

Лекция 3

Форма, способы миграции химических элементов в биосфере и геохимические барьеры

1. Причины и способы миграции

Под миграцией химических элементов понимается перемещение их в пространстве и трансформация форм во времени. Под формой миграции химических элементов понимают их структурное и фазовое состояние

Формы миграции: атомы, ионы простые и ионные комплексы, молекулы, механическая (обломки минералов и горных пород).

Среда миграции – водная, воздушная, твердая, расплавы.

Способы миграции – механический гравитационный (скольжение, осыпание, обвал, волочение), механический водный и воздушный (обломки, взвеси, истинные и коллоидные растворы) физико-химический (диффузия, инфильтрация, конвективный перенос, расплав). Дисперсность (раздробленность) вещества определяет и форму и способы его переноса.

Перенос вещества в зависимости от способа и среды переноса может быть рассредоточенным, когда вещество рассеивается в пространстве или потоковым, где оно концентрируется. Потоки образуют водные и воздушные течения. Потоки миграции химических элементов могут принимать разные виды в зависимости от характера среды и энергоносителя: поверхностные и подземные водные потоки, атмосферные потоки, ледники, снежные лавины, перемещения блоков земной коры при тектогенезе, магматические и склоновые процессы, Особый поток миграции вещества составляют их биогенные и социальные формы. Все эти процессы проявляются в тесном

взаимодействии и непрерывно, создавая на каждый момент времени свою мозаичную картину геохимического поля.

Причиной движения всегда является разность энергетических потенциалов между любыми точками геохимического поля, что заставляет физические тела в любой форме перемещаться от точки с большим потенциалом к точке с меньшим потенциалом. Различают четыре основных типа энергетических источников движения химических элементов: разность гравитационных, электрических потенциалов, давления растворов (инфильтрация) и диффузия, при которой выравниваются концентрации.

Разность гравитационных потенциалов вызывает миграцию веществ в любой форме, но более ярко она проявляется в так называемой механической форме, под которой понимают структуры макроуровня. Инфильтрация как способ миграции характерна для растворов, диффузия как способ выравнивания химических потенциалов характерна больше всего для миграции свободных атомов, молекул; разность электрических потенциалов вызывает движение ионов и электронов в истинных растворах и в проводниках любого фазового состояния.

Мы не будем детально рассматривать все формы миграции, они вам известны из других курсов, здесь немного подробнее остановимся на техногенной форме, как наиболее проблемной с точки зрения экологии.

2. Техногенная форма миграции

К техногенным образованиям относятся различные соединения и химические элементы в самородном чистом состоянии (металлы и их сплавы), а также различные синтетические органические вещества, образующиеся в результате антропогенной деятельности. Несколько условно их можно разделить на три группы.

В первую группу объединены техногенные соединения, обычные для природных условий,- оксиды N, C и S и др. В период формирования ноосферы число таких соединений резко возросло. Масса рассматриваемых

соединений, образующихся техногенным путем, становится сравнимой с природным образованием этих же соединений.

Ко второй, очень большой группе техногенных образований относятся те из них, которые возникали в биосфере и раньше – в результате природных процессов, и существовали в ней, но лишь в рамках строго определенных и обычно редких внешних условий. К таким образованиям можно отнести озон, ряд углеводородов и многие металлы в самородном состоянии. Последствия появления техногенных образований рассматриваемой группы (особенно в значительных количествах, что наблюдается на первых этапах формирования техносферы) в большинстве случаев еще неизвестны. Много проблем может возникнуть, если эти образования попадут в геохимические ландшафты – в условия, для которых такие вещества чужды. В частности, не ясны последствия начавшейся глобальной металлизации верхних частей биосферы. Можно достоверно говорить лишь о том, что процесс появления таких веществ идет в разрез с природными процессами.

К третьей группе относятся техногенные соединения, не имеющие природных аналогов. Их видовое разнообразие и общая биомасса непрерывно возрастают. В число этих образований входят многочисленные синтетические полимеры, моющие средства, пестициды, различные сплавы и т.п. Эколого-геохимические последствия их появления в биосфере еще не определены, однако проявившиеся к настоящему времени относятся в основном к отрицательным.

3. Скорость (подвижность) и интенсивность миграции

Зависит как от внутренних, так и внешних факторов. Первые это свойства самих химических элементов, а вторые это свойства внешней среды. Скорости перемещения веществ земной коры и других геосфер различаются на несколько порядков. Самые быстрые перемещения это воздушные потоки, самые медленные—диффузные.

