

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЛОГОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.И. ТРУФАНОВ

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Утверждено редакционно-издательским советом ВоГУ

в качестве учебного пособия

Вологда

2014

УДК 91 1. 2:550
ББК 26.301я73
Т 77

Рецензенты:

А.А. Суков, кандидат сельскохозяйственных наук, профессор кафедры земледелия и агрохимии ВГМХА им. Н.В. Верещагина;

Р.С. Хамитов, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры лесного хозяйства ВГМХА им. Н.В. Верещагина

Труфанов, А.И.

Т 77 Геохимия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А.И. Труфанов. – Вологда: ВоГУ, 2014.- 78 с.

Пособие по курсу "Геохимия окружающей среды" рассматривает приемы и методы обработки, геохимической информации и предназначено для лабораторно-практических занятий студентов, обучающихся по направлениям бакалавриата **05.03.06 - «Экология и природопользование»** и специалитета **020802 –«Природопользование»** очной и заочной форм обучения. Пособие может быть полезно при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ, а также представлять интерес для специалистов по рациональному природопользованию.

УДК 91 1. 2:550
ББК 26.301я73

© ВоГУ, 2014

© Труфанов А.И., 2014

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие для лабораторно – практических занятий по курсу "Геохимия окружающей среды" предназначено для студентов экологических факультетов университетов и соответствует программе этого курса в Вологодском государственном университете. Основная цель лабораторно-практических занятий - углубленная проработка отдельных разделов курса, знакомство и освоение понятийного аппарата этой дисциплины, овладение практическими приемами обработки аналитических данных, расчета геохимических коэффициентов и графического изображения геохимической информации.

Лекционный курс "Геохимия окружающей среды " автор читает с 1998 года. По курсу проводятся лабораторно - практические занятия, которые не были обеспечены учебным пособием. Вышедшее в 2000 году учебное пособие [33] содержит, главным образом, теоретический материал, дополняющий лекционный курс. Но не дает методических рекомендаций для практической и самостоятельной работы студентов и не содержит необходимых для этого задач. Цель данного пособия - восполнить этот пробел.

В первой главе рассматривается распространенность химических элементов в различных геосферах Земли, приводится понятие о кларках и необходимый справочный материал для решения практических задач, студенты знакомятся с графическими способами изображения геохимических данных.

Во второй главе излагается концепция миграции веществ. Кратко рассматриваются некоторые теоретические вопросы водной миграции элементов, даются основные показатели и коэффициенты, практические задачи по их расчету и интерпретации.

Третья глава посвящена геохимическим барьерам и миграции элементов в почвах. Здесь представлены простейшие приемы ее анализа и коэффициенты, используемые при характеристике радиальной и латеральной миграции элементов в ландшафтах.

Четвёртая глава посвящена техногенной миграции элементов в ландшафтах, расчету геохимических показателей загрязнения природной среды.

В пятой главе приводится общая схема геохимического анализа применительно к решению экологических задач. Тематика занятий строится по принципу синхронности с основным лекционным курсом, чем достигается закрепление и активное усвоение теоретического материала. Методика проведения занятий достаточно традиционна. Занятие начинается с краткой беседы преподавателя, в которой раскрывается основное содержание данной темы

курса. Даются представления о применяемых в данном разделе геохимии показателях, методических приемах обработки аналитического материала и их графического изображения.

Работа студентов в аудитории складывается из следующих операций:

- определения статистических параметров распределения элементов в изучаемой геохимической системе;
- расчета соответствующих геохимических показателей и коэффициентов;
- построения графиков и геохимических диаграмм.

В качестве исходных данных используются литературные источники и аналитические данные сотрудников кафедры геоэкологии и инженерной геологии ВоГУ, полученные ими в результате выполнения хоз. договорных научно-исследовательских работ.

Основным принципом проведения занятий является индивидуальный характер их выполнения. Каждый студент получает самостоятельное задание в виде определенного набора аналитических данных. Решение задач требует вычислений. Преподаватель следит за правильным выполнением работ, давая необходимые пояснения. Законченные работы сдаются на проверку.

Каждая работа студента завершается самостоятельным анализом полученных результатов в виде кратких выводов или заключения. Эта часть работы является одной из основных в системе познания геохимических закономерностей. Она побуждает студента осмыслить полученные результаты, сопоставить изучаемые объекты, познакомиться с дополнительной литературой. Для заключительных выводов необходимо знание не только разделов общей геохимии и геохимии окружающей среды, но и ряда специальных вопросов прикладной и исторической геохимии, опираясь на которые они могут оценить причины и механизмы миграции и концентрации химических элементов в различных типах объектов.

Для самостоятельного изучения выбираются обычно контрастные геохимические объекты и элементы различных парагенетических ассоциаций, на примере которых более четко можно изучить свойства этих объектов.

1. ГЕОХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ

Тема 1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Одной из фундаментальных концепций геохимии является анализ распространенности химических элементов в различных сферах и оболочках Земли и их компонентах. Этой проблемой занимались практически все крупные геохимики. Особенно большой вклад в изучение среднего химического состава геосфер Земли внесли Ф.У.Кларк, И.Фохт, В.И.Вернадский, А.Е.Ферсман, В.М.Гольдшмидт, А.П.Виноградов, А.А.Беус, А.Б.Ронов, К.Турекьян, К.Ведеполь, С.Тейлор и др.

В честь Ф.У.Кларка, посвятившего всю свою жизнь исследованию состава земной коры, А.Е.Ферсман в 1923 г. предложил среднее содержание химического элемента в земной коре или какой-либо ее части называть термином *кларк*.

Для понимания закономерностей распространенности химических элементов в изучаемых системах важное значение имеют основные геохимические законы.

Закон Гольдшмидта – абсолютное количество элементов, т.е. кларки, зависят главным образом от строения атомного ядра; распространение элементов, связанное с их миграцией, определяется строением наружных электронных оболочек и в меньшей степени ядерными свойствами.

Закон Вернадского — указывает на всеобщность рассеяния химических элементов в природе. Его важным следствием является обнаружение любого из всех известных в природе химических элементов практически во всех системах Земли, т.е. наличие или отсутствие элемента в изучаемом объекте или системе зависит не от их собственных свойств, а от чувствительности используемых аналитических методов.

Различают глобальные, региональные и локальные (местные) кларки элементов.

В настоящее время установлен ряд глобальных кларков литосферы и основных типов горных пород (табл. 1,2), которые можно использовать в дальнейших расчетах.

Таблица 1

**Среднее содержание элементов в литосфере в целом
и в осадочных породах, %**

Элементы	Литосфера		Осадочные породы (глины)
	по А.П.Виноградову[5]	по А.А.Беусу [2]	по К.К.Турекьяну К.Х.Ведеполу [19]
Si	29.5	26.7	27,3
Al	8.0	8.1	8.0
Fe	4.6	6.0	4.7
Ca	2.9	5.0	2.2
Na	2.5	2.3	1.0
K	2.5	1.6	2.7
Mg	1.87	3.0	1.5
Ni	0.45	0.6	0.46
P	0.09	0/08	0.07
S	0.05	-	0.24

Таблица 2

Кларки микроэлементов в литосфере и осадочных породах, $\cdot 10^{-3}\%$

Элементы	Литосфера [5]	Осадочные породы	
		глины [19]	карбонатные [2]
Mn	100.0	85.0	
Ba	65.0	58.0	40.0
Sr	34.0	30.0	1.0
V	9.0	13.0	61.0
Zn	8.3	9.5	2.0
Cr	8.3	9.0	2.0
Ni	5.8	6.8	1.1
Cu	4.7	4.5	0.2
Co	1.8	1.9	0.4
Pb	1.6	2.0	0.01
B	1.2	1.0	0.9
U	0.25	0.37	2.0
As	0.17	0.13	0.22
Mo	0.11	0.26	0.1
Hg	0.08	0.04	0.0040.04
Sb	0.05	0.14	0.02
Cd	0.013	0.03	0.004
Ag	0.006	0.007	-
Au	0.0004	-	-

1.1. Кларки литосферы

Для литосферы в отечественной литературе применяются в основном кларки А. П. Виноградова [5], А. А. Беуса [2], А. Б. Ронова и А. А. Ярошевского [28].

Содержание химических элементов в различных типах горных пород, как правило, отличается от кларка литосферы. Количественно это отличие В.М.Вернадский предложил выражать *кларком концентрации КК*, представляющим собой отношение весового содержания данного элемента в природном объекте C_i к кларку литосферы K :

$$KK = C_i / K > 1.$$

Эта величина всегда больше 0. Если $KK=1$, то содержание элемента в объекте равно его содержанию в литосфере. В том случае, когда C_i значительно меньше K , для получения целых чисел и большей контрастности показателя целесообразно рассчитывать обратные величины – *кларки рассеяния КР*, показывающие во сколько раз кларк больше содержания элемента в данном объекте:

$$КР = K / C_i > 1.$$

Таким образом, кларки концентрации и кларки рассеяния – показатели, характеризующие относительную распространенность химических элементов в природе.

Среднее содержание химических элементов в главнейших типах горных пород иногда именуют кларками этих пород. Одни типы пород близки по химическому составу к литосфере, другие могут очень сильно отличаться от нее и между собой. Графически элементные химические составы пород и других систем можно сопоставить путем построения *геохимических спектров* элементов, представляющих собой в данном случае ряды кларков концентрации и кларков рассеяния в разных объектах. Один из спектров обычно ранжируется по значениям KK и $КР$, а другие представляют собой ломанные линии. Таким способом можно на одном рисунке одновременно сравнивать до 4-5 объектов по большому числу химических элементов.

На рис. 1 приведены геохимические спектры трех типов горных пород, отражающие их отличия от среднего состава литосферы. Глобальные породные кларки наиболее распространенных силикатных горных пород слабо отличаются от состава литосферы. Так, гранитная и базальтовая оболочка Земли обогащены или обеднены отдельными элементами по сравнению с литосферой в целом не более чем в 1,6-7-1,7 раза. В гранитной оболочке преобладают

кремний и алюминий, но меньше магния, титана, марганца, железа, кальция. В базальтовой, наоборот, больше кальция, железа, титана и меньше калия.

Некоторые экзотические типы горных пород, например, ультраосновные, могут сильно отличаться по своему макроэлементному составу от литосферы. Так, в перидотитах высока концентрация магния ($KK=10$), железа ($KK=2$) и в то же время они обеднены элементами, свойственными кислым магмам, - кремнием, калием, натрием, алюминием (см. рис.1).

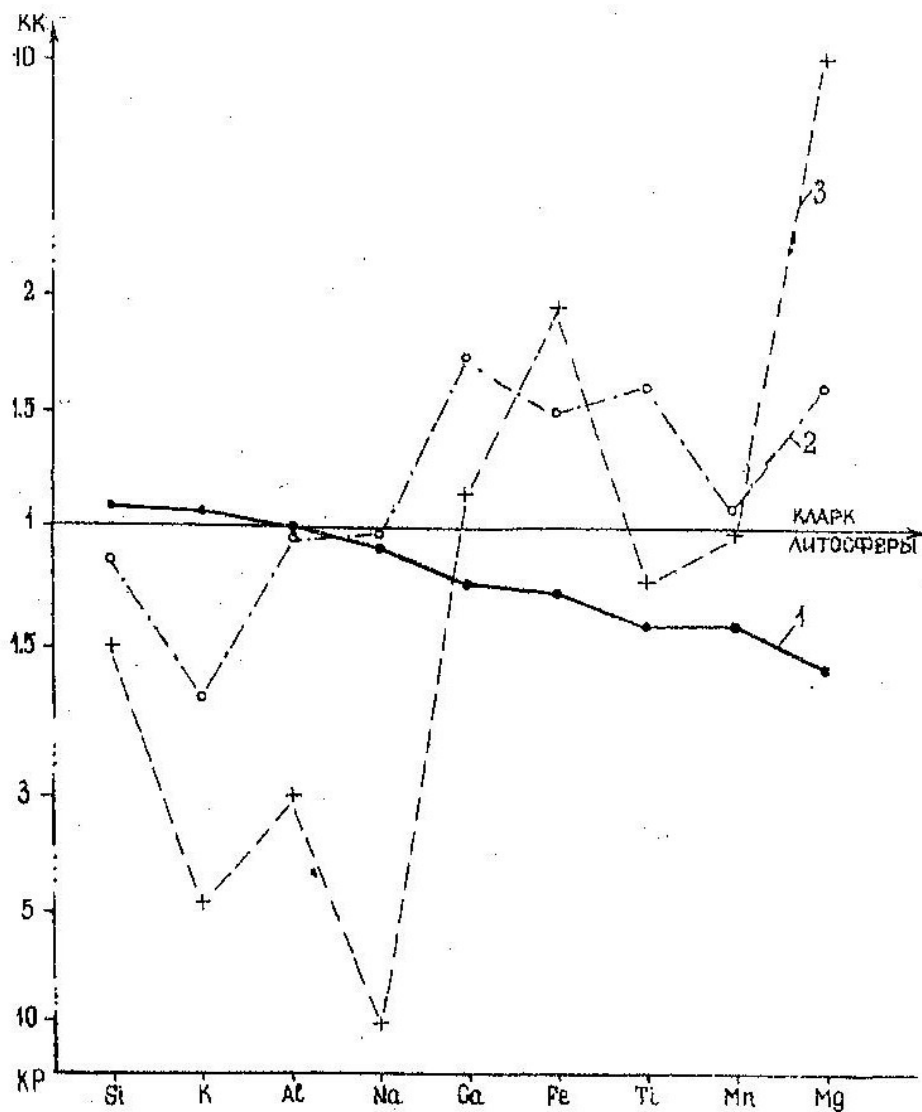


Рис. 1. Геохимические спектры пород:
1 - кислые; 2 - основные; 3 - ультраосновные

Наиболее контрастно распределение в природных объектах микроэлементов. Сравнение средних содержаний микроэлементов в различных горных породах [19] указывает на их сильную литогеохимическую дифференциацию. Особенно большие различия характерны для редких и рассеянных элементов

(торий, кобальт, никель, хром, ниобий, лантан и др.), а также некоторых элементов – биофилов (углерода, азота), содержание которых в породах различается в десятки и даже сотни раз.

Среди осадочных пород резко преобладают глины и сланцы (около 80% общей массы), их кларки дают представление о составе осадочной оболочки Земли, который по своему химизму ближе всего к составу гранитного слоя. Карбонатные породы, как правило, обеднены большинством химических элементов, за исключением кальция, магния, углерода, стронция. В органогенных породах (углях, глинистых сланцах) концентрация некоторых элементов – бора, германия, молибдена, напротив, составляет десятки, и даже сотни кларков концентраций.

1.2. Пространственно-временная изменчивость кларков

Химический состав горных пород зависит от возрастных, региональных и других особенностей, дифференцирующих геохимическое поле земной коры.

Наиболее полно изучена пространственно-временная изменчивость кларков литосферы в результате проведения в своё время геохимического картирования и районирования территории СССР [8] и определения вещественного состава пород главных структурно-фациальных комплексов и составляющих их геологических формаций.

Возрастные группы этих комплексов (кайнозойская, мезозойско-кайнозойская, мезозойская и др.) отличаются существенной геохимической специализацией, зависящей от эндогенных и экзогенных факторов. Особенно четко возрастной тренд в распределении средних содержаний многих элементов выражен в осадочных породах платформ, на формирование которых влияла эволюция тектонических, вулканических, климатических и биологических факторов в истории Земли [28].

Региональная специализация горных пород связана с геохимическими особенностями разрывной тектоники, влиянием магнетизма, вулканизма, процессами седиментогенеза и литогенеза. Выделяются несколько типов геохимических областей (платформенные чехлы, щиты и кристаллические массивы, геосинклинальные складчатые области) с различной вертикальной и латеральной геохимической зональностью земной коры. Эти области, а в их пределах крупные блоки, отличаются геохимической специализацией (литофильной, сидерофильной, халькофильной, смешанной) горных пород, т.е. концентрацией определенных парагенетических ассоциаций химических элементов.

Литофильная геохимическая дифференциация с присущей ей концентрацией редких земель, бария, стронция, тантала характерна для магматических и метаморфических пород кислого состава – гранитов, липаритов, гранито-гнейсов и др. Халькофильные элементы (медь, цинк, свинец и др.) в наибольших количествах встречаются в изверженных породах среднего состава – андезитах, диоритах, диабазах. Сидерофильные элементы (никель, кобальт, хром и др.) тяготеют к изверженным породам основного и ультраосновного состава, приуроченным, как правило, к зонам глубинных разломов. Всего на территории страны выделено шесть крупных мегаблоков с различной геохимической специализацией петрогенных и редких элементов. Примерами таких блоков являются: Дальневосточный с халькофильно-сидерофильной специализацией; Казахстанско-Западносибирский с литофильной и халькофильно-литофильной специализацией; Центральноевропейский (западная часть Русской платформы) с литофильной и сидерофильно-литофильной специализацией [8]. *Химический состав горных пород влияет на химический состав формирующихся на них почвах и дренирующих природных вод.*

1.3. Эпигенетическая трансформация кларков

Химический состав горных пород может существенно изменяться под воздействием наложенных (эпигенетических) процессов, обусловленных эволюцией тектонических, климатических, ландшафтно-геохимических условий в течение геологического времени. Наиболее широко распространены гидротермальные изменения горных пород, связанные с геохимическим влиянием термальных вод в зонах тектонических разломов, особенно в вулканических областях, а также гипергенные геохимические изменения пород в результате их выветривания, влияния почвообразования, гидрогенных процессов и др.

Изменения химического состава пород ведут либо к накоплению макро- и микроэлементов (пиритизация, ожелезнение, омарганцевание и др.), либо к их выносу. Типичным примером гипергенно измененных пород являются древние коры выветривания – продукты глубокого химического преобразования коренных пород, связанного с воздействием кислого и кислого глеевого выщелачивания химических элементов в условиях влажного тропического и субтропического климата. В результате этого исходные, обычно околосларковые, содержания элементов в коренных породах уменьшаются в 5 и более раз. Наиболее активно при корообразовании из пород выносятся катионогенные элементы, подвижные в кислой среде (натрий, кальций, магний, марганец, стронций, кобальт, цинк и др.).

1.4. Лабораторно-практические занятия

Практическое занятие по первой теме предусматривает:

- расчет кларков концентрации и рассеяния для нескольких типов горных пород;
- ранжирование величин КК и КР для эталонного объекта исследования;
- построение геохимических спектров этих пород;
- краткое заключение об особенностях химического состава пород каждого типа в сопоставлении кларков литосферы с кларками пород.

Исходные материалы. Для расчета кларков концентрации и рассеяния каждому студенту предоставляются таблицы с аналитическими данными по содержанию редких и рассеянных элементов в нескольких типах пород разных металлогенических провинций территории страны и кларками этих же элементов в литосфере. Для примера берём данные таблицы 3. Для получения выразительных геохимических спектров набор элементов должен быть не менее 10 и включать в себя определенные парагенетические ассоциации химических элементов с литогенной или региональной специализацией. Для практических занятий обычно выбираются аналитические данные, характеризующие контрастные по своему лито- и петрохимическому составу породы, которые дают резко различные геохимические спектры. В качестве примера в таблицах приводятся данные по содержанию элементов либо в кислых, основных и ультраосновных изверженных породах, либо сопоставляется химизм осадочных и метаморфических пород и др.

Таблица 3

Содержание элементов в породах, $n \cdot 10^{-3}\%$

Элементы	Породы		Кларк литосферы по А.П.Виноградову [5]
	порфировидные граниты	андезитобазальты	
Mn	50	100	90
Ni	10	3	9.5
Co	3	3.4	3.4
Ni	500	600	600
V	30	19	19
Cr	10	12	12
Mo	0.2	0.13	0.13
Pb	10	0.9	0.9
Zn	5	6	6
Sr	100	38	38
Ba	60	45	45
Be	0.3	0.15	0.15

В вводной беседе дается краткая характеристика этих пород, в общем виде раскрываются закономерности концентрации элементов в породах с различной геохимической специализацией – этот материал студенты могут привлечь для объяснения полученных ими геохимических спектров.

Задание 1. Подсчет кларков концентрации и рассеяния (КК и КР) с использованием табличных данных и сведений о кларках элементов (см. табл. 1, 2) по формулам:

$$КК = C_i / K ; \quad КР = K / C_i.$$

где C_i - содержание в породах, K - кларк литосферы.

