипятите полученный раствор, накрыв стеклянной воронкой для уменьшения испарения в течение 5 мин. Полученную суспензию фильтруем через бумажный фильтр, собирая фильтрат в коническую колбу.

10 см³ полученного фильтрата перенесите в пробирку и прибавьте 10 см³ раствора хлорида бария. На основе наблюдений за изменением мутности раствора и с помощью данных таблицы 7 проведите расчет приближенного содержания сульфатов в исследуемой почве. Объясните, зачем раствор перед прибавлением хлорида бария подвергли кипячению?

Таблица 7 – Определение содержания сульфатов в почвенной вытяжке

Характер помутнения	Диапазон содержания сульфатов, мг/дм ³
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	1–10
Слабая муть, появляющаяся сразу	11–100
Сильная муть	101–500
Большой осадок, быстро выпадающий на дно	более 500

в) Для качественного определения фосфатов профильтруйте раствор из пробирки после осаждения сульфатов. Разделите полученный фильтрат на две части. К первой части прибавьте 2 см³ раствора молибдата аммония, перемешайте и прибавьте 3 капли раствора хлорида олова. Появление синей окраски свидетельствует о наличии в почве фосфатов.

г) Для приближенного количественного определения хлоридов используйте вторую часть фильтрата, полученного в пункте в). При отсутствии аналитической реакции на фосфаты

для анализа может быть использован непосредственно данный фильтрат. При положительной качественной реакции поместите фильтрат в чашку для упаривания и упарьте раствор досуха на электроплитке. К полученному сухому остатку прибавьте 5 см³ дистиллированной воды и профильтруйте суспензию в стеклянную пробирку. К фильтрату прибавьте 2 капли азотной кислоты и прибавьте 3 капли раствора нитрата серебра. На основе наблюдений за изменением мутности раствора и с помощью данных таблицы 8 проведите расчет приближенного содержания хлоридов в исследуемой почве. Объясните, зачем в случае присутствия фосфатов раствор перед анализом необходимо упарить, получая водную вытяжку?

Таблица 8 – Определение содержания хлоридов в почвенной вытяжке

Характер помутнения	Диапазон содержания хлоридов, мг/дм ³
Сильная муть 50–100	1–10
Хлопья, оседающие не сразу	11–50
Белый объемистый осадок	51–100

д) Приведите уравнения химических реакций, характеризующих процессы, используемые при определении анионного состава почв в данной работе. На основе полученных результатов, используя данные таблиц 3–4, определите ориентировочный тип и степень засоления исследуемой почвы.

3. Качественное определение катионов некоторых тяжелых металлов в почве.

Обеспечивающие средства: 1) ступка фарфоровая; 2) пестик фарфоровый; 3) шпатель; 4) воронки стеклянные; 5) колбы конические V = 50 см³; 6) цилиндр мерный V = 25 см³, V = 50 см³; 7) бумага фильтровальная; 8) пробирки стеклянные;

9) пипетки глазные; 10) пробирка мерная $V = 10 \text{ см}^3$; 11) соляная кислота, 10 % раствор; 12) азотная кислота, раствор 1Н; 13) гексацианоферрат (II) калия; 14) роданид калия; 15) сульфат железа (III); 16) гидросульфат калия; 17) диметилглиоксим; 18) гексацианоферрат (III) калия; 19) роданид калия; 20) сульфат железа (II); 21) N,N-диэтилдитиокарбамат натрия, 0,1 % раствор; 22) сульфат меди; 23) тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 0,1 % раствор; 24) крахмал водорастворимый, 0,25 % раствор; 25) водный раствор аммиака; 26) родизонат натрия, 0,2 % раствор.

Содержание работы

а) Для обнаружения ионов Fe^{3+} используют метод растирания с гексацианоферратом (II) калия или с роданидом калия или аммония.

В фарфоровой ступке разотрите небольшое количество смеси сульфата железа (III) и гидросульфата калия, увлажните полученную смесь каплей воды. К увлажненной смеси добавьте несколько кристаллов гексацианоферрата (II) калия, разотрите и увлажните каплей воды. Отметьте полученную окраску.

Во второй ступке повторите операции, используя вместо гексацианоферрата (II) калия роданид аммония или калия.

Повторите проделанные в первой и второй ступках операции, используя вместо сульфата железа исследуемую почву. Сравните полученные окраски с окрасками в контрольных ступках.

б) Для обнаружения ионов Fe^{2+} используют метод растирания с гексацианоферратом (III) калия или с диметилглиоксимом.

В фарфоровой ступке разотрите небольшое количество смеси сульфата железа (II) и гидросульфата калия, увлажните полученную смесь каплей воды. К увлажненной смеси добавьте

несколько кристаллов гексацианоферрата (III) калия, разотрите и увлажните каплей воды. Отметьте полученную окраску.

Во второй ступке к растертой увлажненной смеси сульфата железа (II) с гидросульфатом калия прибавьте 3 кристаллика диметилглиоксима, разотрите и прибавьте каплю раствора аммиака. Отметьте образующуюся окраску.

Повторите проделанные в первой и второй ступках операции, используя вместо сульфата железа исследуемую почву. Сравните полученные окраски с окрасками в контрольных ступках.

в) Для проведения качественного определения меди используют реакция с диэтилдитиокарбаматом натрия.

Для сравнения используйте стандартный раствор, приготовленный растворением 40 мг медного купороса в воде до объема 1 дм³. Отберите 3 см³ полученного раствора в химический стакан, прибавьте 45 см³ дистиллированной воды, 2 капли соляной кислоты, 1 см³ сегнетовой соли, 5 см³ водного аммиака, 1 см³ раствора крахмала и 5 см³ диэтилдитиокарбамата натрия. Содержимое перемешайте и отметьте окраску полученного раствора.

