

**Тема 1. Окружающая среда , ее
компоненты и объекты:
понятийная база**

Окружающая среда – совокупность **компонентов** природной среды, природных, природно-антропогенных и антропогенных **объектов**.

Компоненты природной среды – земля, недра, почвы, поверхностные и подземные воды, атмосферный воздух, растительный, животный мир и иные организмы, а также озоновый слой атмосферы и околоземное космическое пространство, обеспечивающие в совокупности благоприятные условия для существования жизни на Земле. Все эти компоненты испытывают все возрастающее антропогенное воздействие и поэтому являются объектами эколого-геохимических исследований.

Природный ландшафт – это территория, которая характеризуется сочетанием определенных типов рельефа местности, почв, растительности, сформированных в единых климатических условиях и в пределах которой антропогенные изменения существующими методами достоверно не фиксируются.

Антропогенный ландшафт – территория, в пределах которой на всей или на большей ее площади коренному изменению под воздействием человека подверглись если не все, то хотя бы один из компонентов ландшафта, в том числе и растительность.

Агроландшафты – это антропогенные ландшафты, у которых естественная растительность заменена растительностью сельскохозяйственного или лесохозяйственного значения. Дифференцируются в зависимости от типа применяемого севооборота на полевые, овощные, садовые и др., в зависимости от водохозяйственных условий – на поливные, богарные и т.д.

Урбанизированные ландшафты (урболандшафты) – территории, основные особенности строения и свойства которых определяются наличием в их пределах человеческих поселений и прежде всего городов. Они включают в себя как собственно город, жители которого не связаны с сельскохозяйственной деятельностью, так и его обрамление (санитарную зону), которое испытывает наиболее сильное влияние (техногенное воздействие) города (рекреационная деятельность горожан, загрязнение окружающей среды в промзонах, сгущение сети транспортных магистралей, появление отходов и т.д.).

Загрязнение окружающей среды – поступление в окружающую среду вещества и (или) энергии, свойства, местоположение или количество которых оказывает негативное воздействие на окружающую среду.

Источники загрязнения – это как вид человеческой деятельности (например, радиотехническое производство, поливное овощеводство), так и конкретные объекты деятельности (завод, свалка, хранилище отходов, автомобильный транспорт и т.д.) или материальные носители загрязняющих веществ (отходы производства, средства химизации).

Нормативы в области охраны окружающей среды (природоохранные нормативы) – установленные нормативы качества окружающей среды и нормативы допустимого воздействия на нее, при соблюдении которых обеспечивается устойчивое функционирование естественных экосистем и сохраняется биологическое разнообразие.

Нормативы качества окружающей среды – нормативы, которые установлены в соответствии с физическими, химическими, биологическими и иными показателями для оценки состояния окружающей среды и при соблюдении которых обеспечивается благоприятная окружающая среда.

Нормативы допустимого воздействия на окружающую среду – нормативы, которые установлены в соответствии с показателями воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду и при которых соблюдаются нормативы качества окружающей среды.

Нормативы допустимой антропогенной нагрузки на окружающую среду – нормативы, которые установлены в соответствии с величиной допустимого совокупного воздействия всех источников на окружающую среду и (или) отдельные компоненты природной среды в пределах конкретных территорий и (или) акваторий и при соблюдении которых обеспечивается устойчивое функционирование естественных экосистем и сохраняется биологическое разнообразие.

Тема 2. Миграция химических элементов в окружающей среде

2.1. Водная геохимическая миграция

Факторы водной геохимической миграции

Миграция химических элементов в водах ландшафтов осуществляется под влиянием внутренних и внешних факторов. **Внутренние факторы** обусловлены физическими и химическими свойствами (константами) элементов и их ионов. **Внешние факторы** определяются параметрами среды, в которой происходит миграция.

Внутренние факторы водной миграции – гравитационные свойства атомов и ионов, валентность, ионные радиусы и др.

Внешние факторы водной миграции – рН и Eh вод, поверхностные силы природных коллоидных систем, жизнедеятельность организмов, температура и давление.