Задание 2. Ранжирование значений КК и КР для эталонного объекта. При построении геохимических спектров один из изучаемых объектов выборочно принимается за эталонный (например, породы кислого состава), с которыми сравниваются основные метаморфические или осадочные породы. Величины КК и КР для эталонного объекта располагаются в порядке их убывания (для КК) и возрастания (для КР). Для приведенных в таблице 3 пород Закавказья эталонный ранжированный ряд для андезито-базальтов выглядит следующим образом:

$$КК \quad Co/3 > Be/2 = Zn/2 > Ti/1.5 = Cr/1.5 > Mn/1.1 = V/1.1 > 1.0$$

$$КР \quad Sr/1.2 < Ba/1.5 < Ni/3,1 < Mo/6.0$$

Задание 3. Построение графика геохимического спектра. Оно начинается с отображения на нем величин КК и КР эталонной системы. По оси ординат располагаются значения КК и КР вверх и вниз от величины $КК = 1$ в арифметическом или логарифмическом масштабе. Вверх от этой величины по оси ординат откладываются значения КК, вниз - КР. По оси абсцисс через равные интервалы проставляются символы анализируемых химических элементов в порядке ранжирования эталонного объекта. В результате выполненных построений спектр эталонного объекта получает вид монотонной кривой, наглядно отражающей меру обогащенности или обедненности пород элементами по сравнению с их содержанием в литосфере. Линии спектров других пород имеют ломанный вид, что позволяет выявить ассоциации элементов накопления и (или) рассеяния относительно эталонного объекта (рис. 2).

Задание 4. Заключение. Оно содержит краткую характеристику особенностей распределения элементов в горных породах и ответы на следующие вопросы: а) каковы особенности геохимического спектра основных пород? б) то же кислых, в) в чем сходство и различия в химическом составе этих двух типов пород?

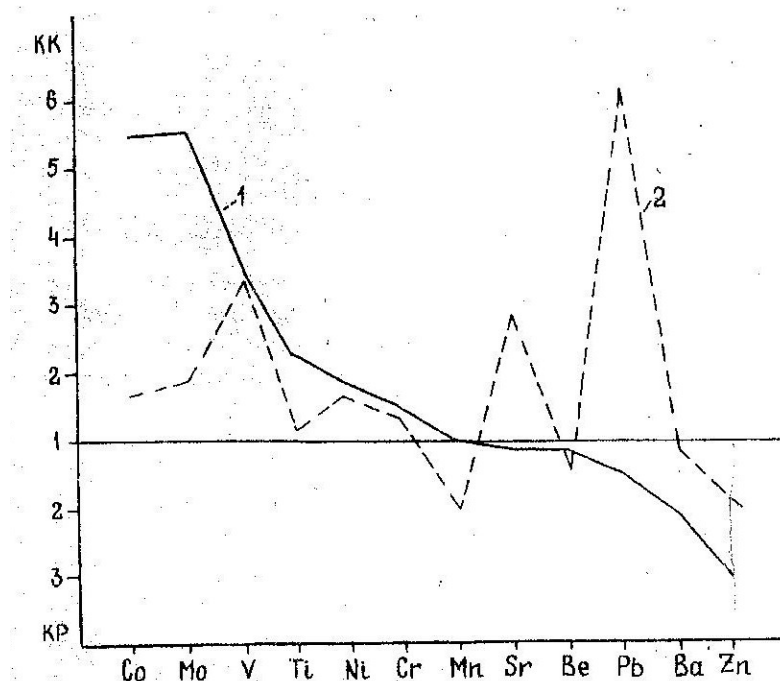


Рис.2. Геохимические спектры:

1 - андезит-базальты; 2 - порфировидные граниты

Анализ геохимической специализации пород нужно начинать с выявления общих закономерностей – близости геохимического спектра к среднему составу литосферы, преобладания в данной породе концентрации или рассеивания элементов, установления степени, контрастности распределения коэффициентов. Анализ геохимических различий в составе пород целесообразно вести не по отдельности для каждого элемента, а выделять определенные группы накопления – рассеивания, т.е. проводить эмпирическое ранжирование величин КК—КР в каждом конкретном случае. В приведенном примере геохимического спектра андезит-базальтов по характеру концентрации в них элементов можно выделить 3 группы:

- 1) с высокой концентрацией элементов ($КК > 10$) куда входит Co;
- 2) со средней концентрацией ($КК = 3—4$) - Be, Zn;
- 3) со слабой концентрацией, в целом близкой к кларку литосферы ($КК = 1,2-1,5$) - Cu, V, Cr, Mn, Pb.

Подобным образом ранжируются и величины КР.

В тех случаях, когда породы отдельных регионов имеют четкую металлогеническую специализацию (обогащенность изверженных пород Закавказья молибденом, Среднего и Южного Урала - медью и др.), она должна быть подчеркнута студентом при индивидуальном разборе особенностей графических построений. Желательно при этом выявить и общие черты региональной геохимической специализации пород, т.е. принадлежность их к литофильному, халькофильному, сидерофильному или смешанному типу.

2. ГЕОХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Тема 1. ВОДНАЯ МИГРАЦИЯ

Распространенность химических элементов в гидросфере существенно отличается от литосферы.

1.1. Кларки гидросферы

Гидросфера Земли состоит из трех неравных по массе составных частей – вод Мирового океана (96,5%), поверхностных (озерных и речных) и подземных вод. Воды каждой из этих составляющих имеют свой средний химический состав. Сводки по геохимии Мирового океана содержатся в работах В.В.Гордеева, А.П.Лисицына [10] и В.В.Добровольского [14], по геохимии поверхностных, преимущественно речных вод – в работе В.В.Гордеева [11], а подземных – С.Л.Шварцева [35], С.Р.Крайнова и В.М.Швеца [18]. Средние содержания некоторых наиболее токсичных тяжелых металлов приводятся также Дж. Муром и С.Рамамурти [22].

Особенно сильно по степени минерализации, ионному составу и формам нахождения элементов отличаются воды континентального блока и воды Мирового океана (табл. 4, 5). Так как морские океанические воды относительно грунтовых и речных вод наиболее сильно минерализованы, то естественно, что в них концентрируются наиболее подвижные элементы, в основном галогены. В морских водах, по сравнению с подземными водами континентов (кроме рассолов), содержится в 200-400 раз больше хлора, брома и натрия, в 30-100 раз бора, калия, магния, рубидия, стронция и сульфатной серы, в 10 раз – лития. Относительно речных вод в океанической воде концентрации брома, лития, бора и стронция увеличиваются еще в 5-10 раз. В то же время в речных водах в десятки раз больше малоподвижных элементов, поступающих в воды при выветривании пород, почвообразовании, – марганца, иттрия, хрома, кремния, титана, цинка и меди.

Трансформация химического состава вод континентов, где преобладают взвешенные формы нахождения элементов, происходит в прибрежных зонах океана, дельтах и эстуариях рек. В океане доминируют растворенные формы элементов. Концентрации всех элементов в океанской взвеси в десятки, сотни и даже тысячи раз ниже, чем в речной взвеси, за счет резкого сокращения доли силикатных форм, в том числе и таких слабых мигрантов, как алюминий [11].

Таблица 4

Среднее содержание элементов в гидросфере, мг/л

Элементы	Мировой океан [38]	Гидросфера суши (подземные воды) [35]
Si	6.2	17.4
Al	1.0	0.279
Fe	0.0034	0.547
Ca	411	43.9
Na	10800	45.5
K	392	4.6
Mg	1290	18.6
Ti	0.001	0.0107
P	0.088	-
F	1.3	0.45
(SO ₄ ²⁻)	2712	75.1
C (C _{орг})	0.5	5.9

Таблица 5

Среднее содержание микроэлементов в гидросфере

Элементы	Мировой океан мкг/л [38]	Гидросфера суши	
		подземные воды мкг/г [35]	речные воды (взвесь) мкг/г [11]
Mn	0.4	49.4	500.0
Ba	21.0	19.6	280.0
Sr	8100.0	185.0	69.0
V	1.9	1.6	59.0
Zn	5.0	34.0	-
Cr	0.2	2.9	60.0
Ni	6.6	3.3	38.0
Cu	0.9	5.6	37.0
Pb	0.03	2.2	46.0
Co	0.4	0.7	8.3
B	4450.0	41.8	32.0
U	3.3	3.4	1.4
As	2.6	2.1	2.3
Mo	10.0	2.1	1.4
Sb	0.33	1.5	0.9
Cd	0.11	0.3	0.32
Se	0.09	0.9	-
Hg	0.15	0.9	-
Ag	0.28	0.3	0.6
Au	0.011	0.02	0.02

1.2. Гидрогеохимическая систематика элементов

Для объяснения особенностей водной миграции химических элементов в ландшафтах особое значение имеют классификации химических элементов, основанные на анализе щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных свойств элементов, определяемых их ионным потенциалом, потенциалом ионизации, электроотрицательностью, строением электронных оболочек, которые развивают геохимические классификации В.М.Гольдшмидта и А.Е.Ферсмана. Наиболее детальную классификацию такого рода разработал А.И. Перельман [23]. В ее основу положено разделение элементов по интенсивности их водной миграции в различных геохимических обстановках.

Большое значение для ландшафтно-геохимических исследований имеют достижения современной гидрогеохимии. Для объяснения ландшафтной миграции и состояний элементов в биокосных системах можно использовать геохимическую классификацию элементов, разработанную А.И.Перельманом [23] и С.Р. Крайневым, В.М.Швецом[18].

В этих классификациях выделяются три основные группы элементов:

- 1 -катионогенные элементы (литий, натрий, калий, кальций, стронций, барий), мигрирующие в основном в форме катионов;
- 2 - элементы-комплексобразователи с тремя подгруппами:
 - а) 8-электронные элементы, обычно называемые элементами-гидролизатами (магний, алюминий, скандий, иттрий, редкие земли, титан, цирконий), миграция этих элементов в природных водах происходит как в катионной, так и в анионной формах в виде разнообразных комплексных соединений;
 - б) 18-электронные элементы, которые часто называют тяжелыми металлами (медь, серебро, цинк, кадмий, ртуть, свинец, хром);
 - в) переходные элементы (марганец, железо, кобальт, никель и др.);
- 3 - анионогенные элементы (сера, ванадий, селен, молибден, фтор, мышьяк, сурьма и др.), образующие простые анионы и анионы с кислородом.

В разных ландшафтно-геохимических условиях (кислых, щелочных, глеевых и т.д.) вероятность образования элементами тех или иных форм миграции не одинакова. Особенно это характерно для некоторых элементов-комплексобразователей и анионогенных элементов, имеющих, в отличие от катионогенных элементов, два максимума растворимости – не только в кислой, но и в щелочной среде. Элементы другой группы в зависимости от степени окисления и pH могут находиться в катионной и анионной формах

(цинк, алюминий, уран, молибден и др.). В аридных ландшафтах при отсутствии или малом количестве в водах органического вещества большинство 10-электронных элементов в щелочной среде не образуют растворимых комплексных соединений, слабо подвижны и ведут себя как типичные катионогенные элементы, для миграции которых благоприятны кислые среды. Поэтому в этих ландшафтах, они далее рассматриваются и объединяются с катионогенными элементами, а в группу элементов-комплексобразователей включены только 8-электронные элементы-гидролизаторы. При этом основным аддентом для комплексобразования в аридных ландшафтах являются карбонат и бикарбонат-ионы. Из 18-электронных элементов лишь медь, серебро, возможно, цинк могут образовывать сложные комплексные соединения с карбонатами и бикарбонатами щелочей.

Свойства комплексных соединений элементов-гидролизаторов определяются главным образом постоянной валентностью этих элементов и щелочно-кислотными условиями среды. В то же время миграция анионогенных элементов, часто имеющих переменную валентность, зависит не только от щелочно-кислотных, но и окислительно-восстановительных условий. Более подробно вопросы геохимии комплексных соединений элементов отражены в работах С.Р.Крайнова [17], Г.А.Голевой [12], С.Р.Крайнова и В.М.Швеца [18], А.И.Перельмана [23] и др.

Учитывая распространенность химических элементов в земной коре и их вероятные состояния в природных растворах, приводим в данной работе геохимическую систематику элементов (табл.6), которую в дальнейшем можно использовать при выполнении заданий и ответах на вопросы о закономерностях миграции химических элементов.

1.3. Интенсивность водной миграции

На поверхности Земли происходит непрерывная миграция веществ в системе континенты – океан, в водосборных бассейнах разного порядка из автономных ландшафтов в подчиненные. Одним из основных факторов, влияющих на дифференциацию вещества в этих системах, является водная миграция химических, элементов и соединений, осуществляющаяся в виде разнообразных растворимых, коллоидных, взвешенных и других форм нахождения. Интенсивность этой миграции зависит от внешних биоклиматических, геолого-геоморфологических, геохимических условий и внутренних — свойств элементов, факторов миграции.

Таблица 6

Геохимическая система элементов

Кларковые ряды, %	Группы элементов					
	катионогенные	комплексобразователи		переходные	анионогенные	
		8-электронные	18-электронные		8-электронные	18-электронные
I.1.0-47.0	Na,K,Ca	Mg, Al	-	Fe	Si	-
II.1·10 ⁻² -1.0	Rb, Sr, Ba	Ti, Sr, Nb	-	Mn	B, C, P, S, F, Cl	-
III.1·10 ⁻⁴ -1.0 ⁻³	Li, Cs	Be, Se, Y, La (TR), Hf, Ga	Cu, Zn, Pb, Co, Ni	-	N, V, W, Cr, Mo, Br, U	Ge, As
IV.1·10 ⁻⁴	-	-	Ag, Au, Cd, Hg, Bi	-	Se, I	Sb

Примечание: группы элементов – по Крайнову, Швецу [18]; кларки – по Виноградову [5].

Одним из наиболее распространенных способов оценки интенсивности водной миграции и концентрации элементов является расчет *коэффициента водной миграции* [23,26] - K_x , отражающего соотношение содержаний элементов между горными породами и дренирующими их водами

$$K_x = \frac{C_x \cdot 100}{M \cdot n_x},$$

где C_x – содержание элемента в воде, г/л; M – минерализация воды, г/л; n_x – процентное содержание элемента в водовмещающих породах. Для оценки интенсивности глобальной дифференциации элементов между литосферой и гидросферой в качестве расчетных параметров можно использовать кларки элементов в этих оболочках.

Так как интенсивность перехода элементов из твердой фазы в раствор в значительной мере определяется характером и составом вторичных продуктов выветривания горных пород, то целесообразно рассчитывать K_x не только к составу коренных пород, но и учитывать состав коры выветривания и почв.

Коэффициенты водной миграции различных элементов изменяются от сотых долей единицы до десятков и сотен, что позволило В.Б.Полынову и А.И.Перельману все химические элементы по интенсивности водной миграции в растворенном состоянии обоснованно разделить на четыре основные группы – очень сильной, сильной, средней, слабой и очень слабой миграции

(табл. 7). Интенсивность водной миграции элементов может изменяться в зависимости от ландшафтно-геохимической обстановки. Одни элементы, особенно переменной валентности (молибден, уран, сера и др.), характеризуются контрастной миграцией в разных условиях, другие (алюминий, титан, цирконий и др.) ведут себя более однообразно.

Таблица 7

Ряды интенсивности водной миграции элементов в окислительной обстановке [23].

Интенсивность миграции	Коэффициент водной миграции K_x				
	100	10	1	0.1	0.01
Очень сильная	S, Cl, B, Br, I				
Сильная		Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se			
Средняя			Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, As, Cs, Ra		
Слабая и очень слабая				Al, Fe, Ti, Zr, Y, Nb, Tr, Be, Ta, Sn, Hf, Pt	

Несмотря на то, что основная масса (более 70-80%) микроэлементов в речных водах переносится с взвесями, роль растворимых форм элементов также весьма значительна, так как именно они участвуют в образовании вторичных аккумуляций элементов и их соединений на геохимических барьерах. Кроме того, следует учитывать и суммарный эффект переноса и концентрации растворимых форм элементов в масштабе геологического времени.

Кроме коэффициентов водной миграции, существует целый ряд других показателей, характеризующих как общие гидрохимические особенности водных сред (показатель и модуль ионного стока, формула химического состава вод и др.), так и показатели трансформации вещества и гидрогеохимической активности ландшафтов, отражающие влияние геохимических процессов на формирование химического состава водных потоков (коэффициенты – гидрогеохимической активности, бассейновой трансформации веществ и др.). Более подробно эти показатели описаны И.А.Авессаломовой [цитир. по 6].

1.4. Лабораторно-практические занятия

В процессе выполнения этого задания студенты должны проделать следующие виды самостоятельной работы: рассчитать коэффициент водной миграции (K_x) для макро- и микрокомпонентного состава вод; построить ряды и спектры водной миграции элементов изучаемых объектов; сопоставить полученные спектры миграции с рядами водной миграции А.И. Перельмана, оценить сходство и различие в интенсивности водной миграции элементов в данном регионе с общими закономерностями.

Исходные материалы: Для выполнения подсчетов K_x студенту предоставляются: таблицы рядов водной миграции по А.М.Перельману (табл.7); таблицы содержаний макро- и микроэлементов в поверхностных водах двух контрастных объектов (региональный водоток и локальный) (табл.8).

Таблица 8

Данные для расчета коэффициентов водной миграции (K_x)

Объекты	Содержание, мг/л (C_x)					Концентрация в сухом остатке, % (C_x)			
	Ca	Mg	Na	Cl	SO ₄	Zn	Cu	Ni	Mo
Воды р. Сухоны	46.2	12.3	3.1	18.2	91.2	0.005	0.0002	0.0003	0.00005
р. Рунас	26.0	21.6	4.0	3.5	34.0	0.0006	0.0006	0.003	0.25
Осадочные породы	2.53	1.34	0.66	0.016	0.05	0.008	0.0057	0.045	0.0002

Для практических занятий выбраны аналитические характеристики макро- и микрокомпонентного состава вод локальных водотоков и крупных речных систем. Крупные речные системы, главным образом с большими бассейнами водосбора, т.е. с водными объектами относительно слабого геохимического подчинения местным геохимическим ландшафтам, химический состав которых является интегральным следствием совокупного влияния сложных взаимодействующих процессов выветривания горных пород, растворения природных соединений и того подвижного равновесия разных форм водной миграции элементов, которое присуще поверхностным водам отдельных ландшафтных провинций.

Задание 1. Подсчет коэффициентов водной миграции ведется двумя способами: 1) по отношению к кларкам литосферы (K_{x1}), что имеет универсальное значение, так как позволяет проводить ориентировочное определение миграционной способности элементов и помогает сравнивать интенсивность миграции элементов в любых типах пород; 2) для выявления региональных осо-

бенностей водной миграции можно сравнивать химический состав вод с составом почв и пород (K_{x2}).

Овладев методикой расчета общего коэффициента, каждый студент при выполнении своих исследовательских работ сможет уже на конкретных материалах переходить к расчету коэффициента K_x , который позволяет более глубоко проникнуть в сущность происходящих процессов обмена элементов в системе «порода – вода» в каждом из районов исследования. Рассчитываемый при региональных работах коэффициент K_{x2} косвенно отражает такие процессы, как степень разложения водовмещающих пород, степень растворимости отдельных соединений, их концентрацию в процессе миграции в водной среде, а следовательно, и химический состав мигрирующих в ландшафте вод. Следует иметь в виду, что подсчитываемый таким образом коэффициент имеет самое общее значение, так как для более точного отражения процессов, происходящих в вертикальном профиле ландшафтов, необходим учет многих других факторов, таких, как уклон зеркала подземных вод, скорость их фильтрации и др.

Формула для расчёта K_x :

$$K_x = \frac{C_x \cdot 100}{M \cdot n_x},$$

где M – общая минерализация, мг/л; n_x – кларк пород, %.

При выполнении данного задания студенты должны произвести подсчет K_x по общей формуле для микрокомпонентного состава вод. Содержание микроэлементов определяется в сухом остатке вод и вычисляется в %. Для макрокомпонентного состава необходим пересчет на величину общей минерализации вод, так как эти данные приводятся в других показателях, мг/л. Необходимые для пересчета формулы приводятся в каждой карточке, даваемой студенту (см. табл. 8). Поскольку все выполняемые на занятиях задания носят учебно-методический характер и знакомят студентов с общими особенностями обработки химических данных, набор приводимых в таблицах микрокомпонентов невелик. Это помогает сосредоточить внимание студентов на анализе материалов, не загружая обработкой большого массива данных.

Поскольку K_x является ориентировочным показателем интенсивности водной миграции, рекомендуется подсчет коэффициента в интервале целых величин вести с точностью до 1%, а для дробных — с точностью до 10%.

Задание 2. Ранжировать полученные величины K_x для каждого объекта, что позволяет выявить интенсивность водной миграции в изучаемом регионе. Хотя величины K_x индивидуальны каждого студента, тем не менее, порядок

величин схож, поэтому можно рекомендовать определенные градации для их ранжирования: 200-100, 100-50, 50-10, 10-1, 1-0,1, 0,1-0,01 и менее 0,01. Полученные величины следует занести в таблицу следующей формы (табл. 9).