Навеску растертой и просеянной воздушно-сухой почвы массой 1 г внесите в стеклянный стакан, добавьте 10 см³ соляной кислоты, перемешайте стеклянной палочкой и профильтруйте в пробирку. К полученному фильтрату прибавьте 1 см³ сегнетовой соли, 5 см³ водного аммиака, 1 см³ раствора крахмала и 5 см³ диэтилдитиокарбамата натрия. Содержимое перемешайте, сравните окраску с раствором сравнения.

г) Для качественного определения свинца используют реакцию с йодидом калия, с хроматом калия или с родизонатом натрия.

Для сравнения небольшое количество ацетата свинца (II) растворите в разбавленной азотной кислоте. Несколько капель полученного раствора нанесите в центр фильтровальной бумаги и прибавьте на пятно 1 каплю свежеприготовленного раствора родизоната натрия. Наблюдайте за происходящими изменениями.

Навеску растертой и просеянной воздушно-сухой почвы массой 1 г внесите в стеклянный стакан, добавьте 10 см³ разбавленной азотной кислоты, перемешайте стеклянной палочкой и профильтруйте в пробирку. Несколько капель фильтрата нанесите в центр фильтровальной бумаги и прибавьте на пятно 1 каплю свежеприготовленного раствора родизоната натрия. Сравните происходящие изменения с контролем.

д) Составьте уравнения всех химических реакций, описывающих операции анализа катионов по представленным выше методикам.

Практическая работа 10

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА

Цель работы: ознакомиться со способами проведения эколого-геохимической оценки территорий, подверженных техногенному воздействию.

Задачи работы

1. Конкретизировать понятие «техногенное воздействие» на примере загрязнения почвенного покрова тяжелыми металлами.

2. Ознакомиться с методикой определения загрязнения почв через показатели коэффициента содержания и суммарного показателя загрязнения.

Вопросы для самоподготовки

1. Источники техногенного загрязнения объектов окружающей среды.

2. Накопление техногенных загрязнителей в объектах окружающей среды.

3. Медико-биологические аспекты загрязнения окружающей среды техногенными поллютантами.

Теоретическое введение

Одним из результатов техногенного воздействия на компоненты природной среды является формирование техногенных геохимических аномалий (глобальных, региональных, локальных). Вовлечение химических элементов в циклы техногенной миграции характеризуется его технофильностью, рассчитываемой по формуле (9):

$$T = \frac{D}{K}, \quad (9)$$

где T – технофильность элемента;

D – добыча элемента, т/год;

K – кларк элемента в земной коре, г/т.

Для оценки экологического состояния территорий проводят определение аномальности химического состава природного компонента, измененного техногенезом, которое основано на сопоставлении с фоновыми аналогами, расположенными в аналогичном природном ландшафте и испытывающими минимальное техногенное воздействие. Для этого проводят расчет коэффициента содержания по формуле (10):

$$K_c = \frac{C}{C_\phi}, \quad (10)$$

где K_c – коэффициент содержания химического элемента;
 C – содержание определяемого элемента в исследуемом компоненте;
 C_ϕ – содержание исследуемого компонента на фоновом участке.

Техногенное загрязнение, как правило, характеризуется аномальными концентрациями ни одного загрязнителя, а их ассоциациями. Интенсивность загрязнения объекта данной ассоциацией при полиэлементном анализе определяется суммарным показателем загрязнения, рассчитываемым по формуле (11):

$$Z_c = \sum K_c - (n - 1), \quad (11)$$

где Z_c – суммарный показатель загрязнения;
 $\sum K_c$ – сумма коэффициентов содержания элементов, величина которых превышает значение 1,5;
 n – число элементов с $K_c > 1,5$.

При значениях $K_c = 1,0$ – $1,5$ его превышение фонового значения следует считать естественной вариацией распределения данного химического элемента в изучаемом природном компоненте.

Суммарный показатель загрязнения широко используется при исследовании антропогенных ландшафтов и эколого-геохимической оценки депонирующих сред: почвы, донных отложений, объектов животного и растительного мира, пыли, накопленной снегом. На основе его значений разработана ориентировочная шкала оценки эколого-геохимического состояния почв, представленная в таблице 9, которая позволяет делать предположения о возможном воздействии загрязнения на состояние здоровья населения на данной территории.

Таблица 9 – Ориентировочная оценочная шкала опасности загрязнения почв по суммарному показателю

Уровень загрязнения	Категория загрязнения	Суммарный показатель загрязнения почв	Изменения показателей здоровья населения в очагах загрязнения
Низкий	Допустимая	Менее 16	Наиболее низкий уровень заболеваемости детей и минимальная частота встречаемости функциональных отклонений
Средний	Умеренно опасная	16–32	Увеличение общей заболеваемости
Высокий	Опасная	32–128	Увеличение общей заболеваемости, числа часто болеющих детей, детей с хроническими заболеваниями, нарушениями функционального состояния сердечно-сосудистой системы
Очень высокий	Чрезвычайно опасная	Более 128	Увеличение заболеваемости детского населения, нарушение репродуктивной функции женщин (увеличение числа случаев токсикоза беременности, числа преждевременных родов, мертворождаемости, гипотрофий новорожденных)

В зимний период времени оценка загрязнения атмосферы химическими элементами проводится на основе анализа пыли, накопленной снегом, а при анализе твердых атмосферных выпадений помимо величин K_c и Z_c рассчитывается суммарное выпадение твердого вещества – пылевая нагрузка, по формуле (12):

$$P_n = \frac{P}{S \times t'} \quad (12)$$

где P_n – пылевая нагрузка, кг/км² в сут;

P – вес твердого вещества, содержащегося в снеговой пробе, кг;

S – площадь отбора снежной пробы, км²;

t – время, прошедшее с момента установления устойчивого снежного покрова, сут.