Интенсивность физико-химической миграции в водной среде

Интенсивность миграции это количество мигрирующего вещества, переносимое тем или иным способом из коры выветривания. Вода является наиболее значимой средой миграции на Земле. Для суждения об интенсивности миграции химических элементов в водных растворах недостаточно знания о содержании элемента в воде. Это содержание определяется как несущей способностью воды, так и кларком элемента, например, химической активностью или растворимостью элемента или его соединения, активностью живых организмов в воде. Все эти факторы обычно работают в комплексе, поэтому А. И. Перельман предложил такой безразмерный комплексный параметр как коэффициент водной миграции (K_x), который представляет собой отношение содержания элемента в солевом остатке после выпаривания воды (M_x) к произведению содержания элемента в водовмещающих породах или к кларку земной коры (n_x) на общую минерализацию воды (a):

$$K_x = \frac{M_x}{n_x} \cdot 100,$$

где M_x – солевой остаток элемента г/л; n_x – кларк x -элемента в породе, дренируемой водами, %; a – сумма всех минеральных веществ, растворенных в воде, г/л.

Эта формула позволяет сбрасывать со счетов кларки элементов. Чем легче элемент выщелачивается из пород, тем больше его K_x , независимо от кларка в земной коре. Используя данный коэффициент, можно сравнивать, таким образом, между собой интенсивности миграции распространенных и редких элементов. K_x характеризует водную миграцию в целом не только от химизма среды, но и от ее биогенного потенциала.

С.Л. Шварцев (1978) подсчитал K_x для некоторых распространенных и редких элементов в подземных водах. Наибольшая интенсивность водной миграции у Cl – 644, Br – 203, I – 99; F – 1,6 из металлов сильная интенсивность миграции у Mo – 4,4, Na – 4,2, Ca – 3,3, Mg – 2,3, , Sr – 1,2. Другие элементы средне- или слабо мигрирующие и имеют величину K

меньше единицы. Вот поэтому в морской воде хлора намного больше, чем натрия, хотя кларк в земной коре у натрия 2,5%, а у хлора всего чуть более 0,01%

Таблица 4.3

**Интенсивность миграции элементов
в подземных водах зоны гипергенеза**

Ряды	Элемент	Содержание элементов в водах (m _г) по Шварцеву, г/л	Кларки земной коры по Виноградову, (%)	Коэффициент водной миграции, Кх
I	Cl	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	644
	Br	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	203
	J	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	99
II	Mo	$2,06 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	4,4
	Na	$4,55 \cdot 10^{-2}$	2,50	4,2
	Ca	$4,3 \cdot 10^{-2}$	2,96	3,3
	Mg	$1,86 \cdot 10^{-2}$	1,87	2,3
	F	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	1,6
	Sr	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	1,2
	Zn	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,94
III	K	$4,59 \cdot 10^{-3}$	2,50	0,43
	Cu	$5,58 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,27
	P	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	0,14
	Ni	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,13
	Mn	$4,94 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,11
IV	Cr	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,08
	Th	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,07
	V	$2,06 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-3}$	0,05
	Fe	$5,47 \cdot 10^{-4}$	4,65	0,02
	Zr	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,017
	Al	$2,79 \cdot 10^{-4}$	8,05	0,008
	Ti	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,45	0,005

4. Геохимические барьеры (Гб)

ГБ – это участки среды миграции, где по тем или иным причинам вдруг резко меняются условия миграции, что приводят к выпадению из потока осадка и росту концентрации на нем. Геохимические барьеры имеют разную природу. Их делят: на механические, физико-химические,

термодинамические, биологические, социальные. Именно ГБ ответственны за образование геохимических аномалий.

Механические барьеры

Проявления этих барьеров многочисленны, при этом они могут быть как природными, так и техногенными. Это всякого рода механические препятствия, например плотина или крупный валун на пути водного потока, или просто изменение его скорости при изменении ширины русла или его уклона. При большей скорости потока осаждаются лишь наиболее крупные или более плотные минералы, а легкие остаются в потоке. Именно поэтому россыпи тяжелых минералов, таких как золото, платина, ильменит, касситерит образуются лишь в горных реках с быстрым течением и в крупнообломочном аллювии. Благодаря этому барьеру образуются и разные типы обломочных отложений: валунники, галечники, гравий, песок, алеврит, пелит.