Таблица 9

Сопоставление рядов водной миграции элементов

K_x	Ряды водной миграции	
	по А.И.Перельману [23]	для р. Сухоны
200-100		Cl(200)
100-10	Cl	Ca(50), Mg(23)
10-1	Ca, Mg	Cu(2)
1-0.1	Cu, Mo, Ni	Ni(0.7)
0.1		Mo(0.06)

Такая форма отображения местных рядов миграции очень наглядна и помогает выявить региональные особенности водной миграции элементов. Она служит основой для выполнения заключительного этапа этой работы.

Задание 3. Написать краткие выводы по региональной специфике водной миграции. Выводы базируются на анализе полученных величин K_x изучаемых объектов и сопоставлении их с рядами миграции А.И.Перельмана. Все элементы по полученным величинам K_x следует подразделить на 3 группы: в 1 группу входят те элементы, интенсивность миграции которых совпадает с рядами А.И.Перельмана, т.е. является фоновой. Во 2 и 3 группы объединяются элементы, интенсивность миграции которых выше (2) или ниже (3), чем в рядах Перельмана. Такой анализ помогает вскрыть зональные и региональные особенности водной миграции элементов в ландшафтах.

В пределах одной зоны, например гумидной, можно выявить изменения в интенсивности водной миграции в зависимости от принадлежности водных артерий к различным крупным геосистемам. Так, воды кислых заболоченных ландшафтов Присухонской низины (р.Лежа) будут характеризоваться высокой подвижностью элементов переходной группы (железа, никеля) и ряда тяжелых металлов (меди и цинка), тогда как в водах р.Суды, дренирующей карбонатные породы, интенсивность миграции этих элементов падает, поскольку, как указывалось выше, они связываются карбонат- и бикарбонат-ионами.

Такие общие закономерности выявляют студенты, прослушавшие курсы физической географии, ландшафтоведения и почвоведения, анализируя собственные материалы и используя карту геохимических ландшафтов СССР А.И.Перельмана [23].

Тема 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГИДРОСФЕРЕ

Гидросфера – прерывистая водная оболочка Земли*. В настоящее время под понятием гидросферы объединяют все виды природных растворов, всю воду, находящуюся в трех различных агрегатных состояниях (твердом, жидком и газообразном), и воду, которая входит в состав химических соединений.

В большинстве своем природные воды представляют собой неравновесные, открытые (с точки зрения термодинамики) системы. Исключение составляют лишь отдельные ограниченные объемы подземных вод. Однако для описания процессов, протекающих в природных водах, часто используют законы равновесной термодинамики. Этот прием, позволяющий получить правильное представление о направлении, и, в некоторых случаях, о скорости процесса, используется и в данном учебном пособии.

2.1. Свойства воды и состав природных вод

Общие запасы воды на Земле составляют 1385984610 км^3 . Но не в связи с огромным количеством, а исключительно благодаря ряду аномальных характеристик соединения водорода с кислородом H_2O выделено в самостоятельную земную оболочку. Среди аномальных свойств воды, играющих важную роль в поддержании жизни на Земле, нужно отметить следующие.

Аномальный вид температурной зависимости плотности воды. Максимум плотности воды наблюдается при температуре около 4°C . Так, при 0°C дистиллированная вода имеет плотность $0,999841 \text{ кг/м}^3$, при 25°C – $0,9977047 \text{ кг/м}^3$, а при 4°C плотность дистиллированной воды составляет $0,999973 \text{ кг/м}^3$. Благодаря этому с наступлением морозов поверхностный слой воды, охлажденный до 4°C , как более тяжелый опускается на дно водоёма, вытесняя более теплые лёгкие слои на поверхность. В дальнейшем, когда весь водоём охладится до 4°C , будет охлаждаться только поверхностный слой, который как более лёгкий будет оставаться на поверхности водоёма. Лед и покрывающий его снег являются хорошей защитой водоема от промерзания, так как обладают малой теплопроводностью. Так, например, свежеснеживший снег при температуре 273K имеет теплопроводность $\lambda = 90 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(м)·К}$, а теплопроводность уплотненного снега близка к теплопроводности строительного

* В.И. Вернадский в [4] писал, что все горные породы пропитаны *волосными водами*, поэтому правильнее считать гидросферу непрерывной оболочкой Земли.

войлока $\lambda=44 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К). Это способствует сохранению жизни в водоёмах в средних и высоких широтах в зимнее время.

Теплоёмкость воды. Удельная теплоёмкость воды выше, чем у всех твёрдых и жидких веществ, за исключением жидкого аммиака и водорода; при 273К $C_p = 75,3$ Дж/(моль·К). Благодаря огромной теплоёмкости воды океаны сглаживают колебания температуры, и перепад температур от экватора до полюса в Мировом океане составляет всего 30К.

Удельная энтальпия плавления. Значение удельной энтальпии плавления воды, равное $\Delta H_{пл} = 6,012$ кДж/моль при 273К, является наиболее высоким среди твёрдых и жидких тел, за исключением аммиака и водорода. Благодаря высокой теплоёмкости плавления на Земле сглаживаются сезонные переходы; весну и осень в средних и высоких широтах можно рассматривать как сезон фазовых переходов воды. Сравнительно легко нагреваясь или охлаждаясь до 0°C, вода, снег и лёд для перехода в другое агрегатное состояние требуют значительных расходов энергии, поэтому эти переходы обычно растягиваются во времени. Следует отметить, например, что при замерзании 1м³ воды выделяется столько тепла, сколько при сжигании примерно 10 кг угля.

Удельная энтальпия испарения. Высокое значение удельной энтальпии испарения ($\Delta H_{кип} = 40,683$ кДж/моль при 273К) приводит к тому, что большая часть солнечной энергии, достигающей Земли, идет на испарение воды, препятствуя перегреву её поверхности. При конденсации паров воды в атмосфере происходит выделение этой энергии, которая может переходить в кинетическую энергию компонентов атмосферы, вызывая ветры, в том числе и ураганные.

Поверхностное натяжение. Аномально высокое поверхностное натяжение воды ($\alpha = 71,9 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при 298 К) приводит к появлению ряби и волн на водной поверхности уже при слабом ветре. В результате этого резко возрастает площадь водной поверхности и интенсифицируются процессы теплообмена между атмосферой и гидросферой.

С высоким поверхностным натяжением воды связаны и капиллярные силы, благодаря действию которых вода способна подниматься на высоту до 10-12 м от уровня грунтовых вод.

Диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическая проницаемость воды имеет аномально высокое значение, равное 78,3 при 298 К. Это определяет самую большую растворяющую способность воды по отношению к веществам с полярной и ионной структурой. Поэтому в природе нет химически чистой воды, человек всегда имеет дело с растворами. Даже самые чистые атмосферные осадки над Антарктидой содержат до 5 мг/л растворённых солей. А со-

держание солей в дождевой воде в районах с интенсивной вулканической деятельностью достигает 1000 мг/л.

Главнейшими природными соединениями, определяющими в основном состав природных вод, являются: галит – NaCl, гипс – CaSO₄ · 2H₂O, кальцит – CaCO₃ и доломит – CaMg(CO₃)₂.

При контакте природной воды с галитом в раствор переходят катионы натрия и анионы хлора. При этом резко увеличивается общее содержание растворенных веществ в природных водах. В некоторых случаях в подземных водах обнаруживается до 400 г/л NaCl.

При контакте с гипсом в природных водах появляются катионы кальция и сульфат-ионы. Общее содержание солей в таких водах обычно составляет 2-3 г/л. Однако в случае совместного присутствия солей гипса и галита, которое наблюдается достаточно часто, общее солесодержание может достичь 6-7 г/л.

При растворении имеющих широкое распространение в природе карбоната кальция и доломита в водном растворе образуются ионы кальция, магния и гидрокарбоната. При контакте с диоксидом углерода общее солесодержание в таких водах достигает 1 г/л.

Таблица 10

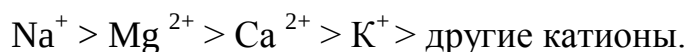
Мировые запасы воды [32]

Вид природных вод	Объем, км ³	Доля, %	
		от общих мировых запасов воды	от мировых запасов пресных вод
Мировой океан	1338000000	96,5	—
Подземные воды	23400000	1,7	—
Преимущественно пресные подземные воды	10 530 000		30,1
Почвенная влага	165 000	0,76	
Ледники и постоянный снежный покров	24 064 100	0,001	0,05
Воды в озерах:		1,74	68,7
пресных	91000		
соленых	85 400	0,007	0,26
Воды в руслах рек	2120	0,006	
Биологическая вода	1120	0,0002	0,006
Вода в атмосфере	12 900	0,0001	0,003
Общие запасы воды	1385 984 610	0,001	0,04
Запасы пресной воды	35 029 210	100	—
		2,53	100

Поскольку основное количество воды на Земле содержится в Мировом океане (табл. 10), средний состав природных вод – растворов близок к составу океанической воды.

В океанической воде обнаружены практически все элементы, но содержание их весьма различно. На восемь элементов – кислород (85,7%), водород (10,8%), хлор (1,93%), натрий (1,03%), магний (0,13%), сера (0,09%), кальций (0,04%), калий (0,039%) – приходится 99,78% массы воды Мирового океана. Все остальные элементы в сумме составляют менее 1% от массы гидросферы.

Среди катионов, присутствующих в воде Мирового океана (табл. 11), преобладающими являются (в порядке убывания концентрации):



Из анионов в воде Мирового океана преобладают:

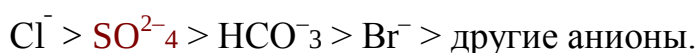


Таблица 11

Средний состав природных вод [32]

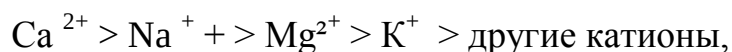
Ионы	Содержание, млн ⁻¹ *)		
	в водах Мирового океана	в речной воде	в дождевой воде
Катионы:			
Na ⁺	10560	5,8	1,1
Mg ²⁺	1270	3,4	0,36
Ca ²⁺	400	20	0,97
K ⁺	380	2,1	0,26
Анионы:			
Cl ⁻	18980	5,7	1,1
SO ₄	2650	12	4,2
HCO	140	35	1,2
Br	65	-	-
F	1	-	-

*) Для выражения концентрации примеси в растворах, как и для газов, используется понятие миллионной доли (млн-1, или — в англоязычной транскрипции — ppm), однако в случае растворов речь идет о массовой доле. Так, 1 млн-1 (мас.) означает содержание 1 г примеси в 1 т раствора. Уточнение: «(мас.)» часто опускается.

В воде открытого океана независимо от абсолютной концентрации количественные соотношения между главными компонентами основного солевого состава всегда постоянны. Эта зависимость впервые была доказана экспериментально по результатам многочисленных анализов проб воды, взятых в различных частях Мирового океана, У. Дитмаром и получила название *закон Дитмара*.

Благодаря закону Дитмара можно, определив экспериментально концентрацию лишь одного «реперного» компонента, рассчитать содержание остальных ионов. В качестве такого «реперного» компонента выбрана достаточно легко определяемая величина – хлорность. Под хлорностью воды подразумевают число граммов ионов хлора, эквивалентное сумме ионов галогенов, осаждаемых нитратом серебра, содержащееся в 1 кг воды. В качестве единиц измерения хлорности принято использовать промилле (тысячная доля, ‰) (количество граммов на килограмм раствора).

В речной воде среди катионов наиболее распространены:



а среди анионов



Для среднего состава дождевой воды преобладающим катионом является Na^{+} , а анионом — SO_4^{2-} . Однако необходимо отметить, что для речной и дождевой воды не только количество растворенных солей, но и соотношение между наиболее часто встречающимися катионами и анионами меняется в широких пределах в зависимости от территориальных особенностей местности.

Легко заметить, что для всех рассмотренных выше природных вод более 90% растворенных солей представлено одними и теми же анионами и катионами. Поэтому катионы Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и K^{+} называют главными катионами, а анионы HCO_3^{-} , SO_4^{2-} и Cl^{-} — главными анионами природных вод.

Для измерения содержания главных компонентов и примесей в природных водах, помимо отмеченных выше массовых концентраций (млн-1, ‰, г/л и мг/л), часто используются такие единицы измерения, как моль/л, мкг/л, мг-экв./л, ‰-экв.

Для удобства представления химического состава природных вод принято использовать запись не в виде таблиц, а в виде формулы. При этом состав воды записывают в виде дроби. В числителе дроби в порядке уменьшения концентрации записывают химические формулы всех анионов, в знаменателе — всех катионов. В формулу вносятся лишь те катионы и анионы, содержание которых превышает 1 ‰-экв. Вслед за химической формулой иона цифрами записывают его концентрацию, выраженную в процент - эквивалентах. Слева перед дробью в виде химической формулы и числа, характеризующего концентрацию в мг/л, записывают содержание в воде растворимых примесей, а затем микроэлементов, если они представляют геохимический интерес. Далее указывают округленную величину общей минерализации воды (М), выраженную в г/л и деленную на сумму ммоль-экв. анионов в растворе. Справа от формулы принято записывать показатели, характеризующие рН и окислительно-восстановительный потенциал воды Eh (мВ), если они известны.

2.2. Лабораторно- практические занятия

При выполнении заданий по теме студенты должны проделать следующие виды самостоятельной работы: усвоить теоретическую часть по теме, изложенную выше, в том числе систематику форм выражения концентрации природных вод, и выполнить предложенные преподавателем задания. Варианты индивидуальных заданий, аналогичные приведенным ниже, выдаются преподавателем каждому студенту. Ниже приведены примеры выполнения заданий по теме «Физико-химические процессы в гидросфере».

Задание.1. Выразите содержание главных катионов и главных анионов морской воды в промилле и миллимолях на литр.

Решение. Приведенные в таблице 11 значения концентраций главных компонентов морской воды, выраженные в млн^{-1} , показывают количество мг соответствующего иона на 1 кг раствора.

Концентрация, выраженная в промилле, характеризует количество граммов вещества в 1 кг раствора. Для перевода концентрации, выраженной в млн^{-1} , в промилле необходимо лишь уменьшить исходную концентрацию в тысячу раз:

$$C(\text{‰}) = C' (\text{млн}^{-1}) \cdot 10^{-3}.$$

Для выражения концентрации главных компонентов морской воды в миллимолях на литр следует значение концентрации соответствующего компонента, выраженное в промилле, разделить на его молярную массу и умножить на плотность воды, выраженную в кг на литр раствора, и на 1000 (для перевода молей в миллимоли):

$$C'' (\text{ммоль/л}) = C(\text{‰}) \cdot \rho (\text{кг/л}) \cdot 1000/M (\text{г/моль}).$$

Полученные значения концентраций удобно представить в виде таблицы 12.

Таблица 12

Компонент	Содержание в морской воде		
	млн^{-1}	%0	ммоль/л*
Катионы:			
Na +	10560	10,56	459,1
Mg ²⁺	1270	1,27	52,3
Ca ²⁺	400	0,40	10,0
K+	380	0,38	9,7
Анионы:			
Cl ⁻	18980	18,98	534,6
SO ₄ ²⁻	2650	2,65	27,6
HCO ₃ ⁻	140	0,14	2,3

* Плотность (ρ) морской воды принята равной 1 кг/л.

Ответ: представлен в таблице 12.

Задание.2. Представьте в виде формулы средний состав морской воды, в которой содержание растворенного диоксида углерода составляет 1000 мг/л.

Решение. Для решения задачи следует определить концентрации в %-экв. соответствующих примесей в воде и записать состав в соответствии с принятыми правилами в виде дроби.

Поскольку %-экв. определяет долю (в %) концентрации соответствующей примеси, выраженной в моль-экв./л или в ммоль-экв./л, от общей концентрации в моль-экв./л или ммоль-экв./л суммы анионов или катионов, присутствующих в данном растворе, то прежде всего необходимо выразить концентрации анионов и катионов в ммоль-экв./л и найти их суммы.

Для перевода концентрации в ммоль-экв./л необходимо разделить значение концентрации компонента, выраженное в ммоль/л (см. *Задание1*), на соответствующий фактор эквивалентности:

$$C_i \text{ (ммоль-экв./л)} = C_i \text{ (ммоль/л)} f,$$

где f – фактор эквивалентности, который равен 1/2 для двухзарядных анионов и катионов и 1 – для однозарядных ионов.

На следующем этапе определим суммарные концентрации анионов и катионов в ммоль-экв./л и процентное содержание концентрации каждого иона от соответствующей суммы. Полученные значения представляют собой концентрацию, выраженную в %-экв.

Результаты вычислений для анионов и катионов морской воды представлены в таблице 13.

Таблица 13

Компонент	Содержание в морской воде			
	ммоль/л	ммоль-экв./л	%-экв.	г/л
Катионы:				
Na ⁺	459,1	459,1	77,4	10,60
Mg ²⁺	52,3	104,6	17,6	2,50
Ca ²⁺	10,0	20,0	3,6	0,40
K ⁺	9,7	9,7	1,7	0,39
Сумма катионов	—	593,4	100	13,80
Анионы:				
Cl ⁻	534,6	534,6	90,3	18,98
SO ₄ ²⁻	27,6	55,2	9,3	2,65
HCO ₃ ⁻	2,3	2,3	0,4	0,14
Сумма анионов	—	592,1	100	21,77

Значение минерализации воды можно принять равным сумме концентраций примесей, выраженных в г/л. Для определения концентрации примесей в

г/л следует умножить соответствующее значение, выраженное в ммоль/л, на молярную массу иона и разделить на 1000.

$$C_i (\text{г/л}) = C_i (\text{ммоль/л}) \cdot M_i / 1000.$$

Величина минерализации воды в рассматриваемом случае при округлении до целого грамма равна 35.

Состав морской воды в виде формулы можно представить как дробь, в числителе которой в порядке уменьшения концентрации записаны химические символы всех анионов, кроме HCO_3^- , а в знаменателе – всех катионов, представленных в таблице, поскольку их содержание превышает 1 %-экв. Рядом с химическим символом иона в скобках указана его концентрация, выраженная в %-экв. Слева перед дробью в виде химической формулы и числа, характеризующего концентрацию в мг/л, записано содержание в воде диоксида углерода (см. условие задачи). Далее — округленная величина общей минерализации воды (М), выраженная в г/л, деленная на сумму ммоль-экв. анионов в растворе. Таким образом, состав данной воды можно представить в виде следующей формулы:

$$\text{CO}_2(100) \cdot \text{M} \cdot (35/592) \frac{\text{Cl}(90,3)\text{SO}_4(9,3)}{\text{Na}(77,4)\text{Mg}(17,6)\text{Ca}(3,6)\text{K}(1,7)}$$

Ответ: см. формулу.

Задание 3. Оцените, сколько граммов поваренной соли (NaCl) содержится в 1 кг морской воды, отобранной в одном из заливов Баренцева моря, если ее хлорность равна 15‰?

Решение. Соотношение основных компонентов морской воды под действием материкового стока может незначительно меняться. Однако для проведения оценки этими изменениями можно пренебречь и для решения задачи воспользоваться законом Дитмара.

Как было показано в задании 2, содержание ионов натрия в морской воде составляет 459,1 ммоль/л, а содержание ионов хлора — 534,6 ммоль/л, следовательно, часть ионов хлора в морской воде связана с другими катионами. Поэтому для определения содержания NaCl в воде залива необходимо определить концентрацию катионов натрия в этой воде.

В соответствии с законом Дитмара соблюдается равенство отношения концентраций ионов натрия и хлора для среднего состава морской воды и воды из залива Баренцева моря:

$$C_{\text{Na}}/C_{\text{Cl}} = C'_{\text{Na}}/C'_{\text{Cl}},$$

где C_{Na} , C'_{Na} и C_{cl} , C'_{cl} – концентрация (‰) ионов натрия и хлора для среднего состава морской воды и воды залива соответственно.

Отсюда легко определить содержание ионов натрия в воде залива (C'_{Na}), принимая концентрацию ионов хлора в воде залива (C'_{cl}) равной значению хлорности этой воды и концентрации ионов натрия и хлора в ‰ равными значениям для среднего состава морской воды (см. задание. I):

$$C'_{Na} = C_{Na} C'_{cl} / C_{cl} = 10,56 \cdot 15,00 / 18,98 = 8,34(\text{‰}).$$

Следовательно, в 1 кг воды из залива Баренцева моря содержится 8,34 г катионов натрия. Зная молярную массу NaCl, найдем массу поваренной соли, содержащейся в 1 кг воды из залива:

$$m_{NaCl} = M_{NaCl} C'_{Na} / M_{Na} = 58,5 \cdot 8,34 / 23,0 = 21 \text{ (г/кг)}.$$

Ответ: в 1 кг воды из Баренцева моря содержится 21 г NaCl.