При значениях пылевой нагрузки 0–250 кг/км² в сут. территория характеризуется низким уровнем загрязнения; 250–450 кг/км² в сут. – средним; 450–800 кг/км² в сут. – высоким; более 800 – очень высоким.

При эколого-геохимическом анализе изучаемой территории проводят расчет общей техногенной нагрузки элемента по формуле (13):

$$P_i = P_n \times C_i, \quad (13)$$

где P_i – общая техногенная нагрузка элемента, мг/км² в сут;

P_n – суммарная пылевая нагрузка, кг/км² в сут;

C_i – концентрация i -того элемента в снеговой пыли, мг/кг.

Аналогично коэффициенту концентрации, для снеговой пыли рассчитывается коэффициент относительного увеличения общей нагрузки элемента по формуле (14):

$$K_p = \frac{P_i}{P_\phi}, \quad (14)$$

где K_p – коэффициент относительного увеличения общей нагрузки элемента;

P_i – общая техногенная нагрузка элемента, мг/км² в сут.;

P_ϕ – фоновая нагрузка исследуемого элемента, мг/км² в сут.

Фоновая нагрузка исследуемого элемента определялась по формуле (15):

$$P_\phi = C_\phi \times P_{n\phi}, \quad (15)$$

где P_ϕ – фоновая нагрузка исследуемого элемента, мг/км² в сут;

где C_ϕ – фоновая концентрация исследуемого элемента в пыли, мг/кг;

$P_{n\phi}$ – фоновая пылевая нагрузка, кг/км² в сут.

По величине суммарного показателя загрязнения почв и снега, пылевой нагрузке и суммарному показателю нагрузки выделяются территории с разными уровнями загрязнения, приведенными в таблице 10.

Таблица 10 – Уровни загрязнения почв и снежного покрова металлами

Уровень загрязнения	Суммарный показатель загрязнения почв	Суммарный показатель загрязнения снежного покрова	Выпадение пыли, кг/км ² в сутки	Суммарный показатель нагрузки
Низкий	8–16	32–64	100–250	1000
Средний	16–32	64–128	250–450	1000–5000
Высокий	32–128	128–256	450–850	5000–10000
Очень высокий	Более 128	Более 256	Более 850	Более 10000

При формировании атмосферных аэрозолей концентрация одних элементов (Cd, Pb, Zn) в твёрдых частицах аэрозолей возрастает на 1–2 математических порядка по сравнению с гранитным слоем литосферы, а других (V, Ti) – слабо меняется. В целом считается, что аэрозоли обогащаются в тропосфере определёнными химическими элементами, поступающими в парогазовом состоянии.

Н.П. Солнцевой разработана эколого-геохимическая классификация техногенных воздействий, согласно которой техногенные воздействия сводятся к двум процессам:

1) изъятие веществ из ландшафтно-геохимических систем: а) без изменения геохимии литологического субстрата, б) с изменением геохимии литологического субстрата;

2) принос веществ в ландшафтно-геохимические системы: а) геохимически активных веществ (токсичных в малых концентрациях, нетоксичных в малых концентрациях, токсичных в больших концентрациях, нетоксичных в любых концентрациях), б) геохимически инертных веществ (ухудшающих природную среду, инертных для природной среды).

Поступившее в окружающую среду химическое вещество характеризуется поведением, определяемым его физическими

и химическими свойствами, а также характером среды, с которыми связано персистирование загрязнителя. Биотическая и абиотическая трансформация химического вещества может привести к следующим результатам:

- 1) образование более токсичных продуктов, в том числе обладающих отдаленными эффектами или новыми свойствами;
- 2) образование продуктов с более выраженным влиянием других критериев опасности;
- 3) образование продуктов, токсичность которых близка к токсичности исходного вещества;
- 4) образование менее токсичных продуктов.

Персистентность обычно характеризуется временем полусуществования химического вещества в объектах окружающей среды. К персистентным относят химические соединения с периодом полусуществования более 50 дней.

Для эколого-геохимической и санитарно-гигиенической оценки загрязнения компонентов среды отдельными химическими элементами и веществами используются значения предельно допустимых (ПДК) и ориентировочно допустимых (ОДК) концентраций элементов и соединений, установленные экспериментально. Для почв разного гранулометрического состава и кислотности установлены различные ориентировочно допустимые концентрации микроэлементов. Так, максимальные значения ОДК предусмотрены для нейтральных почв суглинистого и глинистого состава. На практике определяют уровень загрязнения почв отдельными элементами, сопоставляя их концентрации в загрязненных почвах со значениями ПДК по формуле (16):

$$КПДК = \frac{C}{ПДК'} \quad (16)$$

где КПДК – уровень загрязнения почвы отдельным элементом;
С – содержание элемента в почве;
ПДК – предельно допустимая концентрация вещества в почве.

Содержание химических элементов в промышленных выбросах, стоках и отходах в сотни раз превышает содержание элементов в почвах, что приводит к образованию контрастных геохимических аномалий в объектах окружающей среды в местах поступления загрязнителя. Наибольшей токсичностью характеризуются отходы машиностроения и металлообработки, например, гальванические осадки, характеризующиеся высокими концентрациями Cd, Cu, Cr, Pb. Для шламов химических производств характерно высокое содержание Cd, Zn, Cu, Pb. Отходы кожевенного производства отличаются высоким содержанием Cr.