На механических барьерах формируются месторождения россыпей тяжелых и устойчивых минералов, в том числе самородных. Их повышенные концентрации в песке называются шлихом. В зависимости от количества примесей легких минералов (кварца, полевых шпатов, слюды) шлихи бывают серыми и черными. Люди подсмотрели у природы как формируются механические барьеры, а потом придумали искусственные барьеры для получения золота и других рудных минералов промывочные лотки, бутары, шлюзы, драги. Природные механические барьеры помогают не только формироваться месторождениям, но и повышать качество минерального сырья. Так золото из коренных пород, не бывает высокой пробы, а вот золото россыпей, за время миграции и пребывания на барьере очищается от примесей, достигает высокой пробности (более 800).



Рис.1. Работа промывочным лотком.



Рис.2 Продукт действия природных и техногенных механических барьеров. Золотые россыпи Якутии

Физико-химические барьеры

Физико-химические барьеры формируются на путях распространения водных миграционных потоков рассеивания и связаны с процессами выпадения малорастворимых соединений (минеральных форм) химических элементов, ранее растворенных в воде. Интенсивность миграции элементов в природных растворах зависит от целого ряда факторов и заканчивается на физико-химических барьерах за счет изменения ряда параметров, влияющих на растворимость. Основной средой миграции на Земле является водная среда. Химизм поверхностных и грунтовых вод определяется условиями их формирования. В зависимости от типа ландшафта формируются воды с разными параметрами по кислотно-щелочным и окислительно-восстановительным условиям.

Значение E_h природной воды зависит от соотношения окислительных и восстановительных газов: кислорода, уголекислоты сероводорода, метана. Кислород и сероводород формируют как бы две крайности: окислительную и восстановительную обстановку. Тем не менее, воды по этому параметру можно разделить на три типа: кислородные, глеевые и сероводородные. Первые распространены широко, а сероводородные воды в природе встречаются крайне редко. В глеевых водах нет ни свободного кислорода, ни свободного сероводорода, но может присутствовать метан, поэтому это воды также восстановительной обстановки, характерной для болот, поэтому метан в народе так и называют болотным газом.

Для определения значения E_h , имеются специальные приборы – потенциометры. Но можно тип воды определить и визуально. Помогают ионы железа, которые в природных водах, почвах и породе всегда имеются в достатке. Это наиболее чувствительный индикатор ОВ обстановки. Железо, напомним, в соединениях может присутствовать в трех видах: в двухвалентной форме, трехвалентной форме или в той и другой вместе. В зависимости от этого меняется окраска осадка. Трехвалентное железо придает окраску теплых тонов: ржавую, бурую, желтую, красную, а двухвалентное – холодных тонов: синюю, зеленую, сизую, серую, белесую.

Зеленую темную окраску, благодаря двухвалентному железу имеют оливин, пироксены, амфиболы. Присутствие вместе двух форм железа вместе придает железосодержащим минералам черную смоляную окраску: магнетит, гетит, ильменит. Правда в сульфидах окраска уже зависит и от других причин, поэтому пирит, несмотря на то, что железо здесь в двухвалентной форме имеет золотистый оттенок.

Мигрируя в ландшафте, кислородные и глеевые воды могут попадать в места с другими значениями важного физико-химического параметра – рН, который по разному влияет на химические растворы кислородных и глеевых вод.

Все ФХБ разделены на 8 типов (см. табл. 1, которая составлена А.И. Перельманом). Позднее, А.И. Летувнинкас, внёс в эту классификацию ценное дополнение – барьеры, существование которых теоретически возможно, но

пока они в природе достоверно не выявлены и не изучены. В зависимости от значений pH и Eh этих вод на разных барьерах в осадке образуется своя особенная ассоциация химических элементов.