Гравитационные свойства атомов и ионов, определяющие особенности их миграции в гравитационном поле Земли, играют ведущую роль в процессе формирования оболочек земного шара, в то время как в ландшафтах значение этого фактора в геохимической миграции ограничено. Наиболее ярко он проявляется в формировании россыпей, т.е. скоплений в определенных участках речных или морских отложений тяжелых и механически прочных минералов (золота, алмаза, касситерита, циркона, вольфрамита и др.).

От **валентности и ионных радиусов** зависит поведение ионов в водных растворах. Для многих металлов чем больше валентность, тем менее растворимые соединения они образуют, тем, следовательно, ниже их миграционная способность. Поэтому одновалентные щелочные металлы образуют, как правило, легко растворимые соединения (NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4), двухвалентные щелочноземельные - менее растворимые соединения (CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3). Соединения трехвалентных металлов, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} , еще менее растворимы. Однако, существуют и исключения из этого правила. Так, к примеру, MgSO_4 - хорошо растворимая соль, а AgCl растворяется плохо. Разновалентные ионы одного и того же элемента характеризуются различной подвижностью в водной среде.

Что касается ионных радиусов, то как отмечал А.Е.Ферсман, атомы и ионы, обладающие слишком большими (более 1,60А – Cs, S, Cl, Br, J) или слишком малыми (менее 0,40А - C, B, N, Be, Se, P), обладают и повышенной способностью к миграции и перераспределению.

По величине pH природные воды можно разделить на четыре группы:

- сильнокислые воды с $\text{pH} < 3$; их кислотность обусловлена наличием свободной серной, реже соляной кислоты. С такой реакцией воды характерны для некоторых вулканических озер, а также для ландшафтов зоны окисления сульфидных рудных месторождений;
- кислые и слабокислые воды с pH 3-6,5. Кислотность в основном связана с присутствием CO_2 и органических кислот. Такие воды свойственны ландшафтам влажных тропиков и субтропиков, таежным и тундровым ландшафтам;
- нейтральные и слабощелочные воды с pH 6,5-8,5, обусловленным наличием бикарбоната кальция $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$. Такие воды часто встречаются в степных и пустынных ландшафтах;
- сильнощелочные воды с $\text{pH} > 9$. Щелочность их в большинстве случаев обусловлена присутствием соды (NaHCO_3 , Na_2CO_3). Воды с такой реакцией встречаются в содовых озерах и в ландшафтах солонцов

Многие химические элементы подвижны в широком диапазоне pH и могут интенсивно мигрировать как в кислой, так и в щелочной среде (Na, K, Cs, Li, Rb, F, Cl, Br, I и др.). Катионы большинства металлов (Co^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Sb^{3+} , Sc^{3+} и др.) способны мигрировать только в весьма кислых растворах, не свойственных зоне гипергенеза и легко осаждаются при повышении их щелочности. Поэтому в обычных незагрязненных природных водах, имеющих нейтральную реакцию, содержания этих элементов ничтожны. В щелочной среде элементы, обладающие амфотерными свойствами, могут снова перейти в растворимое состояние с образованием комплексных анионов.

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh)

также во многом определяет геохимические особенности природных вод и ландшафтов в целом. **Окислительные условия** связаны с присутствием в водах свободного кислорода атмосферы. Кроме него, окислителями могут быть элементы, находящиеся в высоких степенях окисления, такие как Fe^{3+} , Mn^{4+} , S^{6+} , Cu^{2+} и другие химические элементы, способные принимать электроны, а также азотная кислота и ее соли, концентрированная серная кислота, хлорная и бромная вода. Главный критерий окислительной обстановки - присутствие **свободного кислорода** в водах. Если он отсутствует, то показателем окислительных обстановок является трехвалентное железо, соединения которого легко узнаются по характерной желтой, красной, бурой и красно-бурой окраске.

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) оказывает существенное влияние на миграционную способность элементов, на их рассеяние и концентрацию. Такие элементы, как Cr, V, S в высоких степенях окисления образуют растворимые соединения - хроматы, ванадаты, сульфаты. Поэтому в ландшафтах, где господствует окислительная среда, эти элементы могут обладать высокой миграционной способностью. Железо и марганец в окислительной обстановке, напротив, образуют трудно растворимые соединения Fe^{3+} , Mn^{4+} , что и объясняет их низкую миграционную способность в кислородных водах.