Терминологический словарь

Аккумулятивный диссонанс – диссонансное состояние, возникающее, когда природные и природно-техногенные факторы миграции усиливают относительно небольшое по контрастности и объёму выбросов техногенное загрязнение;

ассоциации элементов-загрязнителей – совокупность веществ, характеризующихся аномальными концентрациями в объектах окружающей среды, вызванными техногенным воздействием;

диссонансное поведение веществ в ландшафтах (техногенный геохимический диссонанс) – ситуация, при которой сопряжённое соотношение нарушается в ту или иную сторону;

коэффициент аэрозольной аккумуляции (концентрации) – отношение содержания элемента в твёрдой фазе аэрозоля к кларку этого же элемента в гранитном слое континентальной земной коры;

коэффициент содержания (концентрации) химического элемента – отношение содержания определяемого элемента в изучаемом компоненте к его содержанию на фоновом участке, выбранном на достаточном удалении от техногенных источников;

ксенобиотик – чужеродное для живых организмов вещество, не присутствующее в норме в окружающей среде;

общая техногенная нагрузка элемента – масса химического элемента, содержащегося в твердых частицах, выпавших со снеговым покровом за единицу времени на единицу площади поверхности почвы;

ориентировочная допустимая концентрация – временно устанавливаемый расчетными методами гигиенический норматив (обновляется через 3 года или заменяется на ПДК), характеризующий ориентировочную допустимую концентрацию вещества в почве;

ослабляющий диссонанс – диссонансное состояние, возникающее при воздействии мощных техногенных выбросов, минимизирующихся за счет химического состава среды, в которую попадает данный выброс;

персистентность химического вещества – продолжительность сохранения биологической активности загрязняющего химического вещества, характеризующая степень его устойчивости к процессу разложения;

показатель пылевой нагрузки – соотношение количества пыли в техногенном и природном ландшафтах;

поллютант (загрязняющее вещество) – один из видов загрязнителей, любое химическое вещество или соединение, которое находится в объекте окружающей природной среды в количествах, превышающих фоновые значения и вызывающие тем самым химическое загрязнение;

предельно допустимая концентрация – максимальное содержание химического элемента или вещества в определенной среде, которое при повседневном влиянии на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний, устанавливаемых современными методами исследований, в любые сроки жизни настоящего и последующего поколений;

пылевая нагрузка – масса твердых частиц, содержащихся в снеговом покрове, выпавшем за единицу времени на единицу площади поверхности почвы;

сопряженное поведение веществ в ландшафтах – ситуация, при которой сохраняется известное соотношение между поставкой вещества и загрязнением почв, растений и донных осадков, лежащее в основе применения концепции депонирующих сред при эколого-геохимических оценках техногенных ландшафтов;

техногенные воздействия – воздействия промышленных и сельскохозяйственных технологий, транспорта и коммуникаций, а также объектов военного назначения, способные вызвать нарушения жизнедеятельности населения, функционирования объектов экономики, систем государственного управления, окружающей среды;

техногенные геохимические аномалии – участки с повышенным содержанием химических элементов, поступающих в окружающую среду техногенным путем;

техногенные геохимические барьеры – стихийно или направленно создаваемые участки с резким уменьшением интенсивности техногенной миграции и концентрирования элементов;

технофильность элемента – отношение ежегодной добычи данного элемента к его кларку в земной коре;

экоотоксичность – способность данного ксенобиотического профиля среды вызывать неблагоприятные эффекты в соответствующем биоценозе;

экоотоксикант – поллютант, накопившийся в среде в количестве, достаточном для инициации токсического процесса в биоценозе на любом уровне организации живой материи;

экоотоксичные вещества (отходы) – вещества или отходы, которые при попадании в окружающую среду оказывают или могут оказать немедленное или отложенное по времени неблагоприятное воздействие на окружающую среду посредством биоаккумуляции и (или) токсического влияния на биотические системы.

Задания к практической работе

1. На основе данных таблицы 1.8 приложения рассчитайте коэффициенты содержания (концентрации) химических элементов в почвах на разных участках загрязненной территории.

2. Для каждого из приведенных участков определите ассоциации элементов, накапливающихся в анализируемых почвах.

3. Укажите, какие химические элементы и какого класса опасности принимают наибольшее участие в загрязнении почвенного покрова на данной территории.

4. Определите уровень загрязнения почв отдельными элементами, сопоставив концентрации элементов в загрязненных почвах с ПДК.

5. Рассчитайте суммарный показатель загрязнения почв.

6. Определите уровень загрязнения и дайте ориентировочную оценку здоровья населения, проживающего на данной территории.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем учебном пособии в сжатой форме обобщено теоретическое содержание, необходимое для выполнения практических работ по дисциплине «Геохимия окружающей среды».

В описании каждого практического занятия кратко представлен конкретный теоретический материал, даются вопросы для самоподготовки, сформулированы задания и вопросы для выполнения на занятиях.

Структура учебного пособия построена таким образом, чтобы студент самостоятельно мог разобраться в терминах, понятиях и теории вопроса. Дополнение теоретического материала терминологическим словарем может способствовать его лучшему усвоению и более качественному выполнению заданий.

Данное учебное пособие поможет студентам овладеть методологией геохимических исследований; навыками целостного подхода к анализу процессов формирования химического состава окружающей среды и ее отдельных компонентов, методиками геохимических расчетов и анализа геохимической информации, навыками самостоятельной работы при получении экологических знаний.