2.3. Классификации природных вод

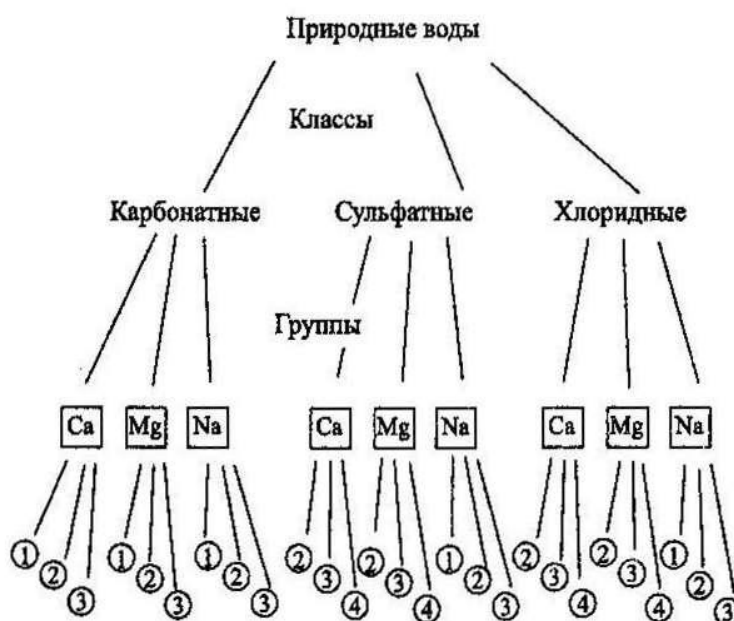
Один из самых распространенных способов классификации основан на различиях в общем количестве растворенных неорганических и частично растворимых органических веществ, содержащихся в природных водах. Общее количество растворенных веществ – **минерализацию воды** – принято определять по массе сухого остатка предварительно отфильтрованной и выпаренной пробы после высушивания до постоянной массы при температуре 105°C. По величине минерализации А.М.Овчинников предложил делить природные воды на восемь видов, или классов (табл. 14).

Хорошая пищевая вода содержит не более 0,5 г/л солей. Но в некоторых районах для питья используют и воды, содержащие 1- 3 г/л растворенных солей. Соленые воды с общей минерализацией 3-10 г/л пригодны только для некоторых видов домашних животных (овец, верблюдов). Ультрапресные воды обладают способностью выводить соединения кальция из организма человека, поэтому к их использованию для питья следует подходить с осторожностью.

На различии преобладающих анионов и катионов основана классификация природных вод, предложенная О. А. Алекиным и названная его именем. В соответствии с этой классификацией все воды делятся по преобладающему аниону на три больших класса: гидрокарбонатные; сульфатные; хлоридные (рис.3)

Классификация природных вод по значению минерализации [32]

Минерализация, г/л	Наименование вод
Менее 0,1	Ультрапресные
0,1-0,5	Пресные
0,5-1,0	С относительно повышенной минерализацией
1-3	Солоноватые
3-10	Соленые
10-35	С повышенной соленостью
35-50	Переходные к рассолам
50-400	Рассолы

*Рис. 3. Классификация природных вод по О.А.Алекину*

Класс гидрокарбонатных вод объединяет пресные и ультрапресные воды рек, озер и включает значительное количество подземных вод. Класс хлоридных вод объединяет воды морей, лиманов и подземные воды солончаковых районов. Сульфатные воды по распространению и минерализации занимают промежуточное положение между хлоридными и карбонатными водами.

Каждый класс подразделяют на три группы по преобладающему катиону (кальциевая, магниевая и натриевая группы).

Группы, в свою очередь, делятся на типы в соответствии с количественными характеристиками ионов и катионов. Так, к первому типу отно-

сятся воды, в которых концентрация ионов HCO_3^- , выраженная в ммоль-экв./л, больше, чем суммарная концентрация катионов кальция и магния:

$$[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}].$$

Воды этого типа слабо минерализованы, для них характерен избыток гидрокарбонат-ионов.

Воды второго типа характеризуются более высокой суммарной концентрацией гидрокарбонат – и сульфат-ионов, превышающей суммарную концентрацию катионов кальция и магния, которая в то же время является более высокой, чем концентрация одного гидрокарбонат-иона:

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-].$$

К этому типу вод относятся подземные воды, а также воды рек и озер малой и средней минерализации.

Для воды третьего типа характерна более высокая концентрация ионов хлора, по сравнению с ионами натрия, и, следовательно, суммарная концентрация катионов кальция и магния, превышающая суммарную концентрацию гидрокарбонат - и сульфат-ионов:

$$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+] \text{ или } [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}].$$

Воды этого типа обычно сильно минерализованы.

Четвертый тип вод характеризуется отсутствием гидрокарбонат - ионов. Воды этого типа являются кислыми и имеются только в классах хлоридных и сульфатных вод.

Классификация О.А. Алекина, хотя и получила распространение, является далеко не единственной системой, учитывающей химический состав природных растворов, и не лишена существенных недостатков. Так, например, в ней не учитывается присутствие в природных водах растворимых органических соединений, общая концентрация которых в воде рек и озер иногда достигает 100 мг/л. В основном это гумусовые кислоты и их соли (продукты микробиологического разложения растительных и животных остатков), углеводы, фенолы, белки, углеводы. Всего из осадочных пород, почв и вод выделено свыше 500 органических соединений. Во многом именно присутствием органических веществ обусловлен своеобразный цвет природных вод водоемов и рек. Однако основная роль, которую играют растворенные органические соединения в природных водах, связана не с окраской вод, а с процессами комплексообразования, оказывающими влияние на миграцию элементов.

Рассмотренная выше классификация не учитывает также присутствия растворенных газов. Количество и природа растворенного газа оказывают су-

щественное влияние на физико-химические процессы, протекающие в природных водах.

Среди известных классификаций природных вод, отчасти лишенных этих недостатков, следует назвать системы, разработанные В. И. Вернадским, А.М.Овчинниковым, А. И. Перельманом. Так, классификация приходящих вод, разработанная В. И. Вернадским, является, пожалуй, одной из самых подробных. Все природные воды, по В. И. Вернадскому, следует разделить на три группы: воды в твердом состоянии, воды в газообразном состоянии, жидкая природная вода. В пределах групп он наметил деление на классы, «царства», «подцарства», семейства и виды. В. И. Вернадский выделял 480 видов вод, но писал, что их может быть и значительно больше (до 1500 видов).

А.М.Овчинников классифицировал природные воды с учётом их газового состава. При этом полагал, что большинство вод являются производными вод морского ($\text{Cl} - \text{Na}$) и континентального ($\text{HCO}_3 - \text{Ca}$) типов. Всего им выделено 24 вида, охватывающих все основные природные воды.

А. И. Перельман предложил обобщенную систему геохимической классификации природных вод, которая состоит из шести главных таксонов, каждый из которых определяется на основании особого критерия:

- **группа** – температура;
- **тип** – окислительно-восстановительные условия, основные растворенные газы;
- **класс** – щелочно-кислотные условия;
- **семейство** — общая минерализация;
- **род** – растворенное органическое вещество;
- **вид** – основные катионы и анионы (кроме H^+ и OH^-).

2.4. Лабораторно-практические занятия

Задание 4. К какому классу вод по минерализации следует отнести природные воды, состав которых соответствует среднему составу речной воды (см. табл. 11)? При оценке принять:

- а) другие примеси в воде отсутствуют;
- б) плотность речной воды равна 1000 г/л;
- в) при экспериментальном определении минерализации все гидрокарбонат-ионы перейдут в карбонат-ионы, а все остальные ионы образуют безводные соли, устойчивые при 105°C.

Решение. По условию задачи состав природной воды соответствует среднему составу воды в реках. Содержание примесей в этой воде, как видно из табл.11, составляет (млн⁻¹):

$$\begin{aligned} \text{Ca}^{2+} &- 20; \text{Na}^{+} 5,8; \text{Mg}^{2+} - 3,4; \text{K}^{+} - 2,1; \\ \text{HCO}_3^{-} &- 35; \text{SO}_4^{2-} - 12; \text{Cl}^{-} - 5,7. \end{aligned}$$

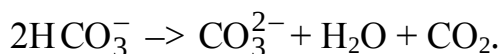
Значение минерализации природных вод определяется в г/л, поэтому необходимо выразить концентрации анионов и катионов в этих единицах. Поскольку плотность воды по условию задачи равна 1000 г/л, концентрации примесей, выраженные в млн⁻¹, численно равны концентрациям, выраженным в мг/л. Поэтому чтобы получить содержание примесей в г/л, достаточно умножить значение их содержания в млн⁻¹ на 10⁻³:

$$Ci \text{ (г/л)} = 10^{-3} Ci \text{ (млн}^{-1}\text{)}.$$

Содержание примесей в природной воде, выраженное в г /л, составит:

$$\begin{aligned} \text{Ca}^{2+} &- 2,0 \cdot 10^{-2}; \\ \text{Na}^{+} &- 5,8 \cdot 10^{-3}; \\ \text{Mg}^{2+} &- 3,4 \cdot 10^{-3}; \\ \text{K}^{+} &- 2,1 \cdot 10^{-3}; \\ \text{HCO}_3^{-} &- 3,5 \cdot 10^{-2}; \\ \text{SO}_4^{2-} &- 1,2 \cdot 10^{-2}; \\ \text{Cl}^{-} &- 5,7 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

По условию задачи при определении минерализации ионы HCO_3^{-} полностью перейдут в ионы CO_3^{2-} . Процесс разложения может быть представлен следующим уравнением реакции, известным из курса общей и неорганической химии:



Образующиеся в этом процессе молекулы воды и диоксида углерода не вносят вклада в минерализацию, поскольку при 105°С переходят в газовую фазу.

Концентрацию образующихся ионов CO_3^{2-} – можно определить по уравнению:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^{-}] \cdot M_{\text{CO}_3^{2-}} / (2 M_{\text{CO}_3^{-}}),$$

где $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{HCO}_3^-]$ – концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов (г/л) соответственно; $M_{\text{CO}_3^{2-}}$ и $M_{\text{HCO}_3^-}$ – молярные массы карбонат- и гидрокарбонат-ионов (г/моль).

Концентрация ионов CO_3^{2-} , образующихся при определении γ минерализации воды, может составить:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot 60 / (2 \cdot 61) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ (г/л)}.$$

Поскольку по условию задачи все ионы, кроме HCO_3^- , образуют безводные соли, устойчивые при 105°C , а гидрокарбонат – ионы переходят в ионы CO_3^{2-} и также образуют соли, значение минерализации можно определить по сумме концентраций ионов CO_3^{2-} и остальных ионов, присутствующих в исходной воде:

$$\begin{aligned} M &= [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]; \\ M &= 1,7 \cdot 10^{-2} + 2,0 \cdot 10^{-2} + 5,8 \cdot 10^{-3} + 3,4 \cdot 10^{-3} + 2,1 \cdot 10^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-2} + \\ &\quad + 5,7 \cdot 10^{-3} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ (г/л)} = 66 \text{ мг/л}. \end{aligned}$$

Поскольку полученное значение минерализации меньше 0,1 г/л, природные воды, отвечающие среднему составу речной воды, следует отнести к ультрапресным водам (см. табл. 14).

Ответ: природные воды, отвечающие среднему составу речной воды, следует отнести к ультрапресным водам.

Задание 5. Охарактеризуйте морскую воду в соответствии с классификацией, разработанной О. А. Алекиным.

Решение. Преобладающим анионом в морской воде является анион хлора, поскольку его концентрация, выраженная в ммоль-экв./л, намного превосходит концентрации других анионов (см. *Задание 2*). Поэтому морские воды следует отнести к классу хлоридных вод.

Преобладающим катионом в морской воде является катион натрия (см. *Задание 2*), поэтому эти воды следует отнести к группе натриевых вод.

Для определения типа воды просуммируем концентрации катионов кальция и магния в морской воде, выраженные в ммоль-экв./л, и сравним сумму с концентрацией гидрокарбонат-иона:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}} = 10,0 + 45,3 = 55,3 \text{ ммоль-экв./л} > C_{\text{HCO}_3^-} = 2,3 \text{ ммоль-экв./л}.$$

Следовательно, морская вода не относится к первому типу вод.

Сравним суммарную концентрацию анионов HCO_3^- и SO_4^{2-} с суммарной концентрацией катионов кальция и магния в морской воде:

$$C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,3 + 27,6 = 29,9 \text{ ммоль-экв./л} < C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}} = 55,3 \text{ ммоль-экв./л.}$$

Следовательно, морская вода не относится и ко второму типу вод.

Сравним концентрации ионов хлора и натрия, выраженные в ммоль-экв./л:

$$C_{\text{Cl}^-} = 534,6 \text{ ммоль-экв./л} > C_{\text{Na}^+} = 459,1 \text{ ммоль-экв./л.}$$

Следовательно, морскую воду следует отнести к третьему типу вод.

Ответ: по классификации О. А. Алекина морскую воду следует отнести к классу хлоридных вод натриевой группы третьего типа.

2.5. Основные процессы формирования химического состава природных вод

При формировании химического состава природных вод принято выделять прямые и косвенные, а также главные и второстепенные факторы, влияющие на содержание в них растворенных компонентов.

Прямыми называют факторы, которые оказывают непосредственное влияние на химический состав воды и связаны с химическим составом контактирующих с данной природной водой веществ (минералов, горных пород, почв и др.).

Косвенные факторы оказывают влияние на состав природных вод через посредство прямых факторов; к ним относятся температура, давление и др.

Главные факторы определяют содержание главных анионов и катионов (т. е. класс и тип воды по классификации О. А. Алекина).

Второстепенные факторы вызывают появление некоторых особенностей данной воды (цвет, запах и др.), но не влияют на её класс и тип.

По характеру воздействия на формирование состава природных вод все факторы делят на 5 групп:

- 1) физико-географические (рельеф, климат и т. п.);
- 2) геологические (тип горных пород, гидрогеологические условия и т. п.);
- 3) биологические (деятельность живых организмов);
- 4) антропогенные (состав сточных вод, состав твердых отходов и т. п.);
- 5) физико-химические (химические свойства соединений, кислотно-основные и окислительно-восстановительные условия и др.).

В пособии будут рассмотрены лишь физико-химические факторы формирования состава природных вод, среди которых основное внимание будет уделено процессам растворения газов и твердых веществ.

Процессы растворения газов в природных водах

Когда идеальный газ находится в равновесии с растворителем, то количество газа, которое растворено, пропорционально парциальному давлению данного газа. Это утверждение, которое известно как закон Генри, может быть записано математически следующим образом:

$$C_{i\text{р-р}} = K_{\text{Г}} P_i, \quad (1)$$

где $C_{i\text{р-р}}$ – концентрация i -й примеси в растворе, моль/л; $K_{\text{Г}}$ – константа Генри для данной температуры раствора, моль/(л · Па) или моль/(л · атм); P_i – парциальное давление i -й примеси в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором, Па или атм. Простой иллюстрацией закона Генри, с которой можно столкнуться в повседневной жизни, является поведение газированного напитка. Газированный напиток приготовлен растворением CO_2 при давлении около 2 атм. Незаполненное жидкостью пространство в бутылке содержит CO_2 под этим давлением. Когда газированный напиток открыт и находится в контакте с воздухом, где парциальное давление диоксида углерода значительно ниже, равновесие нарушается, и CO_2 выходит из раствора (этот процесс сопровождается шипением напитка).

При нагревании растворов растворимость в них газов понижается. Из изменения $K_{\text{Г}}$ с температурой можно вывести основной термодинамический принцип, управляющий растворением газов, а именно: переход из газообразного состояния в растворенное – процесс, для которого ΔH° и ΔS° являются отрицательными величинами. Растворенное состояние более упорядочено, чем газ. Повышение температуры, таким образом, способствует переходу растворенных газов в газообразное состояние ($-\Delta S^\circ$ для растворения становится более положительным). Практическое следствие, например, – это выделение растворенных летучих соединений из горячей воды и их накопление в закрытых душевых кабинках (например, радона или летучих органических соединений – таких, как трихлорэтилен). С этим явлением связано и уменьшение содержания кислорода в верхнем слое воды рек и озер в жаркие летние дни. Поэтому крупные рыбы в летние дни чаще находятся на глубине, где температура ниже и равновесное содержание кислорода выше. Некоторое понижение температуры рек и увеличение интенсивности обмена между воздухом атмосферы и речной водой происходит, как известно, на перекатах и речных поро-

гах. Поэтому эти места более привлекательны для рыб и известны опытным рыболовам.

Процессы растворения твердых веществ в природных водах

Для описания процессов взаимодействия между твердыми веществами и природными водами в настоящее время широко используются методы равновесной термодинамики. В общем виде такое взаимодействие можно представить уравнением:



Константа равновесия этого процесса может быть определена из уравнения:

$$K_{\text{реакц}} = (\alpha_C^c \alpha_D^d) / (\alpha_A^a \alpha_B^b), \quad (3)$$

где $K_{\text{реакц}}$ – константа равновесия процесса растворения; α_i – активность продуктов и реагентов при установлении равновесия в степени, соответствующей их стехиометрическому коэффициенту. Численное значение константы равновесия в стандартных условиях (температура 298 К, давление 101,3 кПа) может быть определено через величину энергии Гиббса реакции, которая, в свою очередь, может быть легко рассчитана по разности между суммой энергий Гиббса образования из простых веществ продуктов реакции и суммой энергий Гиббса образования реагентов для стандартных условий:

$$\lg K^\circ_{\text{реакц}} = - \Delta G^\circ_{\text{реакц}} / (2,3 RT^\circ), \quad (4)$$

где $\Delta G^\circ_{\text{реакц}}$ – энергия Гиббса реакции, взятая с обратным знаком, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); T° – температура при стандартных условиях ($T^\circ = 298\text{К}$); 2,3 – коэффициент перехода от значения в натуральных логарифмах к значению в десятичных логарифмах.

Значения энергии Гиббса образования ионов и молекул широко представлены в справочной литературе.

Основными факторами, оказывающими влияние на значение константы равновесия процесса растворения, являются температура и давление.

Значение константы равновесия при температуре, отличающейся от стандартных условий, может быть определено по уравнению:

$$\lg K_1 / K^\circ = \Delta H_{\text{реакц}} / 2,3 R (1/T^\circ - 1/T_1), \quad (5)$$

где K° , T° и K_1 , T_1 – константы равновесия и температуры реакций в стандартных и рассматриваемых условиях соответственно; $\Delta H_{\text{реакц}}$ – значение энтальпии реакции, равное разности между суммой энтальпий продуктов и суммой энтальпий реагентов; R – универсальная газовая постоянная.

Для большинства реакций растворения, протекающих в природных условиях, $\Delta H_{\text{реакц}}$ меняется в пределах от -20 до $+20$ кДж/моль. При таких изменениях энтальпии реакции для температуры 338 К, которая представляется максимальной для большинства поверхностных вод, логарифм отношения констант равновесия будет изменяться примерно от -4 до $+4$:

$$-4 \leq \lg (K_{338} / K^{\circ}) \leq +4.$$

Таким образом, для большинства реакций растворения, протекающих в поверхностных водах, максимальное изменение константы равновесия может составлять от 0,4 до 2,5 от соответствующего значения K° :

$$0,4K^{\circ} \leq K_{338} \leq 2,5K^{\circ}.$$

Такие изменения константы равновесия представляются значительными, поэтому при оценке растворимости твердых веществ в природных условиях необходимо учитывать влияние температуры на процесс растворения.

Влияние давления на значение константы равновесия можно оценить по уравнению:

$$\lg K_1 / K^{\circ} = \Delta V (P - 1 / 2.3RT^{\circ}), \quad (6)$$

где K_1 и K° – константы равновесия при общем давлении P и 1 атм соответственно; ΔV – изменение молярного объема в процессе реакции, $\text{см}^3/\text{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, $\text{см}^3 \cdot \text{атм} / (\text{град} \cdot \text{моль})$; T° – значение температуры при стандартных условиях (298 К).

Для большинства процессов растворения твердых соединений в природных условиях изменение молярного объема не превышает $40 \text{ см}^3/\text{моль}$. Поэтому при увеличении давления до 100 атм логарифм отношения констант равновесия будет равен примерно:

$$\lg (K_1 / K^{\circ}) \approx 0,07. \quad (7)$$

В этом случае значение константы равновесия будет отличаться от значения константы равновесия при стандартных условиях примерно на 17%. Следовательно, влияние давления на процесс растворения твердых веществ в природных водах целесообразно учитывать для подземных вод и глубинных вод океанов и морей лишь тогда, когда давление в системе вода – порода значительно превышает атмосферное.