В восстановительной обстановке кислород отсутствует, а роль восстановителей играют различные химические элементы, атомы и ионы которых способны отдавать электроны: Fe, Mn, двухвалентная (отрицательная) сера, водород. Важнейшими агентами восстановительных реакций в природных водах являются микроорганизмы, разлагающие органическое вещество. Щелочные и щелочноземельные элементы (Na, K, Ca, Mg) легко теряют свои валентные электроны и переходят в состояние положительно заряженных катионов, поэтому они также являются сильными восстановителями. Они, в частности, способны выделять из воды водород.

Восстановительная обстановка в ландшафте может быть **сероводородной и глеевой** (при отсутствии H_2S). Сероводородные условия создаются в водах, богатых SO_4^{2-} , где микробиологическое окисление органических веществ осуществляется частично за счет восстановления сульфатов. При этом в водах появляется H_2S , который легко узнается по запаху. Процессы сульфатредукции протекают преимущественно в условиях щелочной среды ($pH > 7$). Поэтому восстановительная сероводородная обстановка характерна для солончаков, илов соленых озер, степей и пустынь. Следует отметить, что для образования сероводорода необходимо органическое вещество, поэтому сульфатные воды в породах, не содержащих органическое вещество, будут лишены H_2S .

Присутствие в водах сероводорода приводит к осаждению металлов, имеющих сродство с серой и образующих нерастворимые сульфиды. Это в основном **железо, свинец, цинк, медь, серебро**. Таким образом, воды ландшафтов с сероводородной восстановительной обстановкой характеризуются очень низким содержанием многих тяжелых металлов, вследствие образования этими металлами трудно растворимых сульфидов.

В глеевой обстановке восстановительные процессы, протекающие без участия сероводорода, приводят к образованию пород, илов, почв сизой, зеленой, голубоватой и пятнистой (охристо-сизой) окрасок, свойственных соединениям двухвалентного железа. Именно такие окраски характеризуют восстановительную глеевую обстановку. Свободный кислород и другие сильные окислители здесь либо отсутствуют, либо встречаются в очень незначительных количествах. Из газовых компонентов в водах преобладают CO_2 и CH_4 . Воды восстановительной глеевой обстановки содержат мало анионов SO_4^{2-} , поэтому сероводород либо не образуется вовсе, либо присутствует в очень малых количествах. Глеевый тип восстановительной обстановки особенно характерен для болот влажнотропической, тундровой, таежной и лесостепной зон.

Для восстановительных глеевых вод характерно повышенное содержание **двухвалентного железа, марганца, метана, гумусовых веществ, фосфора, меди, цинка**. Миграция урана и молибдена возможна только в слабоглеевых водах (при сравнительно высоком Eh), в которых они находятся в высоких степенях окисления (U^{6+} , Mo^{6+}). При более низких значениях Eh (среднеглеевые воды) уран переходит в четырехвалентное состояние и образует нерастворимые соединения (урановые черни, смолки, коффинит).

Поверхностные силы природных коллоидных систем играют не менее существенную роль в процессе миграции элементов в водной среде. Они растут с ростом удельной поверхности, поэтому велики у тонкодисперсных систем, особенно у коллоидов, обладающих высокой сорбционной способностью.

Коллоидная форма миграции и явления сорбции играют важную, а иногда и определяющую роль в миграции и концентрации железа, алюминия, марганца, а также многих микроэлементов в поверхностных водах. Причем особое значение она имеет в условиях влажного климата, где слабокислые воды особенно богаты органическими и неорганическими коллоидами (тонкодисперсные взвеси глинистых минералов, гумусовые органические коллоиды, гидроокислы железа, алюминия, марганца, кремния и др.), которые являются сорбентами - носителями микроэлементов. Более того, можно утверждать, что в водах зоны гипергенеза, где концентрация микроэлементов очень низкая, не достигающая значений, необходимых для выпадения соединений этих элементов из раствора, сорбционное соосаждение (т.е. выпадение в осадок вместе с сорбентом - носителем) является основной причиной прекращения миграции.