Учебное пособие предназначено главным образом для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров и магистров в области экологии и экологического образования. Оно может также оказаться полезным преподавателям вузов, учителям школ и педагогам системы

дополнительного образования при реализации внеурочной работы обучающихся. Авторы будут благодарны читателям за замечания и предложения как по улучшению содержания учебного пособия, так и по форме изложения материала.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Студенок, А.Г. Геохимия окружающей среды: в 3 ч. Ч. 1: учебное пособие для бакалавров / А.Г. Студенок, Г.А. Студенок. – Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2022. – 84 с. – URL: <https://ipr-smart.ru/121140> (дата обращения: 12.09.2022). – ISBN 978-5-4497-1672-9.
2. Студенок, А.Г. Геохимия окружающей среды: в 3 ч. Ч. 2: учебное пособие для бакалавров / А.Г. Студенок, Г.А. Студенок. – Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2022. – 90 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/121141.html> (дата обращения: 12.09.2022). – ISBN 978-5-4497-1671-2.
3. Студенок, А.Г. Геохимия окружающей среды: в 3 ч. Ч. 3: учебное пособие для бакалавров / А.Г. Студенок, Г.А. Студенок. – Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2022. – 93 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/121142.html> (дата обращения: 12.09.2022). – ISBN 978-5-4497-1674-3.
4. Чертко, Н.К. Геохимия: учебник для студентов, обучающихся по географическим специальностям / Н.К. Чертко. – Саратов: Ай Пи Ар Медиа, 2019. – 357 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/83922.html> (дата обращения: 12.09.2022). – ISBN 978-5-4497-0043-8.

Дополнительная литература

5. Геохимия окружающей среды: учебно-методическое пособие / сост. Н.А. Копаева, Г.Ю. Андреева. – Липецк: Липецкий государственный педагогический университет имени П.П. Семёнова-Тян-Шанского, 2017. – 59 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/100914.html> (дата обращения: 12.09.2022).

6. Геохимия окружающей среды: учебное пособие / сост. О.А. Пospelова. – Ставрополь: Ставропольский государственный аграрный университет, 2013. – 134 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/47295.html> (дата обращения: 12.09.2022).
7. Гусев, А.И. Геохимия и геофизика биосферы: учебное пособие / А.И. Гусев. – Саратов: Ай Пи Ар Медиа, 2019. – 403 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/84439.html> (дата обращения: 12.09.2022). – ISBN 978-5-4497-0066-7.
8. Общая геохимия: учебное пособие / Д.А. Яковлев, Т.А. Радомская, А.А. Воронцов [и др.]. – Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 304 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114939.html> (дата обращения: 12.09.2022). – ISBN 978-5-9729-0775-5.
9. Портнов, А.М. Практическая геохимия: учебное пособие / А.М. Портнов. – Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 152 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114952.html> (дата обращения: 12.09.2022). – ISBN 978-5-9729-0690-1.
10. Стерленко, З.В. Общая геохимия: практикум / З.В. Стерленко, А.А. Рожнова. – Ставрополь: Северо-Кавказский федеральный университет, 2016. – 148 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/66070.html> (дата обращения: 12.09.2022).
11. Чертко, Н.К. Геохимия ландшафтов: учебник / Н.К. Чертко. – Саратов: Ай Пи Ар Медиа, 2019. – 265 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/83924.html> (дата обращения: 12.09.2022). – ISBN 978-5-4497-0044-5.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Авессаломова, И.А. Биогеохимия ландшафтов: учебное пособие / И.А. Авессаломова. – Москва: Географический факультет МГУ, 2007. – 162 с. – ISBN 5-89575-105-9.
2. Башкин, В.Н. Биогеохимия: учебное пособие / В.Н. Башкин. – Москва: Высшая школа, 2008. – 423 с. – ISBN 978-5-06-005753-9.
3. Беус, А.А. Геохимия литосферы / А.А. Беус. – Москва: Недра, 1981. – 335 с.
4. Геохимия и геофизика биосферы: учебное пособие / Д.А. Антоненко, И.Ф. Высоцкая, Ю.Ю. Никифорова, Е.А. Перебора. – Краснодар: КубГАУ, 2018. – 89 с. – ISBN 978-5-00097-605-0.
5. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Сагит, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. – Москва: Недра, 1990. – 335 с. – ISBN 5-247-01127-9.
6. Добровольская, М.Г. Геохимия земной коры: учебное пособие / М.Г. Добровольская. – Москва: РУДН, 2007. – 131 с. – ISBN 978-5-209-029106.
7. Добровольский, В.В. Основы биогеохимии / В.В. Добровольский. – Москва: Академия, 2003. – 400 с. – ISBN 5-7695-1098-6.
8. Елпатьевский, П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах / П.В. Елпатьевский. – Москва: Наука, 1993. – 253 с. – ISBN 5-02-003591-2.

9. Завальцева, О.А. Основы биогеохимии: учебное пособие для студентов, обучающихся по программе бакалавриата специальностей «Почвоведение», «Экология» «Природопользование», «Химия» / О.А. Завальцева. – Ульяновск: УлГУ, 2012. – 71 с.
10. Карташев, А.Г. Геофизика и геохимия окружающей среды: учебное пособие / А.Г. Карташев. – Томск: ТУСУР, 2019. – 122 с. – 978-5-86889-842-6.
11. Касимов, Н.С. Экогеохимия ландшафтов / Н.С. Касимов, И.П. Филимонов. – Москва: Изд-во МГУ, 2013. – 208 с. – ISBN 978-5-905097-16-4.
12. Козлов, Н.Е. Введение в геохимию: учебное пособие по дисциплинам «Общая геохимия» и «Прикладная геохимия» для направления 130100 «Геология и разведка полезных ископаемых» / Н.Е. Козлов, А.А. Предовский. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2006. – 138 с. – ISBN 5-86185-268-5.
13. Мачулина, Н.Ю. Геохимия окружающей среды: учебное пособие / Н.Ю. Мачулина. – Ухта: УГТУ, 2015. – 154 с. – ISBN 978-5-88179-906-9.
14. Назимко, Е.И. Геохимия окружающей среды. Курс лекций для студентов направления подготовки 05.03.06 «Экология и природопользование» очной и заочной форм обучения / Е.И. Назимко. – Керчь: КГМТУ, 2019. – 164 с.
15. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта: учебник / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – Москва: Изд-во МГУ, 1999. – 610 с.
16. Смирнова, Е.В. Мониторинг почв: методическое пособие для практических занятий / Е.В. Смирнова, А.А. Валева. – Казань: Казан.ун-т, 2015. – 50 с.
17. Соболева, Н.П. Ландшафтоведение: учебное пособие / Н.П. Соболева, Е.Г. Язиков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 184 с.