Важными характеристиками природных вод и твердых веществ при рассмотрении процессов растворения являются часто используемые в зарубежной литературе показатели агрессивности и неустойчивости.

Показатель агрессивности природных вод характеризует способность данной воды перевести твердое вещество в раствор. Численное значение показателя агрессивности по отношению к данному веществу определяется величиной логарифма отношения константы равновесия к частному от деления произведения активности ионов (продуктов), образующихся в процессе растворения и содержащихся в данной воде, на произведение активности реагентов, содержащихся в растворяемом веществе:

$$A = \lg (K / (PA)_{\text{прод}} / (PA)_{\text{реак}}), \quad (8)$$

где A – показатель агрессивности воды; K – константа равновесия процесса растворения данного вещества; PA – произведение активностей продуктов реакции, содержащихся в данной воде, и реагентов, содержащихся в растворяемом веществе, соответственно.

Показатель агрессивности воды часто используют для сравнения растворяющей способности природных вод. Чем больше A , тем в большей степени система неравновесна и тем более интенсивно протекает процесс растворения данного вещества.

Показатель неустойчивости характеризует степень удаленности системы от состояния равновесия. Этот показатель удобно использовать при сравнении устойчивости различных твердых веществ по отношению к одной и той же природной воде. Чем больше значение показателя неустойчивости, тем данное вещество менее устойчиво. Показатель неустойчивости по численному значению равен показателю агрессивности, взятому с обратным знаком:

$$I = -A. \quad (9)$$

Эта величина может быть рассчитана по уравнению:

$$I = \lg ((PA)_{\text{прод}} / (PA)_{\text{реак}}) / K. \quad (10)$$

В случае, который достаточно часто встречается в природных условиях, когда растворяется чистое твердое вещество, активность которого может быть принята равной единице, а в водном растворе содержатся только ионы и молекулы H_2O , описание процесса упрощается. Уравнение процесса растворения в этом случае можно представить уравнением



Константа равновесия в этом случае равна произведению активностей образующихся ионов в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам:

$$K_{\text{равн}} = \alpha_A^a \alpha_B^b \quad (12)$$

Для определения направления процессов растворения или осаждения в этом случае удобно использовать показатель степени неравновесности:

$$\Theta = (\text{ПА})_{\text{прод}} / K_{\text{равн}}, \quad (13)$$

где Θ – степень неравновесности; $(\text{ПА})_{\text{прод}}$ – произведение активностей ионов в растворе; $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия процесса растворения.

Степень неравновесности характеризует ненасыщенность ($\Theta < 1$, идет процесс растворения) или пересыщенность ($\Theta > 1$, идет процесс осаждения) раствора. В случае, если степень неравновесности равна единице, в системе наблюдается равновесие между твердой и жидкой фазами.

Константы равновесия процессов растворения, как уже отмечалось выше (4), являются величинами, определяемыми термодинамическими параметрами системы. Они связаны соответствующими зависимостями с активностью продуктов процесса растворения (3) и (12), поэтому могут быть использованы для определения концентрации соответствующих примесей лишь в случае бесконечно разбавленных растворов, когда коэффициенты активности всех компонентов равны единице. Для оценки концентрации примесей в растворе часто используют понятие произведения растворимости (ПР), которое для процесса, представленного уравнением (11), будет иметь вид:

$$\text{ПР} = [A^{+b}]^a [B^{-a}]^b, \quad (14)$$

где $[A^{+b}]^a$ и $[B^{-a}]^b$ – концентрации ионов в растворе (моль/л) в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту реакции (11).

Произведение растворимости и константа равновесия процесса растворения связаны между собой. Так, для реакции (11) эту связь можно представить уравнением:

$$\text{ПР} = K_{\text{равн}} / (\gamma_A^a \gamma_B^b), \quad (15)$$

где γ_A^a и γ_B^b – коэффициенты активности соответствующих ионов в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту реакции (11).

Значения коэффициентов активности ионов можно рассчитать по уравнениям Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = - A z_i^2 I^{1/2}, \quad \text{если } I < 0,01, \quad (16)$$

или по уравнению:

$$\lg \gamma_i = - A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B \alpha I^{1/2}), \quad \text{если } 0,01 < I < 0,1, \quad (17)$$

где A и B – константы, зависящие от температуры и давления; α – константа, характеризующая радиус гидратированного иона (зависит от природы иона); I – ионная сила раствора, которая равна:

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n (C_i z_i^2), \quad (18)$$

где C_i – концентрации ионов, присутствующих в растворе; Z_i – заряды соответствующих ионов. Значения коэффициентов A , B и α приводятся в справочной литературе.

Жесткость природных вод

Одной из важных характеристик природных вод, во многом определяющих возможности их использования человеком, является жесткость воды.

Жесткостью воды называется свойство воды, обусловленное содержанием в ней ионов кальция и магния. Единицей жесткости воды в нашей стране является моль (жесткости) на кубический метр – моль/м³ (обычно дополнение «жесткости» после слова «моль» опускается). Числовое значение жесткости, выраженное в моль/м³, равно числовому значению жесткости, выраженному в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-экв./л); 1 мг – экв./л соответствует содержанию в воде 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+} . Величину жесткости можно определить по уравнению:

$$\begin{aligned} \text{Ж}^\circ &= [\text{Ca}^{2+}] / (M_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{Ca}^{2+}}) + [\text{Mg}^{2+}] / (M_{\text{Mg}^{2+}} f_{\text{Mg}^{2+}}); \\ \text{Ж}^\circ &= [\text{Ca}^{2+}] / 20,04 + [\text{Mg}^{2+}] / 12,16, \end{aligned} \quad (19)$$

где Ж° – жесткость воды, моль/л; $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ – концентрации ионов кальция и магния, мг/л; $f_{\text{Ca}^{2+}}$ и $f_{\text{Mg}^{2+}}$ – факторы эквивалентности ионов кальция и магния ($f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Mg}^{2+}} = 1/2$); $M_{\text{Ca}^{2+}}$ и $M_{\text{Mg}^{2+}}$ – молярные массы ионов кальция и магния ($M_{\text{Ca}^{2+}} = 10,08$ г/моль и $M_{\text{Mg}^{2+}} = 24,32$ г/моль).

Определяемую по уравнению (19) жесткость принято называть общей жесткостью воды, поскольку в воде различают карбонатную, некарбонатную, устранимую и неустраиваемую жесткость воды

Под карбонатной жесткостью понимается количество ионов кальция и магния, связанных с карбонат – и гидрокарбонат-ионами. Поэтому численное значение карбонатной жесткости равно сумме концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов, выраженных в мг-экв./л. Если эта величина оказывается больше значения общей жесткости, т. е. карбонат- и гидрокарбонат-ионы связаны с другими катионами, то значение карбонатной жесткости принимается равным значению общей жесткости воды.

Некарбонатная жесткость воды определяется как разность значений общей и карбонатной жесткости.

Устраняемая жесткость воды представляет собой часть карбонатной жесткости, которая удаляется при кипячении воды. Устраняемую жесткость определяют экспериментально.

Неустраняемая жесткость воды определяется как разность значений общей и устраняемой жесткости.

По величине общей жесткости природные воды принято делить на ряд групп (табл. 15).

Таблица 15

Классификация природных вод по величине жесткости

Жесткость, моль/м ³	Группа воды
< 1,5	Очень мягкая
1,5-3,0	Мягкая
3,0-6,0	Средней жесткости
6,0-9,0	Жесткая
> 9,0	Очень жесткая

Среди природных вод наиболее мягкими являются дождевые воды, жесткость которых составляет примерно 70-100 ммоль/м³. Жесткость подземных вод меняется в широких пределах – от 0,7 моль/м³ (грунтовые воды Карелии) до 18-20 моль/м³ (грунтовые воды Донбасса) и зависит от состава контактирующих с ними горных пород. В речных водах жесткость помимо состава горных пород, контактирующих с питающими данную реку водами, зависит от климатических факторов и испытывает сезонные колебания. Наименьшее значение жесткости речной воды наблюдается в период паводка.

За рубежом для выражения значений жесткости воды используются различные единицы измерения. Так, например, немецкий градус жесткости соответствует содержанию в воде 10 мг СаО/л. Один французский градус жесткости соответствует содержанию в воде 10 мг СаСО₃/л. Один американский градус жесткости соответствует содержанию в воде 1 мг СаСО₃/л. Между этими единицами измерения жесткости можно записать соотношения:

1 моль/м³ = 2,804 немецких градусов жесткости;

1 моль/м³ = 5,005 французских градусов жесткости;

1 моль/м³ = 50,050 американских градусов жесткости.

2.6. Лабораторно-практические занятия

Задание 6. На сколько миллиграммов в каждом литре воды уменьшится равновесное содержание кислорода в верхнем слое воды природного водоема при увеличении температуры приземного воздуха с 5 до 25°C, если его парциальное давление не изменилось, концентрация кислорода соответствует средним для приземного слоя значениям, давление воздуха соответствует стандартным значениям? Парциальным давлением паров воды можно пренебречь.

Решение. Равновесное содержание растворенного кислорода в верхнем слое природного водоема $C_{O_2(p-p)}$, в соответствии с законом Генри (1), зависит от парциального давления кислорода P_{O_2} и значения константы Генри, изменяющейся в зависимости от температуры:

$$C_{O_2(p-p)} = K_H(O_2) P_{O_2}.$$

Поскольку по условию задачи парциальное давление кислорода не изменялось, различие равновесных значений концентраций кислорода при температуре 5 и 25°C связано лишь с изменением константы Генри. Поэтому можно записать:

$$\Delta C_{O_2(p-p)} = C'_{O_2(p-p)} - C''_{O_2(p-p)} = (K'_H(O_2) - K_H(O_2)) P_{O_2},$$

где $C'_{O_2(p-p)}$, $C''_{O_2(p-p)}$, $(K'_H(O_2))$, $K_H(O_2)$ равновесные значения концентрации кислорода в воде и значения константы Генри процесса растворения кислорода в воде при 5 и 25°C соответственно.

Значения константы Генри при различных температурах приводятся в справочной литературе.

$$\begin{aligned} K'_H(O_2) &= 0,00191 \text{ моль/л} \cdot \text{атм} \text{ при } 5^\circ\text{C}, \\ K_H(O_2) &= 0,00130 \text{ моль/л} \cdot \text{атм} \text{ при } 25^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Парциальное давление кислорода можно определить, зная общее давление воздуха $P_{\text{общ}}$ и объемную долю кислорода в приземном слое воздуха α_{O_2} (поскольку по условию задачи парциальным давлением паров воды в воздухе можно пренебречь, объемную долю кислорода можно принять равной объемной доле кислорода для сухого воздуха в приземном слое атмосферы):

$$P_{O_2} = P_{\text{общ}} \alpha_{O_2} = 1 \text{ атм} \cdot 0,2095 = 0,2095 \text{ (атм)}.$$

Равновесное содержание кислорода в растворе равно:

$$\Delta C'_{O_2(p-p)} = (0,00191 - 0,00130) \cdot 0,2095 = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Для перевода концентрации в мг/л необходимо умножить полученное значение на величину молярной массы кислорода ($32 \cdot 10^3$ мг/моль):

$$\Delta C_{O_2} = \Delta C'_{O_2} M_{O_2} = 1,28 \cdot 10^{-4} \cdot 32 \cdot 10^3 = 4,1 \text{ (мг/л)}.$$

Ответ: содержание кислорода в каждом литре воды уменьшится на 4,1 мг.

Задание 7. Какая природная вода (из двух) более агрессивна по отношению к гипсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), если активность катионов кальция и анионов SO_4^{2-} — для первой и второй воды составляет:

$$\alpha_1(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-3} \text{ моль/л; } \alpha_2(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-2,8} \text{ моль/л;}$$

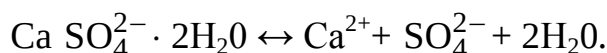
$$\alpha_1(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-1,5} \text{ моль/л; } \alpha_2(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2} \text{ моль/л?}$$

Активность гипса в твердой фазе принять равной единице. Температура и давление соответствуют стандартным значениям.

Решение. Агрессивность природных вод по отношению к одному и тому же веществу тем выше, чем больше численное значение показателя агрессивности, который в соответствии с (8) может быть определен по уравнению:

$$A = \lg (K / (\text{ПА})_{\text{прод}} / (\text{ПА})_{\text{реак}}).$$

Процесс растворения гипса протекает по уравнению:



По условию задачи необходимо сравнить агрессивность двух различных по составу вод по отношению к одному и тому же соединению, активность которого равна единице, $(\text{ПА})_{\text{реак}} = 1$. Поэтому можно упростить выражение для показателя агрессивности:

$$Ai = \lg [K / (\text{ПА})_i \text{ прод}].$$

Поскольку значение константы равновесия процесса растворения гипса при заданных условиях — величина постоянная, показатель агрессивности будет тем больше, чем меньше произведение активностей реагентов в воде. Поэтому для решения задачи необходимо сравнить произведения активностей в различных природных водах:

для первой воды:

$$(\text{ПА})_1 = \alpha_1(\text{Ca}^{2+}) \alpha_1(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-3} \cdot 10^{-1,5} = 10^{-4,5} \text{ (моль/л)}^2;$$

для второй воды:

$$(\text{ПА})_2 = \alpha_2(\text{Ca}^{2+}) \alpha_2(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2,8} \cdot 10^{-2} = 10^{-4,8} \text{ (моль/л)}^2.$$

Поскольку $(\text{ПА})_2 < (\text{ПА})_1$, т. е. $(10^{-4,8} < 10^{-4,5})$, вторая природная вода более агрессивна по отношению к гипсу.

Ответ: вторая вода более агрессивна по отношению к гипсу

3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

Представления о геохимических барьерах являются одним из основополагающих принципов изучения миграции и концентрации химических элементов в ландшафтах, раскрывающим особенности их геохимической структуры.

Геохимические барьеры – это такие участки зоны гипергенеза, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация [23]. Геохимические барьеры широко распространены в природе, на них нередко образуются аномальные концентрации элементов, что важно учитывать при поисках руд и проведении мероприятий по охране окружающей среды от загрязнения.

А.И. Перельман выделяет три основных типа природных барьеров: механические, физико-химические и биогеохимические. Концентрация элементов на физико-химических барьерах зависит от класса барьера, т.е. причины, приводящей к концентрации, и от состава вод, поступающих к барьеру. На сочетании этих двух факторов построена систематика типов концентраций элементов (табл. 16). Каждый тип концентрации обозначается индексом, включающим символ барьера и класс вод, к нему поступающих (А5, Е4, и т.д.). Наиболее полно особенности концентрации химических элементов основных классов и видов геохимических барьеров описаны в работах [18, 23], а их значение при изучении загрязнения природных ландшафтов раскрыто М. А. Глазовской [31].

Морфологически геохимические барьеры делятся на две группы (радиальные; и латеральные), характеризующие различные направления миграционных потоков и типов взаимодействия в ландшафтах. Особый случай представляют собой двусторонние барьеры, формирующиеся при движении вод различного химического состава к барьеру с разных сторон. В результате на этих барьерах осаждаются разнородные ассоциации химических элементов. Ниже в качестве примера рассмотрим радиальные геохимические барьеры в почвенных горизонтах.

Тема 1. РАДИАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Самым первым этапом эколого-геохимического анализа территории является изучение геохимической дифференциации вертикального профиля различных элементарных ландшафтов (ЭЛГС). По Б.Б.Полынову, элементарные ландшафты представляют собой результат взаимодействия отдельных блоков или компонентов – атмосферы, коры выветривания, почв, поверхностных и подземных вод, растений. Это территории, в пределах которых химический состав и напряженность миграционных потоков вещества между компонентами ландшафтов обладает сходством в той степени, в какой это обеспечивает единообразие структуры и функционирования системы в целом [31].

Таблица 16

Типы концентрации на геохимических барьерах [23]

Геохимический барьер	Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия вод, поступающих к барьеру											
	кислородные				глеевые				сероводородные			
	pH<3. 5	3.5 -	6.5 -	>8. 5	<3. 5	3.5 -	6.5 -	>8. 5	<3. 5	3.5- 6.5	6.5- 8.5	>8. 5
Кислородные (A)	A1	A2	A3	-	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	Q12
Сероводородные (B)	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	-	-	-	-
Глеевые (C)	C1	C2	C3	C4	-	-	-	-	C9	C10	C11	C12
Щелочной (D)	D1	D2	D3	-	D5	D6	D7	-	D9	D10	D11	-
Кислый (E)	-	-	E3	E4	-	-	E7	E8	-	-	E11	E12
Испарительный (F)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
Сорбционный (G)	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12

Обычно элементарные ландшафты рассматриваются как достаточно сложные системы, состоящие из радиально взаимодействующих подсистем типа порода-почва, почва-растения, почва-воды, атмосфера-растения-почва и др. При этом радиальная структура ЭЛГС характеризуется рядом ландшафтно-геохимических коэффициентов. Некоторые из них, отражающие взаимодействие химических элементов в системах породы – почвы - воды (коэффициенты водной миграции) рассмотрены в теме 2.

Для характеристики почвенно-геохимических процессов перераспределения вещества в системе почва-порода используются **элювиально-аккумулятивные коэффициенты $K_{эа}$** , предложенные еще П.С.Коссовичем. Различные их модификации затем нашли широкое применение в почвоведении и геохимии ландшафта. Эти коэффициенты показывают накопление или вынос элементов в генетических горизонтах почв относительно почвообразующих пород. Следует учитывать, что они применимы только для автономных одночленных почв, где отсутствует поступление веществ из соседних ландшафтов. В гетерономных ландшафтах интерпретация этих коэффициентов должна проводиться с учетом бокового привноса вещества, так как дифференциация связана не с элювиальным, а главным образом аккумулятивным процессом. Поэтому вместо термина элювиально-аккумулятивный коэффициент лучше использовать более общий термин – **коэффициент радиальной дифференциации R** , представляющий собой отношение содержания (валового или подвижного) химического элемента в том или ином генетическом горизонте почвы к его содержанию в почвообразующей породе. Каждый горизонт профиля обычно характеризуется определенным рядом радиальной дифференциации. Эти ряды в первом приближении отражают радиальную почвенно-геохимическую структуру ЭЛГС.

Радиальная почвенно-геохимическая дифференциация зависит от строения почвенного профиля, гранулометрического и минералогического состава почв, распределения органического вещества, карбонатов, солей, окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий присутствия геохимических барьеров.

Одна из важнейших причин дифференциации веществ в почвенном профиле – **радиальные геохимические барьеры**. Они формируются между геохимически контрастными генетическими горизонтами, например, бескарбонатными и карбонатными (щелочной барьер), совмещены с целыми горизонтами (1 – биогеохимический барьер, F1 – испарительный барьер и т.п.) или с их частями (табл.16). Миграционные потоки в вертикальном профиле ландшафта могут быть направлены не только сверху вниз, но и снизу вверх, то есть, радиальные барьеры отражают вертикальную геохимическую контрастность и дифференцированность как элювиальных, так и супераквальных ландшафтов. Концентрация химических элементов на барьерах может во много раз превышать их средние содержания в соседних горизонтах или вмещающем их горизонте.

В качестве критериев степени контрастности радиальной дифференциации могут служить значения варьирования, приблизительно кратные средним квадратичным отклонениям распределения коэффициентов радиальной

дифференциации относительно среднего содержания элементов в почвообразующих породах C_i :

очень слабая – $(C_i \pm \sigma)$,

слабая – $(C_i \pm \sigma - C_i \pm 2\sigma)$,

средняя – $(C_i \pm 2\sigma < C_i \pm 3\sigma)$,

сильная – $(C_i > 3\sigma)$.

Сильно отличается контрастность распределения валовых и подвижных форм химических элементов. Валовые формы дифференцированы, как правило, менее сильно, чем подвижные, извлекаемые из почв различными растворителями. Так, например, И.П. Гаврилова [6] показывает, что валовые содержания микроэлементов в автономных типичных черноземах на лессовидных карбонатных суглинках распределены в целом монотонно (кроме, марганца и циркония). В целом это соответствует существующим представлениям о слабой дифференциации различных подтипов полноразвитых черноземов на суглинистых почвообразующих породах. В то же время дифференциация подвижных форм элементов более контрастна, особенно легкорастворимых и органо-минеральных, что указывает на их активную миграцию в почвах. Сорбированные формы по характеру дифференциации приближаются к валовым формам, свидетельствуя о важной роли гидроксидов железа и марганца, а также глинистых минералов в фиксации и аккумуляции химических элементов.