Таблица 1

Главнейшие типы физико-химических барьеров (образование осадка)

Тип барьера	Окислительно-восстановительные условия							
	Кислородные воды				Глеевые воды			
	Кислотно-щелочные условия							
	pH <3	pH=3 - 6.5	pH=6.5-8.5	pH>8.5	pH <3	pH=3 - 6.5	pH=6.5-8.5	pH>8.5
А Кислородный	A1 Fe	A2 Fe, Mn, Co	A3 Mn	A4 -	A5 Fe	A6 Fe, Mn, Co	A7 Mn, Co	A8 -
В Сульфидный	B1 Cu, Pb, Hg, As, U, Sb	B2 Ag, Cu, Zn, Pb, Co, Ni	B3 -	B4 Cu, Ag, Zn, Mo	B5 -	B6 -	B7 Fe, Co, Ni, Cu, Zn	B8 Cu, Zn
С Глеевый	C1 Cu, U, Mo	C2 Cu, U, Mo	C3 Cu, U, Mo	C4 Cu, Ag, U, Mo	C5 Cu, U, Mo	C6 Cu, U, Mo	C7 U, Mo	C8 U, Mo
Д Щелочной	D1 Ba, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	D2 Ba, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Be	D3 -	D4 -	D5 Mg, Ca, Mn, Cu, Zn, Hg, Be, Al	D6 Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Cu, Zn	D7 Mg, Sr, Zn, Cd, Mn	D8 -
Е Кислый	E1 -	E2 -	E3 Mo, Si	E4 Ag, Be, Mo	E5 -	E6 -	E7 Mo	E8 Be, Mo
Ф Испарительный	F1 Sr, Cu, Mo	F2 -	F3 B, F, Sr, Mo	F4 B, F, Mo	F5 S, Sr, Zn, Pb, Cu	F6 -	F7 Li, B, F, I, Br, Tl	F8 Li, B, F, I, Br, Tl
Г Сорбционный	G1 Al, Se, Si, Ga, V, As	G2 Ba, Zn, Ni, Co, Pb, Cu, Mo	G3 Li, Rb, Cs, Tl	G4 Li, Rb, Cs, Tl	G5 Al, Se, Si, Ga, V, As	G6 Ba, Zn, Ni, Co, Pb, Cu	G7 Li, Rb, Cs, Tl	G8 Li, Rb, Cs, Tl

Н	Н1	Н2	Н3	Н4	Н5	Н6	Н7	Н8
Термодинамический	-	Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb	Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb	Zn	-	Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb	Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn	Zn

ФЗХБ имеют огромное значение для образования гидротермальных, осадочно-вулканогенных, пневматолитовых месторождений. На этих барьерах образуются рудные ассоциации элементов разных геохимических групп: сидерофильной, халькофильной, щелочноземельной, редкометальной.



Рис.3. Кислородный барьер. Рыхлый железистый осадок в ручье при высачивании грунтовых вод на поверхность

Сидерофильные элементы

Сидерофильную группу представляют три геохимически родственных элемента: железо, марганец и кобальт. Несмотря на то, что они любят путешествовать в миграционных потоках совместно, иногда и дистанцируются друг от друга. Железо в кислых растворах в которых хорошо растворимо, не выносит кислородных барьеров и быстро выпадает в осадок.

Например, при высачивании грунтовых вод на болотистой почве можно видеть осадок красного цвета. При несколько больших значения рН (от 3 до 6,5) к железу в осадке присоединяется марганец и кобальт, а вот в нейтральной обстановке железо себя прекрасно чувствует в растворе и в осадок выпадать не желает, в отличие от марганца.

Из щелочного раствора все три элемента на кислородном барьере выпадать не будут ни из кислородных, ни из глеевых вод.

Халькофильные элементы

Это в основном d – элементы с незаполненными электронами d-подуровнем и имеющими близкие химические свойства. Они все отличаются хорошим сродством к сере, поэтому их следовало бы назвать лучше сульфидофильными, чем халькофильными.

Сульфидный геохимический барьер (тип В)

Сульфидные барьеры характеризуется появлением большого количества сероводорода H_2S и, как следствие, появлением в водах анионов гидросульфида HS^- и сульфида S^{2-} . Происходят при определенных условиях процессы образования и осаждения нерастворимых сульфидов металлов. Сульфидные минералы на этом барьере в осадке появляются лишь из кислородных кислых вод и сильно щелочных как кислородных, так и глеевых вод.

Глеевый геохимический барьер (тип С)

Это смена окислительной обстановки на восстановительную, но при дефиците как кислорода так и сероводорода. Идут процессы восстановления элементов до низших степеней окисления.

Характеризуется стойкой ассоциацией в основном трех металлов: меди, урана и молибдена. Так образуются месторождения инфильтрационного типа: месторождения железа (Алапаевские), меди, никеля, урана (Витватерсранд, Блайнд-Ривер), самородной серы (Гаурдак, Шорсу).