18. Трифонова, Т.А. Экологическая геохимия: словарь-справочник / Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкин. – Владимир: ВлГУ, 2005. – 140 с. – ISBN 5-89368-000-0.
19. Труфанов, А.И. Геохимия окружающей среды. Лабораторный практикум: учебное пособие / А.И. Труфанов. – Вологда: ВоГУ, 2014. – 78 с.
20. Чендев, Ю.Г. Геология и гидрогеология: геохимия окружающей среды: учебное пособие для среднего профессионального образования / Ю.Г. Чендев. – Москва: Юрайт, 2022. – 146 с. – ISBN 978-5-534-13477-3.
21. Чернышова, Н.Н. Основы аналитической химии и химического анализа (для геологов): учебное пособие / Н.Н. Чернышова, О.А. Воронова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 308 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ

Таблица 1.1 – Взаимосвязь типа кристаллической решетки и свойств вещества

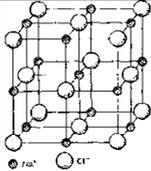
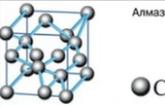
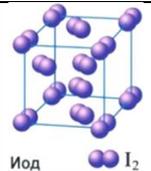
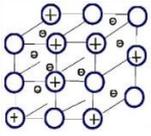
Тип решетки	Характеристика решетки	Рисунок решетки	Свойства веществ	Примеры веществ
Ионная	В узлах ионы, связанные электростатическим взаимодействием		Большая твёрдость, малая летучесть, хорошая растворимость, высокая температура плавления	Большинство солей, щёлочи, оксиды и гидриды щелочных металлов
Атомная	В узлах атомы, связанные ковалентными связями		Очень высокая твёрдость, нелетучесть, нерастворимость в воде, очень высокая температура плавления	Алмаз, графит, кварц, кремний
Молекулярная	В узлах молекулы, связанные межмолекулярными взаимодействиями		Хрупкость, летучесть, нерастворимость в воде, если в узлах неполярные молекулы и растворимость в случае полярных молекул, низкая температура плавления	Газы, йод, сахара, вода, сера, кислоты
Металлическая	В узлах атомы и катионы металла, между которыми свободно перемещаются электроны		Твёрдое агрегатное состояние (кроме ртути), металлический блеск, ковкость и пластичность, электро- и теплопроводность	Все металлы

Таблица 1.2 – Значения рН осаждения гидроксидов некоторых элементов из разбавленных растворов

Форма элемента	рН						
Fe ³⁺	2,0	Al ³⁺	4,1	Cd ²⁺	6,7	Pr ³⁺	7,1
Zr ⁴⁺	2,0	U ⁺⁶	4,2	Ni ²⁺	6,7	Hg ²⁺	7,3
Sn ²⁺	2,0	Cr ³⁺	5,3	Co ²⁺	6,8	Ce ³⁺	7,4
Ce ⁴⁺	2,7	Cu ²⁺	5,3	Y ³⁺	8,8	La ³⁺	8,4
Hg ⁺	3,0	Fe ²⁺	5,5	Sm ³⁺	6,8	Ag ⁺	7,5–8,0
In ³⁺	3,4	Be ²⁺	5,7	Zn ²⁺	7,0	Mn ²⁺	8,5–8,8
Th ⁴⁺	3,5	Pb ²⁺	6,0	Nd ³⁺	7,0	Mg ²⁺	10,5

Таблица 1.3 – Геохимическая классификация элементов по особенностям их миграции в гипергенных условиях по А.И. Перельману

ВОЗДУШНЫЕ МИГРАНТЫ	
<i>1</i>	<i>2</i>
Активные (образуют химические элементы)	Пассивные (не образуют химические соединения)
О Н С N I	Ar He Ne Kr Xe Rn
ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ	
Катиногенные	Анионогенные
Очень подвижные	
Ca Na Mg Sr Ra	Cl Br S F B
Слабоподвижные	
K Ba Rb Li Be Cs Tl	Si P Ge Sn Sb As
Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке и инертные в сероводородной среде, осаждаются на щелочных барьерах, мигрируют в окислительной обстановке	
Zn Cu Ni Pb Cd	Hg Ag Bi
Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке, инертные в восстановительной среде, осаждаются на сероводородных и глеевых барьерах	
V Mo Se U Re	

Окончание таблицы 1.3

<i>1</i>	<i>2</i>
Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой среде, инертные в окислительной и восстановительной сероводородных средах	
Fe Mn Co	
Малоподвижные в большинстве обстановок	
Слабая миграция с органическими комплексами	Частично мигрируют в щелочной среде
Ti Cr Ce Nb Y La Ga Th Sc Sm Gd	Zr Nb Ta W Hf Te Tb Ho Eu Yb In Lu
Не образуют химических соединений (самородковое состояние)	
Os Pd Ru Pt Au Rh Zr	

Таблица 1.4 – Основные классы водной миграции химических элементов по А.И. Перельману