Процессам сорбции свойственна **селективность**, которая проявляется в том, что определенными коллоидами поглощаются вполне определенные ионы и молекулы. При этом состав сорбируемых веществ в значительной степени зависит от заряда коллоидных частиц. Положительно заряженными коллоидами являются гидроокислы Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др., отрицательно заряженными - частицы кремнезема, глинистые минералы, большинство сульфидов, гидроокислов V^{5+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , а также гумусовые органические коллоиды. При благоприятных условиях коллоиды Mn^{4+} способны сорбировать вплоть до промышленных концентраций Ni, Co, K, Ba, Cu, Zn, Hg, Au, W; коллоиды гидроокислов Fe^{3+} — As, V, P, Sb, Se; гель кремнезема сорбирует радиоактивные элементы, доломита - РЬ, Zn.

Водная миграция масс нерастворимых форм тяжелых металлов

Металлы	Суммарный годовой массопоток металла	Масса нерастворимы х форм в годовом массопотоке	Доля нерастворим ых форм в годовом массопотоке, %
1*10 ⁶ т/год			
Fe	990	963	97,3
Ti	75,6	75,4	99,7
Mn	20,9	20,5	98,1
Zn	6,68	5,86	87,7
V	3,53	3,48	98,6
Cr	2,50	2,46	98,4
Pb	2,87	2,83	98,6
Cu	1,88	1,52	83,1
Ni	1,70	1,38	81,2
Co	0,35	0,34	97,1
Ga	0,344	0,34	98,8
Cd	0,022	0,013	59,1

Жизнедеятельность организмов как фактор геохимической миграции проявляется практически целиком в зоне гипергенеза. Выделяемые корнями растений органические кислоты способны разрушать кристаллические решетки многих минералов, способствуя переходу слагающих их элементов в растворы. Цирконий, титан, иттрий и некоторые другие малоподвижные элементы могут мигрировать в виде органических комплексных соединений. Поэтому в таежно-болотных, тундровых и других районах, воды которых богаты органическими кислотами, интенсивность их миграции увеличивается. Кроме того, обитающие в водоемах микроорганизмы извлекают из воды различные химические элементы (N, P, Ca, S, K, микроэлементы) в процессе жизнедеятельности. Это извлечение протекает избирательно и иногда в значительных количествах.

Геохимические показатели водной миграции

Коэффициент водной миграции А.И. Перельмана:

$$K_x = (m_x \cdot 100) / (a \cdot n_x),$$

где m_x – содержание химического элемента в водах, г/л; n_x – его содержание в горных породах, дренируемых этими водами, вес %; a – сумма минеральных веществ, растворенных в воде, г/л.

Градация химических элементов по интенсивности их водной миграции:

I – очень подвижные мигранты (Cl, Br, B, I и др.) – $K_x - n \cdot 10 - n \cdot 100$;

II – легкоподвижные мигранты (Ca, Na, Mg, Sr и др.) – $K_x - n$;

III – подвижные мигранты (K, P, Pb, Li и др.) – $K_x - 0, n$;

IV – слабоподвижные и инертные мигранты (Al, Ti, Zr, Sn, Pt и др.) – $K_x - 0, 0n$ и менее.

2.2. Атмосферная миграция

Атмосфера – это газообразная воздушная оболочка, которая вращается вместе с Землей и масса которой оценивается величиной $5,15 \cdot 10^{15}$ т.

Большая часть этой массы находится в слое 16 км, а выше 100 км находится лишь одна миллионная часть массы атмосферного воздуха.

Ни на одной планете Солнечной системы (кроме Венеры) нет такой обширной воздушной оболочки (есть на Титане – спутнике Сатурна, но она состоит из метана).