Щелочной геохимический барьер (тип D)

Характеризуется изменением среды в сторону снижения концентрации ионов водорода (увеличение рН или щелочности среды). Идут процессы образования нерастворимых гидроксидов, карбонатов сидерофильных, халькофильных, щелочноземельных металлов из кислородных но только из кислых вод. Из глеевых вод на этом барьере осадка нет лишь если они отличаются очень высокими значениями рН.

Кислотный геохимический барьер (тип E)

Характеризуется изменением среды в сторону увеличения концентрации ионов водорода (снижение рН среды). Идут процессы образования малорастворимых кислот и солей и большинство металлов хорошо растворимы в таких условиях, за исключением редких металлов .

Испарительный геохимический барьер (тип F)

Выпадение легкорастворимых солей металлов с увеличением концентрации анионов и катионов вследствие сильного испарения воды. Так образуются все месторождения солей в эпохи сильно аридных условий: кембрий, верхний девон, пермь. Нынешние месторождения имеются в прикаспийской низменности, в заливе Каспийского моря Карабогазгол (рис.4).



Рис.4. Залив Карабогазгол

Сорбционный геохимический барьер (тип G)

Возникает в тех местах биосферы, где воды соприкасаются с сорбентами - веществами, способными поглощать (сорбировать) из растворов газы, ионы и молекулы. В качестве природных сорбентов обычно выступают почвы, глины, торф, илы, железистые гидроксидные образования (конкреции) Характерны больше металлы с большим ионным радиусом (рис. 5).

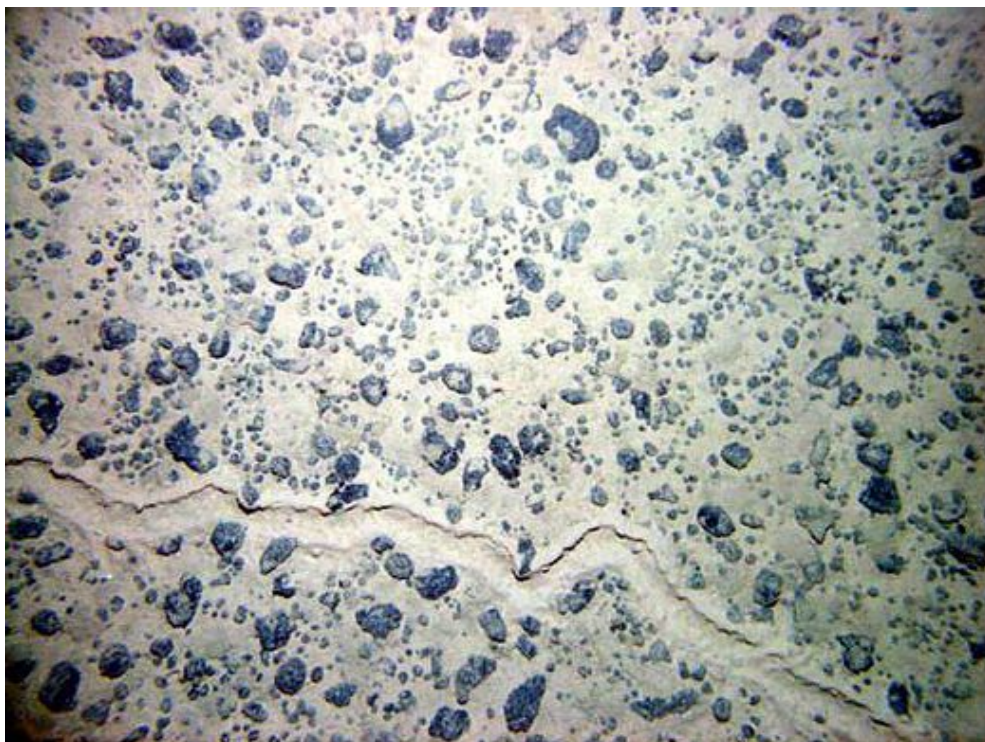


Рис.5. ЖМК на столе (вверху) и на океаническом дне

Термодинамический геохимический барьер (тип Н)

Характеризуется концентрированием химических элементов в результате резкого изменения температуры и давления. Наиболее изучен такой тип геохимического барьера для явлений понижения давления в водах, содержащих углекислоту H_2CO_3 .