Щелочно-кислотные условия	Геохимическая обстановка		
	окислительная	восстановительно-глеевая	восстановительно-глеевая сероводородная
Сильнокислые: pH < 4,0	Сернокислый (H ⁺ , SO ₄ ²⁻)	Сернокислый глеевый (H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Fe ²⁺)	Сернокислый сульфидный (H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ S)
	Солянокислый (H ⁺ , Cl ⁻)		
Кислые: pH = 4,0 – 5,0	Кислый (H ⁺)	Кислый глеевый (H ⁺ , Fe ²⁺)	Кислый сульфидный (H ⁺ , H ₂ S)
Слабокислые: pH = 5,1–6,5	Кислый кальциевый (H ⁺ , Ca ²⁺)	(H ⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺)	–
Нейтральные: pH = 6,6–7,4	Кальциевый (Ca ²⁺)	Карбонатный глеевый (Ca ²⁺ , Fe ²⁺)	Карбонатный сульфидный (Ca ²⁺ , H ₂ S)
Слабощелочные, щелочные: pH = 7,5–9,0	Кальциево-натриевый (Ca ²⁺ , Na ⁺)	–	–
	Гипсовый (Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻)	Гипсовый глеевый (Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Fe ²⁺)	–
	Соленосный (Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻)	Соленосный глеевый (Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Fe ²⁺)	Соленосный сульфидный (Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ S)
Сильнощелочные: pH = 9,0–11,0	Содовый (Na ⁺ , OH ⁻)	Содовый глеевый (Na ⁺ , OH ⁻ , Fe ²⁺)	Содовый сероводородный (Na ⁺ , OH ⁻ , H ₂ S)

Таблица 1.5 – Среднее содержание химических элементов
в водах

Элемент	Кларк литосферы, мг/кг	Содержание элементов в водах в зоне гипергенеза, г/л	Содержание элемента в океанической и морской водах, %
1	2	3	4
C	230	–	$3 \cdot 10^{-3}$
H	(0,88)	–	10,6
N	19	–	$5,2 \cdot 10^{-5}$
Ca	39600	0,043	$4 \cdot 10^{-2}$
K	25000	0,00459	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Si	290000	–	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Mg	18700	0,0186	0,13
P	930	0,0000575	$6 \cdot 10^{-6}$
S	470	–	$8,8 \cdot 10^{-2}$
Na	25000	0,0455	1,06
Cl	170	0,047	1,9
Fe	46500	0,000547	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Mn	1000	0,0000494	$5,5 \cdot 10^{-7}$
Al	80500	0,000279	$1 \cdot 10^{-4}$
Zn	83	0,000034	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Sr	340	0,000185	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Ti	4500	0,0000107	–
B	12	–	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Ba	650	–	$5 \cdot 10^{-6}$
Cu	47	0,00000558	$4,5 \cdot 10^{-6}$

Окончание таблицы 1.5

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Zr	170	0,0000013	–
Rb	150	–	$2 \cdot 10^{-5}$
Br	2,1	0,000184	$6,5 \cdot 10^{-3}$
F	660	0,00045	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Pb	16	–	$2 \cdot 10^{-5}$
Ni	58	0,00000331	$3 \cdot 10^{-8}$
Cr	83	0,0000029	–
V	90	0,00000206	$3 \cdot 10^{-8}$
Li	32	–	$1 \cdot 10^{-5}$
Co	18	–	$1 \cdot 10^{-8}$
Y	20	–	$5 \cdot 10^{-6}$
Mo	1,1	0,00000206	$1,2 \cdot 10^{-7}$
J	0,4	0,0000161	$3 \cdot 10^{-8}$
Sn	2,5	–	$3 \cdot 10^{-7}$
As	1,7	–	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Ga	19	–	$6 \cdot 10^{-8}$
Ag	0,07	–	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Hg	0,083	–	$3 \cdot 10^{-8}$
Au	0,0043	–	$6 \cdot 10^{-10}$
Минерализация, г/л		0,43	35

Таблица 1.6 – Кларки химических элементов в земной коре и осадочных породах континентов

Элемент	Содержание химических элементов, мг/кг			
	Земная кора	Сланцы + глина	Песчаник	Карбонаты
Cd	0,013	0,3	0,05	0,035
S	470	3000	240	1200
Hg	0,083	0,4	0,03	0,04
Mo	1,1	2	0,2	0,4
Ni	58	95	2	20
V	90	130	20	20
Sr	340	450	20	610
Pb	16	20	7	9
Ba	650	800	50	10
Cu	47	57	5	4
Cr	83	100	35	11
Zr	170	200	220	19
Co	18	20	0,3	0,1
Ti	4500	4500	1500	400
Zn	83	80	15	20
Cl	170	160	10	150
K	25000	22800	10700	2700
P	930	770	170	400
F	660	500	270	330
Fe	46500	33300	9800	3800
Mn	1000	670	50	1100
Ca	39600	25300	39100	302300

Таблица 1.7 – Валовое содержание химических элементов в генетических горизонтах различных типов почв

Элементарный геохимический ландшафт	Тип почвы	Индекс почвенного горизонта	Валовое содержание элемента, мг/кг							
			Mn	Ni	Co	V	Cr	Cu	Pb	Sr
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
Автономный (А)	Серая лесная щебн.	A	800	40	8	100	100	10	15	80
		A ₂ B	800	40	10	100	150	20	30	80
		C	200	20	3	50	50	8	10	80
Транс-элювиальный (ТЭ)	Серая лесная	A ^д	400	40	15	80	100	20	40	100
		A ₁	300	50	10	100	80	20	30	100
		A ₂ B	100	50	10	150	80	20	40	150
		B ₁	80	60	10	80	50	15	30	100
		B ₂	60	30	3	50	50	10	10	80
		C	60	40	8	50	50	15	10	100
Транс-элювиально-аккумулятивный (ТЭА)	Чернозем	A _{пах}	800	60	15	150	150	50	30	80
		A	500	50	15	100	100	50	40	80
		AB	400	80	15	150	100	50	30	80
		B	300	40	15	100	200	50	40	80
		B	400	50	20	150	150	80	60	80
		C	500	80	10	50	150	30	60	100
Супер-аккумулятивный (СА)	Аллювиальные	A	600	40	6	40	100	15	8	80
		C ₁	200	30	8	100	50	15	10	100
		[A]	200	40	10	80	100	50	15	100
		[C ₂]	800	40	10	150	100	20	10	100
		C ₃	500	40	8	150	80	20	10	80

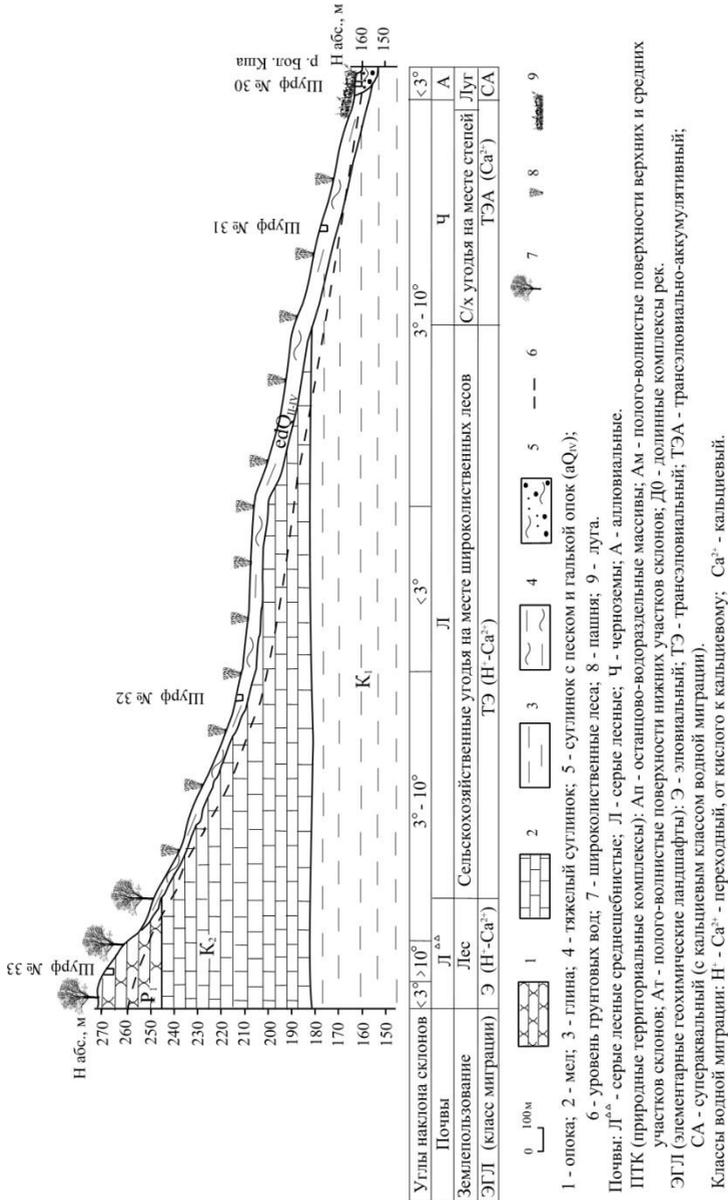


Рис. 1.1 – Ландшафтно-геохимический профиль

Таблица 1.8 – Среднее содержание химических элементов (мг/кг) на фоновом участке и в почвах урбанизированной территории

Элемент	Фоновые значения	Точка							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Mn	767	698	791	571	779	711	937	1100	670
Ni	52	52	52	75	43	39	53	51	46
Co	14	17	22	10	11	12	13	15	15
Ti	5583	4222	4000	2714	3000	4111	4000	4000	3800
V	113	77	100	53	67	100	99	91	72
Cr	128	167	209	171	146	217	162	193	232
Mo	1,2	1,8	2,0	0,9	1,1	1,1	1,2	1,6	3,0
Zr	260	83	237	50	69	73	134	109	89
Nb	13	10	16	5,0	5,0	6,3	7,7	7,0	10
Cu	37	123	55	50	146	147	59	135	282
Pb	17	85	59	151	159	112	70	89	287
Zn	49	127	85	150	204	81	75	120	151
Sn	1,8	2,9	2,8	3,4	3,4	6,0	4,1	4,0	5,3
Ga	14	14	21	15	14	16	19	17	13
Be	0,9	0,88	1,3	0,80	0,71	1,2	1,0	1,1	0,80
Sc	17	8,5	15	8,0	9,1	13	13	16	6,5
Y	23	16	21	8,7	11	13	18	13	10
Yb	1,8	2,0	2,6	1,3	1,7	1,7	2,2	2,1	1,2
Li	37	37	37	30	37	35	32	30	30
Sr	169	151	158	336	214	137	163	143	128
Ba	508	375	480	325	442	356	709	517	433

Учебное издание

Сима Гершивна Левина
Андрей Александрович Сутягин
Ирина Николаевна Лиходумова

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебно-практическое пособие

ISBN 978-5-907611-64-1

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ
Протокол № 26 от 2022 г.

Редактор Е.М. Сапегина
Технический редактор О.М. Нежиренко

Издательство ЮУрГГПУ
454080 г. Челябинск, пр. Ленина, 69

Подписано в печать 03.11.2022 г.

Объем 5,4 уч.-изд. л. (7 усл.п.л.)

Тираж 100 экз.

Бумага офсетная

Формат 60x84 1/16

Заказ № _____

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ЮУрГГПУ
454080 г. Челябинск, пр. Ленина, 69