1.2. Лабораторно-практические занятия

Практические занятия по изучению радиальной геохимической структуры предусматривают: анализ системы химических и физико-химических показателей для двух типов почв; выявление радиальных геохимических барьеров в вертикальных профилях этих почв; графическое изображение выявленных геохимических барьеров на схематических профилях почв с индексацией согласно систематике А.И. Перельмана; расчет коэффициента радиальной дифференциации; построение геохимических диаграмм, отражающих распределение элементов в вертикальном профиле почв и степень контрастности геохимических барьеров у разных элементов.

Исходные материалы. Рисунки почвенных профилей с графическим изображением аналитических характеристик основных свойств почв; таблица-матрица геохимических барьеров по А.И.Перельману (табл.16); аналитические данные по содержанию в почвах нескольких элементов.

При проведении практических занятий по теме используется имеющаяся на кафедре подборка рисунков разных типов почв, подготовленная для курса

«Геохимия окружающей среды» и «Почвоведение». Для выполнения студентами индивидуальных заданий выбираются почвы с дифференцированным по физико-химическим условиям профилем, где хорошо выражены геохимические барьеры.

Задание 1. Анализ физико-химических характеристик основных свойств почв. Используя сведения, полученные в курсах "Почвоведение" и "Геохимия окружающей среды", студенты должны проанализировать характер дифференциации генетических профилей почв по их разным свойствам (реакции среды, гумусности, величине емкости поглощения, распределения илистой фракции, полуторных окислов, карбонатов кальция), обращая особое внимание на резкие смены условий миграции элементов и изменение величин содержания веществ, в разных генетических горизонтах. Примером иллюстративных материалов, предоставляемых студентам, является профиль серой лесной почвы (рис.4). Почвы этого типа характеризуются контрастностью физико-химических условий. При радиальной миграции веществ почти каждый горизонт их генетического профиля играет роль геохимического барьера. Так, гумусовый горизонт с фульватно-гуматным составом органического вещества играет роль биогеохимического барьера, иллювиальный метаморфический горизонт с интенсивно протекающими в его пределах процессами глинообразования и лессиважа (характерного, к примеру, для подзолистых почв) является активным сорбционным барьером (G), горизонт BC_{ca} с резко меняющейся реакцией среды, наличием дисперсных карбонатов – четко выраженным щелочным барьером (D2).

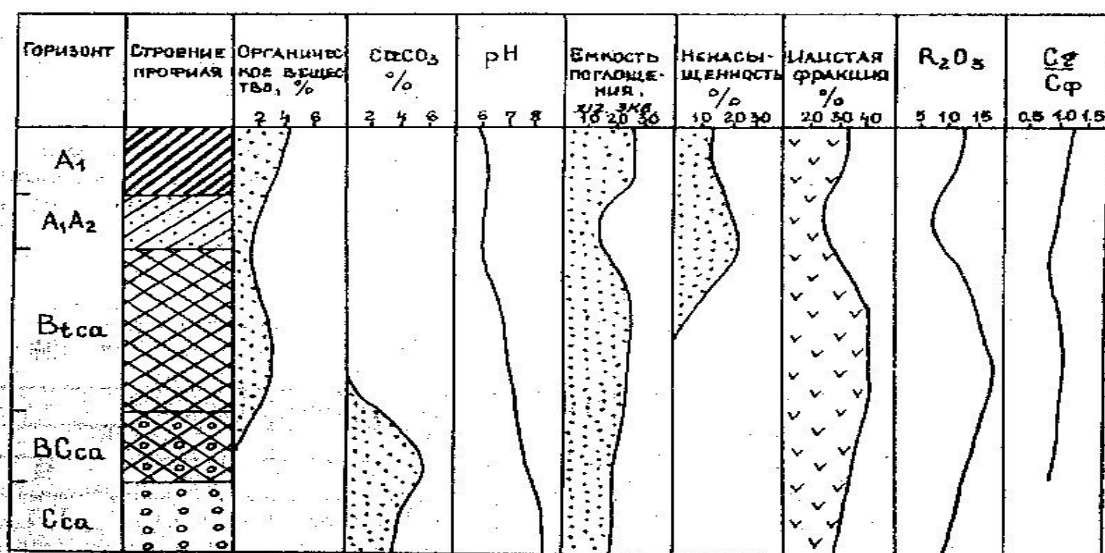


Рис.4. Физико-химические свойства серой лесной почвы по [13]

Задание 2. Нанести на схематический почвенный профиль границы геохимических барьеров и их индексы. Самостоятельная работа по выявлению в почвах геохимических барьеров требует изучения их классификаций, предложенной А.И.Перельманом, принципов их индексации. Работа с матрицей геохимических барьеров позволяет увидеть совокупность и значение факторов, оказывающих влияние на интенсивность миграции элементов в ландшафтах. Выявленные классы и виды радиальных геохимических барьеров наносятся в виде условных фигурных линий и индексов на схематические рисунки профилей почв. На рис. 4 приведен пример выполнения студентами задания № 2 для серой лесной почвы.

Задание 3. Рассчитать коэффициенты радиальной дифференциации R . Для того чтобы выявление геохимических барьеров в почвах не было умозрительным, его следует дополнить расчетом коэффициентов радиальной дифференциации в одной из почв, что дает возможность наглядно убедиться в той роли, которую играют геохимические барьеры в концентрации в вертикальном профиле почв. Коэффициент радиальной дифференциации выявляет изменение содержания элементов в отдельных горизонтах почв по сравнению с почвообразующей породой, отражая характер перераспределения элементов в

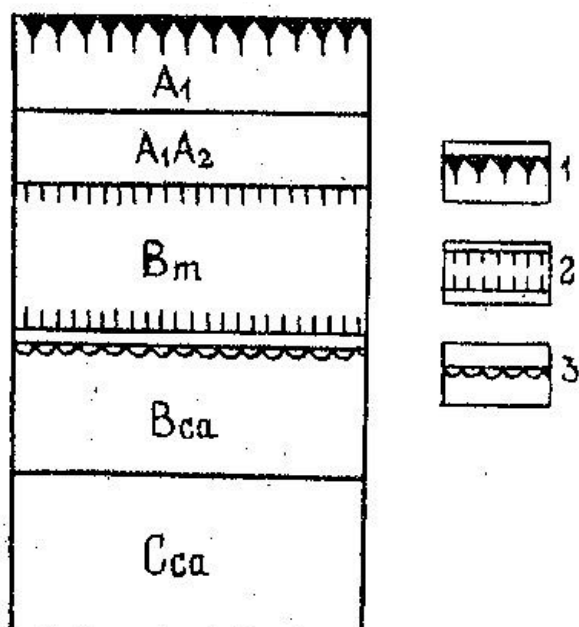


Рис.5. Геохимические барьеры в серой лесной почве:

1 – биогеохимический; 2 – сорбционный (G2);
3 – щелочной (D2)

профиле почв, происходящего за счет процессов почвообразования. Как показано выше, при его расчете содержание элементов в каждом генетическом горизонте относится к их содержанию в почвообразующей породе.

Для расчета коэффициента студентам предоставляются таблицы аналитических данных с содержаниями трех микроэлементов в каждой почве. Ниже приведен пример расчета для серой лесной почвы Тульских засек (табл.17).

Содержание элементов ($C_i, n \cdot 10^{-3}\%$) и коэффициенты радиальной дифференциации (R) в светло-серой лесной почве [25]

Горизонты	Элементы и параметры					
	Cu		Mn		Co	
	Ci	R	Ci	R	Ci	R
A1	1.4	0.9	631.0	7.6	2.1	1.7
A1A2	1.0	0.6	257.0	3.1	1.2	1.2
A2B	1.4	0.9	204.0	2.4	1.7	1.6
B1	2.8	1.7	104.0	1.2	1.9	1.4
BC	1.8	1.1	135.0	1.6	1.5	1.2
C _{ca}	1.6	1.0	83.0	1.0	1.2	1.0

Задание 4. Построение геохимических диаграмм. Величины R в геохимии ландшафта принято изображать в виде диаграмм, которые наглядно передают контрастность перераспределения элементов в профиле почв. Геохимические диаграммы строятся в виде прямоугольников, размеры которых соответствуют масштабу, выбранному для изображения R-1, т.е. величине коэффициента в горизонте С. Для удобства построения за 1 чаще всего берется квадрат размером 1х1 см, значения R откладываются по обе стороны центральной оси, соответствуя по высоте мощности почвенных горизонтов. Величина коэффициента проставляется в середине прямоугольника (рис. 6).

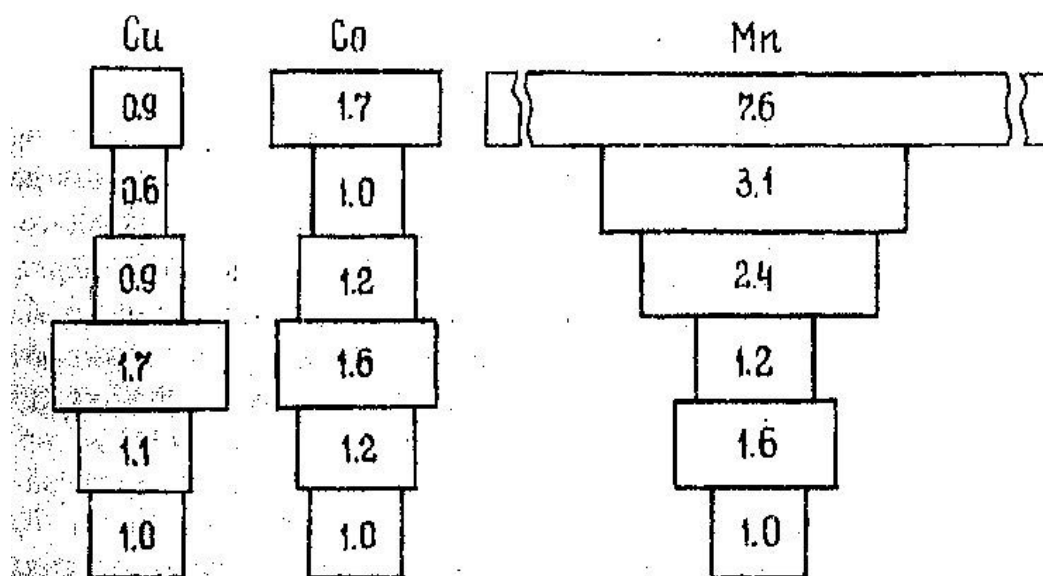


Рис.6. Коэффициенты радиальной дифференциации элементов в серой лесной почве

Задание 5. Сопоставление диаграмм R с распределением в почвах геохимических барьеров, краткая аннотация выявленных закономерностей. Геохимические диаграммы следует совмещать с колонкой схематического профиля почв с нанесенными на ней геохимическими барьерами.

Это дает возможность выявить: 1) классы и виды барьеров, наиболее значимые в данных почвах для миграции элементов; 2) степень контрастности аккумуляции элементов на барьерах; 3) ассоциации элементов, однотипных по особенностям миграции и концентрации. Заключение должно содержать ответы на эти вопросы. В приведенном примере видно, что все три класса геохимических барьеров оказывают большое влияние на перераспределение элементов в серой лесной почве. Так, биогеохимический барьер имеет существенное значение для концентрации марганца, в меньшей степени – кобальта и меди. Сорбционный барьер влияет на распределение меди и кобальта ($R = 1,6-1,7$), а на щелочном барьере происходит в основном аккумуляция марганца ($R = 1,6$).

Исходя из практики, градации контрастности барьеров можно рекомендовать следующие:

слабоконтрастные барьеры	$R = 1,3-1,5$,
контрастные	$R = 1,5-3,0$,
сильноконтрастные	$R > 3$.

Тема 2. Латеральная геохимическая миграция

Для установления основных особенностей латеральной геохимической структуры территории базовыми являются локальные каскадные системы. Исследования на этом уровне позволяют получить информацию о радиальной почвенно-геохимической контрастности элементарных ландшафтов, латеральной миграции или дифференциации вещества, вскрыть систему геохимических барьеров с концентрацией элементов или, напротив, их зон выщелачивания, установить основные типы и виды геохимических аномалий.

В зависимости от сложности пространственной структуры, в первую очередь литогенного субстрата, почвенно-геохимические катены делятся на монолитные и гетеролитные [35]. Монолитные катены, располагающиеся обычно в каскадных системах водосборных бассейнов 1-2 порядков, где геохимия супераквальных ландшафтов практически полностью определяется миграцией веществ из автономных ландшафтов, называются автохтонными или геохимически подчиненными катенами. В каскадных системах более, высоких порядков все катены, как правило, гетеролитны, в них поступает вещество из дру-

гих ландшафтов и они называются геохимически слабо подчиненными или аллохтонными катенами [9].

В пределах этих видов катен геохимические исследования направлены на решение различных задач. Монолитные катены являются удобными в методическом отношении объектами для изучения латеральной миграции элементов в каскадных ЛГС, которые характеризуются с помощью *коэффициента местной миграции* (K_m). K_m - представляет собой отношение содержания элемента в почвах подчиненных ландшафтов к его содержанию в почвах и коре выветривания автономных ландшафтов. Только в монолитных катенах возможен расчет K_m без поправки на литогеохимическую неоднородность. Поэтому современную миграцию и концентрацию элементов в ландшафтах целесообразно изучать в районах с относительно простым геологическим строением и отсутствием геохимических реликтов прошлых геологических эпох, т.е. либо в пределах денудационных равнин, лишенных древней коры выветривания ("откопанные" пенеплены), либо в районах развития достаточно мощных рыхлых покровных отложений однородного состава.

В ландшафтах пластовых и аккумулятивных равнин процессы миграции химических элементов осложнены региональным грунтовым стоком воднорастворимых солей в системе и многочисленными геохимическими реликтами – континентальными или морскими отложениями разных эпох, испытавших неоднократные эпигенетические изменения в процессе развития природной среды в мезозое и кайнозое. Таким образом, на гетеролитном субстрате миграция элементов маскируется геохимической спецификой почвообразующих пород и поэтому анализ K_m с позиций только латерального переноса методически не оправдан. В этом случае такие показатели следует называть *коэффициентами латеральной дифференциации или контрастности L*.

Подобно тому, как радиальная геохимическая структура отражает характер взаимодействия и соотношения между компонентами и блоками ЭЛГС, латеральная структура характеризует отношения в геохимически сопряженных каскадных системах различных уровней (катенах, водосборных бассейнах и др.). Латеральная структура определяется типом автономных ЭЛГС, соотношением радиальной и латеральной миграции веществ, формами миграции элементов и присутствием латеральных геохимических барьеров на пути движения веществ.

Латеральные геохимические барьеры формируются в пределах катен на границах геохимически контрастных ЭЛГС при миграции веществ в субгоризонтальном (латеральном) направлении, т.е. в системах типа "автономный ландшафт – подчиненный ландшафт", в каскадных системах речных бассейнов и т.п.

Существует несколько подходов геохимической классификации катен. В зависимости от путей и форм миграции веществ в ландшафтах, М.А.Глазовская [9] выделяет 12 типов геохимических сопряжений, в названиях которых отражены основные миграционные процессы.

Сопряжения с преобладанием химического стока; 1 – водно-поверхностно-почвенный, 2 – водно-грунтовый, 3 – водно-поверхностно-почвенный потускулярный, 4 – водный поверхностно-почвенно-грунтовый, 5 – водный почвенно-грунтовый.

Сопряжения с преобладанием механического стока: 6 – водный почвенно-солифлюкционный, 7 – водно-почвенный эрозионный, 8 – гравитационно-осыпной, 9 – дефлюкционный.

Сопряжения в аквальных ландшафтах: 10 – водно-поверхностно-циркуляционный, 11 – водно-поверхностный физико-химический, 12 – водно-поверхностный механический.

Эта систематика катен носит факторный характер и основывается преимущественно на соотношении характера рельефа с литологией и особенностями поверхностного и грунтового стока.

В дальнейшем М.А. Глазовская [13] соотнесла эти типы с почвенно-геохимическими полями, пространственно связанными с зонами увлажнения континентов. При характеристике каждого поля учитываются как факторальные типы почвенно-геохимических сопряжений, так и свойственные им типоморфные элементы и формы их аккумуляции, что отражается в названии катен (ферри-ферро-гумусовые катены, латеритные, ферралитно-монтмориллонитовые, аридно-солончаковые и др.).

Развитием этого подхода является разработка факторно-генетической типизации катен, базирующейся на оценке геохимических условий миграции и аккумуляции химических элементов в их пределах. Прежде всего качественно учитываются такие явления, как геохимические барьеры и формы миграционных процессов, определяющие в совокупности степень геохимической дифференциации катен (табл.18). Исходя из этого, можно дать формулу структуры катенарной ландшафтно-геохимической дифференциации:

$$R(a_n t_n g_n) L_n,$$

где R – радиальная дифференциация в данной катене: а – автономная ЭЛГС, t – транзитная (трансэлювиальная, элювиально-аккумулятивная), g – гетерономная (супераквальная) ЛГС; L – латеральная дифференциация катены; n – балл степени дифференциации (от 1 до 4), определяемый по наличию геохимических барьеров и факторам дифференциации (табл.18).

Критерии дифференциации ландшафтно-геохимических катен [7]

Степень дифференциации	Виды дифференциации	Балл
Слабая	<i>Биогенная*</i>	1
Средняя	<i>Щелочно-кислотная</i> Текстура Испарительная Биогенная	2
Сильная	<i>Окислительно-восстановительная (кислородно-глеевая)</i> <i>Щелочно-кислотная</i> Текстурная Испарительная Биогенная	3
Очень сильная	<i>Окислительно-восстановительная (кислородно-глеевая)</i> <i>Щелочно-кислотная</i> Текстурная Испарительная Биогенная	4

* Курсивом выделены облигатные критерии дифференциации, остальные - факультативные критерии, их присутствие или отсутствие не является решающим при определении степени дифференциации.

Типизация катен возможна и на основе конкретно-аналитических данных о реальной сопряженности автономных и подчиненных ландшафтов в катене. На первое место в подобной систематике выдвигается совершенство связи химических составов почв и пород в пределах катены, что возможно при отсутствии дифференцирующей роли климата и априорном учете влияния рельефа и почвообразующих пород на ландшафтно-геохимическую контрастность. Другими словами, речь идет о соотношении латерально-миграционной и литогеохимической катенарной дифференциации.

Намечаются три основных типа литогеохимической дифференциации катен: 1 – монолитные катены – по определению характеризуются одинаковым (монотонным) химическим составом почвообразующих пород; 2 – гетеролитные катены с разными породами в автономных и подчиненных ландшафтах. По характеру изменчивости химизма этих пород они подразделяются на два типа: а) с концентрацией элементов в породах подчиненных позиций и, наоборот, б) с обеднением пород вниз по катене от автономных ландшафтов к подчиненным.

Подобно этому существует три главных типа латерально-миграционной дифференциации катен: а) аккумулятивный – с концентрацией элементов в почвах подчиненных ландшафтов; б) монотонный – без существенных геохимических различий; в) транзитный – с обеднением гетерономных почв относительно автономных.

Сочетание этих видов дифференциации позволяет получить девять видов латеральной геохимической сопряженности почв и почвообразующих пород в катенах (табл.19). Это характеризует геохимическую топо- и литосенсорность почв, т.е. их способность изменять свой химический состав в пространстве в связи с изменением рельефа и химизма почвообразующих пород.

Таблица 19

Латеральная сопряженность катен [6]

Литогеохимическая дифференциация катен (l)	Латерально-миграционная дифференциация катен (h)		
	Аккумулятивная	Монотонная	Транзитная
Концентрация в породах подчиненных ландшафтов	1 	4 	7
Равномерное распределение	2 	5 	8
Обеднение пород в подчиненных ландшафтах	3 	6 	9

Примечание. Дифференциация приводится вниз по катене слева направо от автономных ландшафтов к подчиненным; а – конвергентный подвид, б – дивергентный (см. текст), h – пунктир; l – сплошная линия.

Три вида отражают сопряженные изменения химического состава почв и пород в катене (виды 1, 5, 9). Все остальные виды в зависимости от начального соотношения уровней содержания химических элементов в почвах и породах автономных ландшафтов делятся на два подвиды: конвергентный, когда латеральная миграция в катене нивелирует литогеохимическую неоднородность, и дивергентный – рассматриваемые типы дифференциации разнонаправлены относительно друг друга.

Название каждого вида состоит из двух слов: первое отражает латерально-миграционный тип дифференциации, второе указывает на характер лито-

геохимической дифференциации. Например, аккумулятивно-равномерный – накопление элементов в почвах при одинаковом их содержании в породах катены, монотонно-элювиальный – равномерное распределение в почвах при обеднении пород подчиненных ландшафтов.