Факторы атмосферной геохимической миграции

Миграция химических элементов воздушным путем осуществляется благодаря общей и местной циркуляции атмосферы. В нижних ее слоях постоянно происходят вертикальные (восходящие и нисходящие) и горизонтальные перемещения воздушных масс различной силы и направления. Такие воздушные потоки, формируемые обычно благодаря температурным градиентам и связанные с местной и общей циркуляциями атмосферы, способны перемещать химические элементы на сотни и тысячи километров. При этом формы их переноса могут быть различными. Прежде всего следует различать перенос химических элементов с **твердыми и жидкими аэрозольными частицами.**

В составе атмосферных осадков встречаются те же элементы, что и в природных водах на поверхности Земли: Na, Ca, Mg, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- .

Основные источники поступления ионов в атмосферу:

- привнос ионов с брызгами морской воды и при штормовой погоде (попадают Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})
- эоловый привнос сухих солей с суши (продукты выветривания осадочных пород – ионы HCO_3^- , Ca^{2+})
- продукты вулканических извержений (CO_2 , SO_3 , Cl, NH_3 и др.)
- промышленные выбросы металлургических, химических заводов, ТЭЦ и др. (CO_2 , SO_2 , SO_3 , NO_2 , тяжелые металлы и др.)
- атмосферные электрические разряды (азот превращается в NO и NO_3)

По степени минерализации воды атмосферы делятся на 4 группы:

- воды слабой минерализации (0-25 мг/л);
- воды средней минерализации (25-50 мг/л);
- воды повышенной минерализации (50-100 мг/л);
- воды высокой минерализации (>100 мг/л).

Наиболее минерализованные воды в атмосфере возникают за счет попадания высокоминерализованных вод с земли (аэродинамические процессы, брызги морской воды, пыль, содержащая соль, дымы и т.д.). Атмосферные воды с наибольшей минерализацией встречены у побережья Аральского моря. Минерализация осадков увеличивается в областях современного вулканизма, а также в зоне влияния крупных промышленных центров. Наименее минерализованные атмосферные осадки выпадают в высокогорных областях континентов.

При движении воздушной массы, сформированной над океаном вглубь континента минерализация осадков уменьшается по мере их выпадения. Подсчитано, что с осадками на морских побережьях выпадает около 50 мг/л солей, а в пределах континента на расстоянии 150 – 200 км от побережья – около 30 мг/л.

Над континентами степень минерализации осадков определяется климатическими условиями. Она максимальна в пределах пустынных и полупустынных ландшафтов (около 180 мг/л), где большие пространства покрыты солончаками и минимальна во влажных тропических лесах (около 20 мг/л), где запыление атмосферы невелико. **Однако суммарное количество поступающих на поверхность с осадками солей будет выше в областях достаточного увлажнения, чем в сухих областях, за счет почти в 20 раз большего количества выпадающих здесь осадков.**

Геохимические показатели атмосферной миграции

Для характеристики атмосферной миграции химических элементов разработан ряд геохимических показателей: коэффициент атмогеохимической активности, коэффициент аэрозольной концентрации и так называемая «пылевая нагрузка».

Коэффициент атмогеохимической активности, предложенный М.А.Глазовской, представляет собой отношение количества элемента, поступающего с осадками за год, к его количеству, потребляемому растениями за год. Этот показатель характеризует степень вовлечения в биологический круговорот элементов, поступающих с атмосферными осадками. Иными словами, этот показатель определяет эффективность использования атмосферных осадков живым веществом природной системы.

Коэффициент аэрозольной концентрации и «пылевая нагрузка» используются для оценки твердофазных атмосферных выпадений.

Коэффициент аэрозольной концентрации ($K_{ак}$), предложенный В.В.Добровольским, представляет собой величину отношения содержания элемента в пыли к его среднему содержанию (кларку) в земной коре. Иными словами, этот коэффициент представляет собой кларк концентрации химического элемента в твердой фазе аэрозоля, рассчитанный относительно земной коры.

«Пылевая нагрузка» (P_n)

представляет собой количество твердых выпадений из атмосферы на единицу площади в единицу времени.

Рассчитывается по формуле $P_n = P / S \times t$,

где P – вес твердого вещества в (г), содержащегося в пробе, S – площадь отбора пробы (m^2); t – время (сутки), которое выпало данное количество пыли.