Перечислим, полученные виды латеральной сопряженности катен, соответствующие таблице 19.

- 1- аккумулятивно-сопряженный,
- 2- аккумулятивно-равномерный (а, б),
- 3- аккумулятивно-элювиальный (а, б),
- 4- монотонно-аккумулятивный (а, б),
- 5- монотонно-равномерный сопряженный,
- 6- монотонно-элювиальный (а, б),
- 7- транзитно-аккумулятивный (а, б),
- 8- транзитно-равномерный (а, б),
- 9- транзитно-элювиальный сопряженный.

В названии подвида отражается конвергентная (а) или дивергентная (б) направленность латерально-миграционной дифференциации (аккумулятивно-элювиальный конвергентный и т.д.).

2.1. Лабораторно-практические занятия

При проработке данного раздела студенты должны выполнить следующие работы: построить по топографической карте гипсометрическую линию профиля для одной ЛГС; на основании анализа факторов дифференциаций выделить в пределах катены элементарные ландшафты, образующие данный ряд геохимического сопряжения; рассчитать коэффициенты местной миграции K_m ; выразить их графически в виде геохимических диаграмм; дать геохимическую характеристику рассмотренной ЛГС.

Исходные материалы. Крупномасштабная топографическая карта с нанесенными на нее линиями профилей и точками опробования; таблицы содержания микроэлементов в почвах по каждому профилю.

Проработка вопросов особенностей геохимической структуры ландшафтов ведется на примере территории г. Вологды и учебного полигона ВоГУ («Болтино» Вологодский район), где проходит учебная практика и студенты знакомятся с природными условиями полигона. На занятиях студентам предоставляется возможность выбрать из всех имеющихся вариантов тот профиль, на котором на практике были сосредоточены основные виды их работ. Знание природных условий территории значительно облегчает задачу вы-

деления на практических работах элементарных ландшафтов каждой конкретной каскадной системы.

Территория г.Вологды и полигона учебной практики в почвенном и геохимическом отношении изучена: имеется кондиционная для данного масштаба сеть точек опробования, составлена серия почвенно-геохимических карт по отдельным микроэлементам в почвах [Н.Б.Гагиева, 2013] Весь справочный материал по характеристике территории города и полигона находится в фондах кафедры геоэкологии и инженерной геологии.

Задание 1. Построить гипсометрическую линию профиля по общепринятой методике с горизонтальным масштабом 1:10 000 и вертикальным 1:1 000. Профили, представляемые студентам для выполнения задания, охватывают полный ряд геохимического сопряжения – от автономных ландшафтов междуречий до супераквальных долин реки Вологды или ее притока р.Шограш.

Задание 2. Выделить на профиле элементарные ландшафты, пользуясь изложенными в пособии представлениями о склоновой дифференциации веществ, сведениями о природных особенностях территории.

Задание 3. Рассчитать величины R для каждого элемента по формуле

$$R = C_p / C_a,$$

где C_p – содержание элемента в почвах подчиненного ландшафта, C_a – содержание элемента в почвах автономного ландшафта.

При выполнении задания R рассчитываются для 5 элементов, содержание которых приводится в таблицах (табл. 20), индивидуальных для каждой катены (в таблицах дано среднее содержание для почвенного профиля в целом, характеризующее систему горизонтов A + B, исключая горизонт C).

Таблица 20

Содержание элементов в почвах $n \cdot 10^{-3}\%$

Элементы	Номера точек					
	1	2	3	4	5	6
Cu	5.1	4.5	5.7	3.0	5.8	5.4
Pb	4.0	4.0	3.5	3.1	2.8	2.6
Mn	98.0	98.0	110.0	84.0	100.0	110.0
Ni	1.7	1.9	2.8	0.9	3.8	3.3
Cr	6.0	5.3	5.6	2.8	3.0	2.5

Для выполнения практических работ выбираются сведения по содержанию тех элементов, которые распределяются в катенах участка более или менее контрастно и могут быть отнесены к разным видам латеральной диффе-

ренциации. В южно-таежных ландшафтах, сложенных ледниковыми и флювиогляциальными отложениями, довольно высокую миграционную способность имеет медь, отражая зональный (биоклиматический) тип перераспределения веществ. Свинец и ванадий в данных ландшафтных условиях имеют литогеохимический тип дифференциации, концентрируясь в тяжелой фракции глинистых моренных отложений, слагающих водораздельные пространства. Марганец – пример элемента, относительно равномерно распределяющегося в почвах дренированных катен лесной зоны за счет энергичной биогеохимической аккумуляции в органогенных горизонтах почв. Тенденция к повышению концентраций элемента проявится в почвах супераквальных ландшафтов за счет щелочной обстановки, присущей пойменным ландшафтам р. Вологды.

Задание 4. Построение геохимических диаграмм. Подсчет R завершается графическим изображением их величин, построением геохимических диаграмм. Диаграммы располагаются по всей длине гипсометрического профиля, занимая отрезки, соответствующие протяженности каждого элементарного ландшафта. Оптимальный масштаб для R, равного 1-1 см. При построении диаграмм принято величины коэффициента равномерно откладывать по обе стороны осевой линии (рис.7).

Геохимические диаграммы в наглядной форме отражают изменение интенсивности миграции элементов в сопряженном ряду элементарных ландшафтов, позволяют легко сопоставить степень аккумуляции и выноса элементов в каждом из них и в целом представляют собой фоновую модель ЛГС данного участка. Сопровождение геохимических диаграмм показом морфологического строения ЛГС делает такую геохимическую структуру наиболее выразительной.

Диаграммы оформляются с помощью красочного фона. Каждый элемент закрашивается цветом, принятым для его изображения в почвенно-геохимическом картировании: Mn – розово-сиреневым, Co – синим, Pb – серым, V – желтым, Cu – зелено-голубым и др.

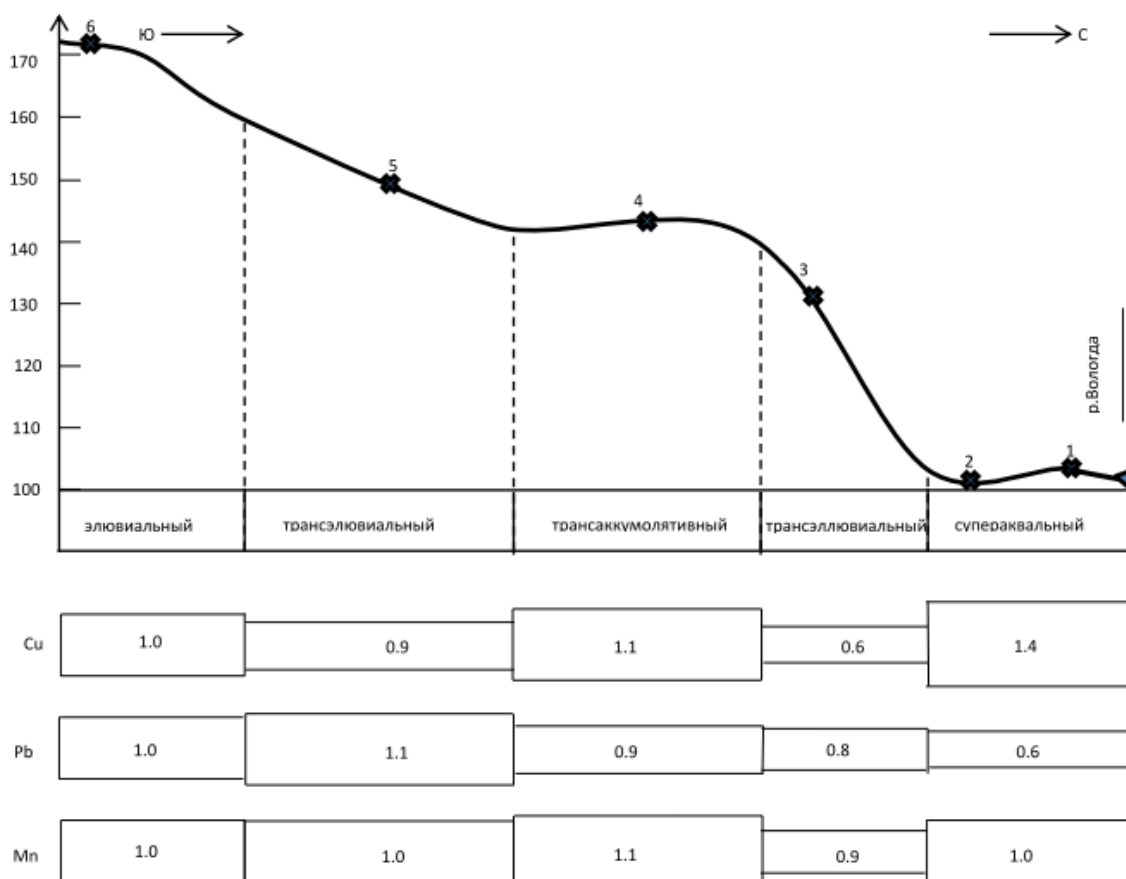


Рис.7. Коэффициенты латеральной дифференциации catena смешанных лесов

Задание 5. Характеристика геохимических свойств ЛГС. Это задание предусматривает: а) выявление видов латеральной дифференциации для каждого элемента согласно справочной таблице (табл. 17); б) установление сходств и различий в миграционной модели изучаемого набора элементов, выявление парагенетических ассоциаций элементов с одинаковыми видами латеральной дифференциации; в) выделение латеральных геохимических барьеров; г) для видов с транзитной и аккумулятивной латеральной дифференциацией выявление степени ее контрастности, придерживаясь следующих градаций величин R:

- 0,8-1,2 - неконтрастные,
- 0,5-0,8 или 1,3-2,0 - слабоконтрастные,
- <0,5 или >2,0 - контрастные.

Такие краткие выводы позволяют студенту разносторонне оценить рассмотренную им геохимическую модель конкретной каскадной системы.

4. ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА

Тема 1. ТЕХНОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

С конца 60-х годов большое значение в развитии теории, методов и практического применения геохимии ландшафта приобрели проблемы загрязнения окружающей среды. С этого времени начался "техногенный" этап геохимии ландшафта. Теория, методология и методика эколого-геохимического анализа составляют одну из теоретических основ нового более широкого научного, направления – геохимии окружающей среды, как составной части науки об окружающей среде. Развитие и становление этого направления у нас в стране связано в значительной степени с трудами М.А.Глазовской, Н.Ф. Глазовского, В. В. Добровольского, В.А.Ковды, К.И. и В.К.Лукашевых, А.И.Перельмана, Ю.Е.Саета, Н.П.Солнцевой и др.

Оценки геохимического воздействия техногенеза (добычи полезных ископаемых, автотранспорта, сельского хозяйства, промышленности) на ландшафты разных природных зон и областей вскрыли многие закономерности формирования и изменения во времени и пространстве техногенных, геохимических аномалий, выявили различную степень буферности и устойчивости природных систем к техногенному воздействию.

Геохимические показатели загрязнения

Анализ физико-географических и ландшафтно-геохимических условий послужил основанием для развития теории природных и природно-техногенных ландшафтно-геохимических систем, введению новых понятий и показателей, позволяющих оценить характер и степень техногенного воздействия на природную среду.

Вовлечение химических элементов в циклы техногенной миграции характеризует группа показателей. Среди них следует отметить *технофильность элементов* (Т), представляющую собой соотношение ежегодной добычи элемента (Д) к его кларку в земной коре (К):

$$T = Д / К .$$

Чем больше технофильность элемента, тем интенсивнее его использование в хозяйстве [10]. Так как многие элементы вовлекаются в техногенез не только из литосферы, но и из других оболочек Земли, Н.Ф.Глазовским предложено использовать дополнительные показатели: *специальная техногенность* (И) – отношение ежегодной добычи элемента (в тоннах) к кларку ноосферы (всей географической оболочки), и *общая техногенность* (И_Σ) – отно-

шение общего вовлечения элемента в техногенную миграцию к кларку ноосферы.

При оценке техногенного влияния конкретных источников загрязнения используется показатель **техноемкости производства**, представляющий собой соотношение концентрации элемента в отходах и выбросах предприятий с кларками литосферы. Для характеристики количества элемента, выводимого из техногенного потока в природный, в отдельных регионах применяется **модуль техногенного геохимического давления** (Н.Ф.Глазовский), который для разных продуктов техногенеза колеблется в зависимости от степени загрязнения в десятки и сотни раз.

Техногенные геохимические аномалии

Главным следствием антропогенного воздействия на природную среду является образование аномальных концентраций химических элементов и их соединений в результате загрязнения различных компонентов ландшафта атмосферы, вод, почв, снега, растений, донных осадков водоёмов. Выявление техногенных аномалий в различных средах является одной из важнейших задач эколого-геохимических оценок состояния среды. Эту проблему приходится решать специалистам в области контроля и охраны природной среды.

По размеру техногенные аномалии делятся на глобальные, охватывающие весь земной шар (повышенное содержание CO_2 в атмосфере, накопление радиоактивных изотопов элементов после ядерных взрывов); региональные, формирующиеся в отдельных частях континентов, природных зонах и областях (аномалии в результате применения ядохимикатов, минеральных удобрений, подкисление атмосферных осадков выбросами соединений серы и др.); локальные, образующиеся в атмосфере, почвах, водах, растениях вокруг конкретных техногенных источников (заводов, рудников и т.п.). Сравнительно локальные по площади источники загрязнения, например крупные промышленные города и их агломерации, могут являться причиной возникновения техногенных аномалий регионального масштаба.

Как и природные, техногенные аномалии делятся на литохимические (в почвах, породах, донных осадках), гидрогеохимические (в водах), биогеохимические (в живых организмах) и атмогеохимические (в атмосфере).

Понятие аномальности химических элементов в природе тесно связано с представлениями о геохимическом фоне. При оценке техногенных аномалий фоновые территории выбираются по возможности на заведомом удалении от локальных источников загрязняющих веществ, как правило, более чем в 30-50 км. Одним из критериев аномальности служит **коэффициент техногенной концентрации K_c** , представляющий собой отношение содержаний

элемента в рассматриваемом аномальном объекте к его фоновому содержанию в компонентах природной среды (почвах, водах, воздухе и др.). Коэффициенты техногенной концентрации в отходах и выбросах различных производств и образующихся при этом аномалиях в природных ландшафтах в десятки, сотни и даже тысячи раз превышают геохимический фон. Наиболее контрастны техногенные аномалии ртути, сурьмы, кадмия, олова, серебра, свинца, связанные с заводами черной и цветной металлургии, лакокрасочной и металлообрабатывающей промышленности [21].

Особенно широко при оценке загрязнения природной среды в настоящее время используется опробование снежного покрова. Это связано с тем, что снежный покров является хорошим индикатором состояния среды, отражающим состав атмосферных осадков, но с концентрацией загрязняющих веществ на 2-3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. Состав загрязнителей снежного покрова и связанные с ними аномалии в целом соответствуют техногенным аномалиям в почвах.

Теория и методика мониторинга загрязнения по снежному покрову приводится в работе В.Н.Василенко и др. [3]. В практике экологических исследований используются как твердая (пыль), так и растворимая составляющая снега, которые анализируются на различные компоненты. Наибольшее индикационное значение имеет количество и химический состав пыли, на долю которой приходится обычно более 70-80% от общего баланса элементов в пробах снега. Поэтому при оценке загрязнения по снежному покрову рассчитывается *показатель общей пылевой нагрузки Робщ.*

$$Р_{общ.} = C \times P_n (\text{г/см}^2 \text{ т/км}^2 \text{ или мг/км}^2 \text{ сут.}),$$

где C – концентрация химических элементов в снежной пыли, мг/кг; P_n – пылевая нагрузка, кг/(км²×сут.). Тогда коэффициент относительной техногенной нагрузки K_p равен

$$K_p = Р_{общ.} / Р_{фон.}$$

Техногенные аномалии обычно имеют полиэлементный состав и оказывают комплексное, интегральное воздействие на живые организмы. Поэтому в практике эколого-геохимических работ часто используются так называемые *суммарные показатели загрязнения* (СПЗ; Z_c), характеризующие степень загрязнения целой ассоциацией элементов относительно фона [57],

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n - 1),$$

где K_c – коэффициенты техногенной концентрации больше 1 (или 1,5);
 n – число элементов с K_c больше 1 (или 1,5).

Суммарные показатели загрязнения рассчитываются для различных компонентов ландшафта – почв, снега, растений, донных отложений. В практике экологических исследований считается, что аномальные зоны с СПЗ (Z_c) более 50-60 характеризуют сильное техногенное загрязнение.

Во многих районах геохимический фон большинства элементов в почвах близок к кларкам литосферы или незначительно отличается от них. Лишь на участках с природно-аномальными концентрациями элементов, связанных с металлогенической, породной, рудогенной специализацией, или накоплением на ландшафтно-геохимических барьерах геохимический фон существенно выше кларковых значений.

Существуют явные аномалии, контрастность которых составляет десятки и сотни единиц геохимического фона, выявление и интерпретация которых производится сравнительно просто, и слабые аномалии, для идентификации которых привлекаются статистические критерии. В практике геохимических работ для определения аномальных значений (C_a) применяется правило трех стандартных отклонений [30]. В случае нормального распределения аномальные значения рассчитываются по формуле

$$C_a = C_{\phi} \pm 3 S,$$

где C_{ϕ} – фоновое (среднее арифметическое или модальное) содержание элемента, S – среднее квадратичное отклонение. Для логнормального распределения

$$C_a = C_{\phi} \times \xi^3,$$

где C_{ϕ} – фоновое (среднее геометрическое) содержание элемента, стандартный множитель, равный $\text{ant lg } S$.

Правило трех стандартов обычно употребляется для выделения единичных аномальных точек. Если имеется группа смежных точек ($t = 2, 3, 4...$) с повышенными содержаниями элемента, то пороговое значение аномальности снижается согласно критерию

$$C_a = C_{\phi} \times \xi^3 / \sqrt{m}.$$

Учитывая статистические критерии выделения слабых геохимических аномалий, показателем их контрастности γ следует считать амплитуду аномалии $C_{\text{шах}}$ за вычетом фона C_{ϕ} , с учетом величины стандартного отклонения фона [30].

$$\gamma = C_{\text{шах}} - C_{\phi} / S_{\phi}.$$

Практические занятия

Методы эколого-геохимической сценки состояния окружающей среды на практических занятиях раскрываются путем определения фоновых содержаний одного из элементов - загрязнителей и параметров техногенной аномалии этих элементов в почвах города; площадного изображения выявленных аномалий; расчета суммарного показателя загрязнения почв рядом элементов - продуктов выброса одного из предприятий; сопоставления полученных показателей с эталонными величинами опасности загрязнения почв.

Исходные материалы. Таблицы с аналитическими данными результатов опробования почв на территории города; графическое изображение сети металлометрического опробования с номерами пикетов; табличные данные по степени опасности загрязнения почв тяжелыми металлами.

Задания строятся на основании работ, проведенных в г.Вологде с различными видами производства.

Задание 1. Выявление техногенных аномалий в почвах. Имеются результаты распределения свинца в верхних горизонтах почв на территории города, полученные в результате опробования по сети 500х 500 м (табл. 21), а также параметры содержания свинца в фоновых ландшафтах. Требуется определить параметры городского фона C_g и техногенной аномалии C_a в почвах города и ее контрастность γ на нескольких профилях опробования по приведенным выше формулам. При этом следует помнить, что при изучении городских ландшафтов техногенные аномалии выделяются на уже повышенном фоне.

Для определения относительного (условного) городского фона свинца в почвах требуется отделить явно аномальные значения, учитывая фоновые содержания, полученные на значительном удалении от техногенных источников загрязнения. Допустим, были получены следующие параметры местного геохимического фона: $C_f = 7.0 \times 10^{-4} \%$; $\xi = 1.5$. Тогда в таблице условный фон ограничен примерно значениями свинца до $10 \times 10^{-4} \%$, которые определяются горизонтальными штрихами от явно аномальных значений и по этим данным рассчитываются параметры городского фона.

Методика определения параметров геохимического фона и аномальных содержаний элементов в поисковой и "техногенной" геохимии основывается на одних и тех же статистических приемах. Поэтому студентам рекомендуется самостоятельно познакомиться с имеющейся учебной литературой по этому вопросу [30], используя теоретические данные из гл.1 этого пособия.

Задание 2. Вынести данные табл. 21 на миллиметровую бумагу и, учитывая сеть опробования, а также фоновые и аномальные значения, оконтурить изолиниями техногенную аномалию.

Таблица 21

Распределение в почвах грунта Рb, n-10⁻⁴% (по профилям)

Номер пикетов	Профили		
	9	10	11
1	10	8	5
2	8	10	20
3	5	15	30
4	15	25	40
5	10	40	25
6	25	50	15
7	30	30	8
8	30	20	5
9	15	12	8
10	15	5	10
11	10	8	8
12	5	10	10
13	8	8	10
14	10	6	6
15	8	5	8

Задание 3. Рассчитать суммарный показатель загрязнения почв Zc в техногенной аномалии для 5 элементов (свинца, цинка, меди, хрома, никеля) по формуле $Z_c = \sum K_c - (n-1)$, используя следующие/значения. Kc; Рb – 6,5; Zn – 6,4; Cu – 11,1; Cr – 13,4; Ni – 18,5. Сравнить полученные показатели со степенью опасности загрязнения почв тяжелыми металлами (табл.22).

Таблица 22

**Средние фоновое и предельно допустимые содержания микроэлементов
в породах и почвах, мг/кг**

Классы элементов по степени опасности	Кларки литосферы [5]	Среднее содержание (а) в почвах мира [37]	Предельно допустимые (фитотоксичные) содержания в почвах (б) [37]	Коэффициенты концентрации
Высоко опасные				
Hg	0.08	0.14	3	21.0
Se	0.5	0.4	8	20.0
Cd	0.13	0.5	5	10.0
Pb	16.0	25.0	180	7.0
Zn	83.0	61.0	270	4.4
As	1.7	8.7	30	3.4
Умеренно опасные				
Sb	0.5	0.9	7	7.8
Ni	58.0	20.0	100	5.0
Co	18.0	8.5	40	4.7
Cu	47.0	23.0	100	4.3
Mo	1.1	2.0	6	3.0
B	12.0	30.0	60*	2.0
Cr	83.0	65.0	100*	1.5

* Предельные содержания элементов, по-видимому, занижены.

5. ЭКОЛОГО - ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все эколого-геохимические исследования проводятся на ландшафтно-геохимической основе [9]. Методология и методика геохимических исследований природных ландшафтов наиболее полно разработана М.А.Глазовской [9] и В.А. Алексеевко [1]. Практика народного хозяйства, поиски полезных ископаемых, мониторинг состояния среды, различные аспекты сельского хозяйства и медицины – ставят специфические задачи изучения миграции и концентрации химических элементов в природных и антропогенных ландшафтах. Теоретические, методические и прикладные вопросы использования геохимии ландшафта при геохимических поисках рудных месторождений, а также при оценке фоновое состояние ландшафтов и техногенного влияния на природную среду рассмотрены в работах [1, 15, 16, 20,].

В настоящей работе нет необходимости детально рассматривать все эти вопросы. Часть из них изложена в предыдущих главах через систему коэффициентов и показателей, применяемых в эколого-геохимических исследованиях.

Для получения целостной картины состояния, функционирования, динамики и эволюции окружающей среды эти исследования должны носить системный характер. В связи с этим в настоящей главе в сжатой форме приводится схема эколого-геохимического исследования, которую можно использовать при изучении любых территориальных единиц. Эта схема имеет проблемно-ориентированную экологическую направленность. Для решения других прикладных задач, например, при геохимических поисках полезных ископаемых, применяются свои модификации схемы.

Цель настоящей главы создать у студентов общие представления о структуре и этапах эколого-геохимических исследований, а также показать место рассмотренных проблем и концепций в их дальнейшей специализации по геохимии окружающей среды. Сложность и комплексный характер схемы создают определенные трудности для разработки практических заданий по этой теме, и занятие рекомендуется проводить в виде заключительной беседы, семинара или в период проведения учебной практики по геохимии окружающей среды. Предлагаемая схема представляет собой относительно полный вариант организации эколого-геохимического исследования и состоит из нескольких взаимосвязанных этапов, рассматриваемых в качестве базовых не только в геохимических, но и в цикле экологических исследований [27]. Она включает три основных этапа; 1) эколого-геохимический анализ территории; 2) эколого-геохимическая оценка (или диагноз) состояния природной или природно-антропогенной среды; 3) эколого-геохимический прогноз. Ниже раскрываются основные положения первого и частично второго этапов.

В основе *эколого-геохимического анализа* лежат два важнейших методических принципа: дифференциации и историзма [23]. Первый заключается в признании геохимической однородности географической оболочки Земли на локальном, региональном и глобальном уровнях. Поэтому методика геохимических исследований должна быть дифференцирована применительно к типам, классам, родам и видам элементарных и геохимических ландшафтов, каскадным системам разной размерности и заключаться в познании их ландшафтно-геохимической структуры. Второй заключается в том, что исследование современной геохимической структуры ландшафтов должно включать анализ геохимической истории их развития.

Как и любое географическое исследование, эколого-геохимический анализ состоит из основных блоков: 1) подготовка к полевым исследованиям; 2) проведение полевых исследований; 3) аналитическая, графико-математическая и картографическая обработка полевых материалов и их объяснение.

На стадии подготовки к полевым работам обычно формулируются цель и задачи исследований, составляется их программа, выбираются наиболее адекватные поставленной цели методы исследований и оптимальный режим выполнения, анализируются общегеографические и отраслевые аналитические и картографические материалы.

Методика проведения полевых эколого-геохимических исследований зависит от целей, задач и масштабов работы. Однако независимо от этих вопросов в основе геохимического изучения ландшафтов лежит выделение и типология наименьших территориальных единиц или систем. В геохимии ландшафта, как уже отмечалось, такими единицами служат элементарные ландшафты Б.Б.Полынова [26] или элементарные ландшафтно-геохимические системы (ЭЛГС) М.А.Глазовской [9]. Исследования ЭЛГС заключаются в сопряженном анализе распределения и миграции веществ в вертикальном профиле почв, их мощности, факторов геохимической дифференциации и степени выраженности радиальных геохимических барьеров, характера и амплитуды биологического круговорота веществ, возможных геохимических реликтов.

Итогом этих исследований является представление о радиальной геохимической структуре вертикального профиля элементарного ландшафта, выраженной с помощью разнообразных показателей его геохимического состояния – уровней содержания химических элементов, коэффициентов связи между различными подсистемами ландшафта (коэффициентов водной миграции, радиальной почвенно-геохимической дифференциации и др.), а также особенностей их пространственно-временной изменчивости. Называть изучение ра-

диальной дифференциации ЭЛГС М.А.Глазовская предложила кратко R-анализом [9].

Следующая задача – анализ катенарной геохимической дифференциации каскадных систем, их типология в соответствии с рассмотренными в гл.3 принципами (типизация катен по особенностям поверхностного стока, степени их дифференцированности и характеру латеральной сопряженности автономных и подчиненных ЭЛГС и др.). Результатом этих исследований являются геохимические модели, отражающие фоновые параметры латерального распределения химических элементов и соединений в отдельных блоках, компонентах и подсистемах ландшафта (растениях, генетических горизонтах почв, почвах в целом и т.п.).

Для каскадных систем можно выделить три типа ландшафтно-геохимических моделей или природных эталонов, отличающихся по степени монолитности, дифференцированности, геохимической истории развития и характерным временам миграционных процессов, что определяет различные методы и подходы к их изучению. Каждая из этих моделей нацелена на решение определенных задач и имеет свои прикладные аспекты.

Первый тип функциональные модели, отражающий кратковременную периодичность геохимических процессов с малым характерным временем (сутки, сезоны, годы), иногда называют экологическим временем (масштаб жизнедеятельности и влияния на окружающую среду отдельных организмов). Практически эти модели основываются на результатах стационарных и полустационарных исследований.

Второй тип – миграционные модели, базирующиеся на изучении суммарного эффекта современного функционирования и динамики геохимических процессов как результата явлений, протекающих в течение более длительного времени (десятки, сотни и первые тысячи лет), сопоставимого, например, с периодом формирования генетического профиля современных почв (педологическое время). Как и функциональные модели, они должны разрабатываться только для монолитных каскадных систем, с однородным лито- и палеогеографическим фоном. Эти модели не учитывают кратковременную периодичность геохимических процессов. Создание миграционных моделей основано на сопряженном анализе перераспределения химических элементов в системах типа автономный ландшафт – подчиненный ландшафт и базируется главным образом на расчете коэффициентов местной миграции.

Третий тип модельных систем распространен наиболее широко. Он характерен для ЛГС гетеролитным субстратом, часто включающим геохимические реликты прошлых геологических эпох в виде древних коры выветрива-

ния, мезозойских и кайнозойских отложений. Такие ЛГС имеют сложную геохимическую историю, в значительной степени определившую современную эколого-геохимическую ситуацию. Анализ современной миграции элементов в таких ландшафтах затруднен влиянием геохимических реликтов. Поэтому изучение подобных систем заключается, главным образом в установлении степени дифференциации геохимического фона, выявлении природно-аномальных участков в зависимости от типов, классов, родов и видов ландшафтов. Учитывая разнообразие таких гетеролитных и гетерогенных ЛГС, эти модели можно назвать моделями структурной дифференциации.

ЛГС региональной размерности практически всегда гетеролитны. Это в известной степени определяет слабую изученность современных миграционных процессов на региональном уровне. Для микроэлементов региональные модели практически не разработаны. Лучше изучена региональная миграция солей в степях и пустынях [15].

Важной составной частью эколого-геохимических исследований, особенно в гетеролитных ландшафтах со сложной и длительной историей развития, является историко-геохимический анализ. В геохимии ландшафта он разрабатывается двумя взаимосвязанными направлениями: исторической геохимией ландшафта, делающей основной акцент на изучении роли реликтовых образований в современных ландшафтах, и **палеогеохимией** ландшафта, занимающейся реконструкцией ландшафтно-геохимических "срезов" отдельных этапов геологической истории и геохимической эволюцией ландшафтов. Принципы историко- и палеогеохимических исследований и опыт такого анализа разработаны для степных и пустынных ландшафтов Казахстана и Средней Азии [15].

Следующий этап эколого-геохимического исследования – *экологическая оценка* современного геохимического состояния территории. Она включает в себя две основные стадии.

Первая – геохимическая индикация состояния среды. Комплексная геохимическая индикация степени антропогенного воздействия на природную среду заключается в реализации двух взаимосвязанных подходов. Один из них связан с выявлением и инвентаризацией антропогенных источников загрязнения природной среды (промышленные и сельскохозяйственные предприятия, автотранспорт, энергетика и др.), структуры, состава и количества загрязнителей, поступающих от этих источников в природную среду. Эти данные, получаемые путем химического анализа выбросов, стоков и отходов, т.е. как бы на "входе" (эмиссии) в изучаемые природные системы. Другой подход – оценка степени и характера реального распределения (эмиссии) загрязняющих ве-

ществ в основных средах – атмосферном воздухе, снежном покрове, водах, растениях и почвах, с выявлением, и картографированием в них техногенных геохимических аномалий.

Вторая стадия – анализ геохимической трансформации природных ландшафтов под влиянием техногенеза, заключающейся в перестройке радиальной и латеральной структуры ландшафта, направленности, механизмов и скорости геохимических процессов и связанных с ними геохимических барьеров. Наиболее детально методика и результаты подобных исследований рассматриваются в работах по изучению геохимической трансформации лесных почв Прикамья в районах нефтедобычи [31, 24] и техногенной изменчивости ландшафтов в Канско-Ачинском районе под влиянием теплоэнергетики. Широко распространены и известны явления подкисления почв, связанные с антропогенной поставкой соединений серы (кислотные дожди), а также их подщелачивания в результате поступления карбонатной пыли от цементных заводов и тепловых электростанций [36].

Результатом этих исследований обычно является оценка совместимости или несовместимости природных условий и техногенных геохимических потоков, степени изменчивости и устойчивости природных систем к техногенезу. Следует отметить, что в техногенно измененных ландшафтах, особенно в промышленных и урбанизированных зонах, применение традиционных ландшафтно-геохимических подходов сталкивается со значительными методическими трудностями. Они связаны в первую очередь с тем, что в условиях мощного техногенного пресса через атмосферу миграционную схему Поленова можно использовать с большими ограничениями (проблемы автономности элювиальных ландшафтов, сопряженности ЭЛГС и др.). Все это делает актуальной разработку геохимической классификации ландшафтов, измененных техногенезом.

Задача третьего этапа эколого-геохимического исследования - на основе прошлых и современных природных и природно-антропогенных тенденций изменения состояния природной среды дать *прогноз* ее развития на определенный период. Подобные исследования практически еще не вышли за рамки методических разработок. Они базируются на представлениях об устойчивости природных систем к техногенным воздействиям и анализе их ответных реакций, в первую очередь биоты, на эти воздействия. Такой подход отражен в представлениях М.А.Глазовской о технобиогеомах - территориальных системах со сходной ответной реакцией на однотипные техногенные воздействия.

Весьма перспективны медико-геохимические аспекты этой проблемы, заключающиеся в анализе зависимости здоровья человека от техногенных, агрогенных и других факторов риска и связанных с ними заболеваний.

Необходимой составляющей ландшафтно-геохимического прогнозирования должна стать разработка сценарных экологических моделей состояния природной среды на ближайшую перспективу и отдаленное будущее на основе материалов эколого-геохимического анализа и оценки отдельных районов. Результаты экологического моделирования должны использоваться в качестве теоретической основы разработки мероприятий по охране природы от токсичных веществ, их локализации и нейтрализации (создание искусственных геохимических барьеров и др., экономической оценки ущерба от хозяйственной деятельности и, в конечном итоге, для управления качеством природной среды региона).

С некоторыми рассмотренными выше эколого-геохимическими проблемами и задачами студенты познакомятся в дальнейшем на учебной полевой почвенной и геохимической практике после второго и третьего курсов, а также в лекционных курсах по геохимии окружающей среды и др..

Библиографический список

1. Алексеенко, В.А. Экологическая геохимия: учебник / В.А. Алексеенко.- М.: Логос, 2000. – 627с.
2. Беус, А. А. Геохимия литосферы /А.А.Беус.- М.: Недра, 1972. -335 с.
3. Василенко, В. Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В. Н. Василенко, И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман.-Л.: Гидрометеиздат, 1985. - 181 с.
4. Вернадский, В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения / В.И.Вернадский. - М.: Наука, 1965. - 374 с.
5. Виноградов, А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры/ А.П.Виноградов.// Геохимия.- 1962.- №7.- С. 555-572.
6. Гаврилова, И.П. Практикум по геохимии ландшафта: учеб. пособие / И.П.Гаврилова, Н.С.Касимов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989.-73с.
7. Геннадиев, А.Н. Методологические основы почвенно-географической и ландшафтно-геохимической учебной практики/ А.Н.Геннадиев, Н.С.Касимов //Вестн. Моск. ун-та.- Сер. Геогр. 1989.- №1.- С. 17- 23.
8. Геохимическая карта территории СССР. Мас-б: 1:10 000 000, Объясн. зап. -Л., 1985.
9. Глазовская, М. А. Геохимические основы типологии и методики исследования природных ландшафтов: учебное пособие /М.А.Глазовская - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.- 229 с.
10. Гордеев, В. В. Микроэлементы/ В. В., Гордеев, Л.П.Лисицын // Химия океана.- Т. 1. Химия вод океана.- М., 1979.- С. 337-375.
11. Гордеев, В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии / В.В.Гордеев. - М.: Наука, 1983.- 160 с.
12. Голева, Г. А. Гидрогеохимия рудных элементов / Г.А.Голева. - М.: Недра, 1977. - 215 с.
13. Глазовская, М. А. Почвы мира / М.А.Глазовская. -М.: Изд-во Моск. ун-та.- Т. 1.- 1972.- 231 с.; Т. 2.- 1973. - 427 с.
14. Добровольский, В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние /В.В. Добровольский. - М.: Мысль, 1983. - 272 с
15. Касимов, Н. С. Геохимия степных и пустынных ландшафтов / Н.С. Касимов.- М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. - 254 с.

16. Ковалевский, А. Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений /А.Л. Ковалевский. - 2-е изд.- М.: Недра, 1984.-173с.
17. Крайнов, С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах / С.Р. Крайнов. - М.: Недра, 1973. - 295 с.
18. Крайнов, С. Р. Основы геохимии подземных вод / С.Р. Крайнов, В.М. Швец.- М.: Недра, 1980. - 286 с.
19. Краткий справочник по геохимии.- 2-е изд. - М.: Недра, 1977. -182с.
20. Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды. - М.: Наука, 1989. - 264 с.
21. Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды.- М.: ИМГРЭ, 1982. - 66 с.
22. Мур, Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах / Дж.В.Мур, С.Рамамурти .- М.: Мир, 1987. - 286 с.
23. Перельман, А. И. Геохимия / А.И. Перельман.-М.: Высшая школа, 1979. - 423 с.
24. Пиковский, Ю. И., Солнцева Н. П. Геохимическая трансформация дерново-подзолистых почв под влиянием потоков нефти./ Ю.И. Пиковский, Н. П. Солнцева.//Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем.- М. , 1981.- С. 149-154.
25. Побединцева, И. Г. Геохимические особенности лесостепного ландшафта/ И.Г.Побединцева, И.П.Гаврилова, Т.М.Дианова // Методология и методика почвенных и ландшафтно-геохимических исследований.- М., 1977.- С. 73-96.
26. Побынов, Б. Б. Избранные труды / Б.Б.Побынов.- М.: Изд-во АН СССР, 1956. -751 с.
27. Преображенский, В. С. Основы ландшафтного анализа / В.С. Преображенский Т.Д. Александрова, Т.П. Куприянова - М.: Наука, 1988. - 192 с.
28. Ронов, А. Б. Осадочная оболочка Земли / А.Б. Ронов.- М.: Наука, 1980.-79 с.
29. Сает, Ю. Е. Геохимические принципы выявления зон воздействия промышленных выбросов в городских агломерациях / Ю.Е. Сает, Р.С. Смирнова //Ландшафтно - геохимическое районирование и охрана среды.- М., Мысль, 1983.- С. 45-55.
30. Соловов, А.П. Геохимические методы поисков рудных месторождений: сборник задач / А.П. Соловов, А.А. Матвеев. - 2-е изд. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. - 232 с.

31. Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. - М.: Наука, 1981. – 256 с.
32. Тарасова, Н. П. Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н.П.Тарасова, В.А.Кузнецов, Ю.В.Сметанников и др.– М., Мир, 2002.- 368с.
33. Труфанов, А. И. Геохимия окружающей среды: учебное пособие/А.И.Труфанов.- Вологда: ВоГТУ, 2000.- 91с.
34. Практикум по экологии: учебно-методическое пособие/ под ред. И.С.Белюченко, Л.Б.Попок. – Краснодар: Кубанск. ГАУ.- 2010.-293с.
35. Шварцев, С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза /С.Л. Шварцев.- М.: Недра, 1978. - 287 с.
36. Экогеохимия городских ландшафтов / под ред. Н. С. Касимова. - М.: Изд.-во МГУ, 1995. - 336с.
37. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in Soils and Plants.- Florida: CRC Press, Boca Batons, 1984.- 336 p.
38. Turekian K. K. The oceans, streams and atmosphere // Handbook of Geochemistry.- Berlin; New York: Springer, 1969. -Vol. L - P. 297—323.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ГЕОХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ.....	5
Тема 1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	5
1.1. Кларки литосферы	7
1.2. Пространственно-временная изменчивость кларков	9
1.3. Эпигенетическая трансформация кларков	10
1.4. Лабораторно-практические занятия	11
2. ГЕОХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ.....	14
Тема 1. ВОДНАЯ МИГРАЦИЯ	14
1.2. Гидрогеохимическая систематика элементов	16
1.3. Интенсивность водной миграции.....	17
1.4. Лабораторно-практические занятия.....	20
Тема 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГИДРОСФЕРЕ	23
2.1. Свойства воды и состав природных вод	23
2.2. Лабораторно- практические занятия.....	28
2.3. Классификации природных вод.....	31
2.4. Лабораторно-практические занятия.....	34
2.5. Основные процессы формирования химического состава природных вод	37
2.6. Лабораторно-практические занятия.....	45
3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ.....	47
Тема 1. РАДИАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА.....	48
1.2. Лабораторно-практические занятия.....	50
Тема 2. Латеральная геохимическая миграция	54
2.1. Лабораторно-практические занятия.....	59
4. ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА	63
Тема 1. ТЕХНОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ.....	63
5. ЭКОЛОГО - ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	69
Библиографический список.....	75

Учебное издание

Анатолий Иванович Труфанов

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
Лабораторный практикум

Учебное пособие

Редактор И.Т. Куликова

Подписано в печать 23.06.2014. Усл. печ. л. . Тираж экз.
Печать офсетная. Бумага офисная. Заказ № .

Отпечатано: РИО ВоГУ. г. Вологда, ул. С. Орлова,