Суммарное поступление твердого вещества используется в дальнейшем при определении элементной «нагрузки» на ландшафты:

$P_{\text{общ}} = (C \times P_n) / 100$, где $P_{\text{общ}}$ – общая нагрузка элемента, т.е. приход элемента (г) на 1 км² площади в течение суток; C – концентрация данного элемента в твердом веществе (пыли), выраженная в вес.% ; P_n – суммарный приход твердого вещества (г/м² в сутки).

2.3. Биогенная миграция

Живые организмы принимают непосредственное участие в геохимической миграции, в ходе которой химические элементы поглощаются организмами, а также оказывают на нее значительное косвенное влияние, создавая определенные условия среды, в которой происходит миграция. Таковы, в частности, окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия, связанные, как правило, с содержанием в ландшафте кислорода, углекислого газа, сероводорода, органических кислот и других продуктов обмена веществ живых организмов.

Закон А.И.Перельмана о
геохимической роли живого вещества:
*основные геохимические особенности
большинства ландшафтов
определяются деятельностью живого
вещества – совокупности живых
организмов.*

Фитогеохимическая миграция

Факторы фитогеохимической миграции:

- **физиологические и биохимические потребности самих растений** (находясь в непрерывном контакте с атмосферой, гидросферой и почвенным покровом, накапливают, помимо комплекса обычных биогенных элементов, разнообразные микроэлементы, набор которых зависит как от физиологических особенностей растений, так и от геохимических особенностей среды, с которой они взаимодействуют);
- **общий химический состав почв** (под влиянием алюминия сокращается поступление в растения хлора, кальция, магния, калия, натрия и железа; азот тормозит усвоение растениями марганца, а калий и натрий, наоборот способствуют накоплению этого элемента в растениях; калий препятствует поступлению в растения железа и кобальта);

- **физико-химические условия почвенной среды** (в восстановительных условиях растения будут предпочтительнее усваивать низковалентные формы элементов, а в окислительных – наоборот; в кислой среде растения поглощают катионогенные элементы, в щелочной – анионогенные);
- **биологическая деятельность микроорганизмов;**
- **климатические условия** (железо накапливается преимущественно в засушливые годы, а марганец, медь, цинк, молибден – во влажные).

Химический состав растений формируется под влиянием большого количества одновременно действующих факторов, сущность которых в значительной степени сводится к зависимости химического состава растений от типа почвы, на которой они произрастают. Но формирование того или иного типа почв тесно связано с географической зональностью. В этой связи обнаруживаются вполне определенные географические закономерности в накоплении в фитомассе химических элементов.

Зоогеохимическая миграция

Вовлечение химических элементов в миграционные пути осуществляется в результате трофической, гнездостроительной, роющей деятельности животных, а также при суточных и сезонных миграциях.

Особое место в зоогеохимической миграции принадлежит птицам, в связи с их способностью перемещаться на большие расстояния.

Особенно большая роль принадлежит птицам в биогеохимических циклах (в частности фосфора) океанических островов и некоторых побережий (в местах колоний птиц накапливается до 1 т/га органического вещества в виде птичьего помета, состоящего из смеси фосфорорганических соединений, хорошо растворимых в воде).

Геохимические показатели биогенной миграции

Наиболее распространенным показателем биогенной миграции является **коэффициент биологического поглощения (K_b)**, который впервые предложил использовать Б.Б. Плынов. Этот коэффициент показывает во сколько раз содержание того или иного элемента больше в золе растения (или животного), чем в литосфере в целом, или в конкретной горной породе, почве. Чем больше величина K_b , тем энергичнее элемент поглощается организмами, в частности растениями.

Ряды биологического поглощения элементов

Группа элементов	Интенсивность накопления или захвата	Коэффициенты биологического поглощения				
		$100 \cdot n$	$10 \cdot n$	n	$0,0n$	$0,0n - 0,00n$
Элементы биологического накопления	энергичного	P, S, Cl, Br, I				
	сильного			Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se		
Элементы биологического захвата	среднего				Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, As, Mo, Hg, Ag, Ra	
	слабого и очень слабого				Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd	