

Геохимические основы исследования объектов природной среды

Как правило, ПДК загрязняющих веществ (ЗВ) в объектах окружающей природной среды (ОПС) значительно превышает уровень их естественного содержания, для характеристики которого существует термин геохимический фон.

Существенное отклонение содержания химических элементов в природных средах от геохимического фона называется геохимической аномалией. В зависимости от характера природных объектов геохимические аномалии подразделяют на литохимические, гидрохимические, атмохимические, биогеохимические.

Геохимические аномалии могут быть положительными, если содержание исследуемого элемента или вещества превышает геохимический фон. В случае дефицита в природных объектах одного или нескольких химических элементов (соединений) по сравнению с геохимическим фоном образуется отрицательная аномалия.

По происхождению геохимические аномалии подразделяют на природные и антропогенные.

В большинстве случаев как природные, так и антропогенные геохимические аномалии вредны для биосферы. Контроль развития аномалий может осуществляться лишь при условии знания параметров геохимического фона, которые являются критериями оценки отклонения состава изучаемого природного объекта от нормы.

Миграция химических элементов в окружающей среде

Зона гипергенеза – это зона разрушения и преобразования горных пород, их минерально-геохимических изменений в верхней части земной коры под воздействием совокупности факторов и агентов физического, химического и биологического характера, выветривания (аэрация, выносы, переотложения растворимых и остаточных продуктов разрушения и т. п.).

Поступление в окружающую среду химических элементов из разрушающихся горных пород литосферы и их последующая миграция происходит в результате поверхностных геохимических процессов по следующей схеме:

химическое взаимодействие минералов с атмосферой и поверхностными водами;

растворение и вынос растворимых компонентов;

перенос в гидросфере;

осаждение в пределах водотока или водоема на суше;

вынос и осаждение в океане.

По определению Александра Евгеньевича Ферсмана, геохимическая миграция – перемещение атомов химических элементов в земной коре, обычно ведущее к их рассеянию или концентрации. Закономерности геохимической миграции определяют специфические особенности химического состава всех объектов природной среды. Различают внутренние факторы миграции, определяемые

физическими и химическими свойствами элементов, и внешние факторы, включающие термодинамическую и химическую обстановку среды миграции.

Внутренние факторы миграции элементов

Ведущую роль при миграции элементов на поверхности земной коры играют их химические свойства. Это связано с тем, что миграция здесь, главным образом, осуществляется в относительно разбавленных водных растворах при сравнительно невысоких температуре и давлении. Поэтому определяющие свойства мигрирующих соединений – их растворимость и способность к обменным реакциям с другими компонентами водного раствора.

Растворимость – это способность вещества образовывать с другими веществами растворы – гомогенные смеси переменного состава. Раствор обычно относят к жидкой молекулярно-дисперсной системе (но могут быть газовые и твердые растворы). В составе раствора выделяют: растворитель (компонент, концентрация которого больше концентрации остальных компонентов). Хорошо растворяются друг в друге подобные по физическим и химическим свойствам вещества («подобное растворяется в подобном»).

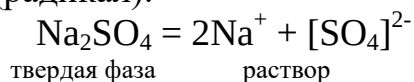
Особый интерес представляют реакции, происходящие с образованием малорастворимых соединений, выпадающих в осадок и заканчивающихся на определенном геологическом этапе наиболее активный этап водной миграции.

Растворимость соединений имеет важное значение для главных (породообразующих) элементов литосферы, которые условно можно разделить на две группы.

Первая группа (группа оснований) объединяет элементы с ярко выраженными щелочными свойствами. В нее входят натрий, калий, кальций, магний, связанные в кристаллических структурах породообразующих минералов преимущественно ионной химической связью. Элементы группы оснований легко выносятся поверхностными водами и мигрируют в водных растворах в виде ионов, составляя катионную часть природных вод суши.

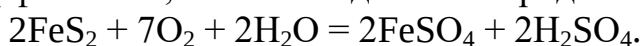
Вторая группа включает породообразующие элементы, обладающие амфотерными или слабокислотными свойствами. Данные соединения с преобладающей ковалентной связью в ряде случаев достаточно хорошо растворимы в воде, однако в водных растворах они диссоциируют в очень слабой степени и мигрируют в связанной форме в виде комплексных ионов или комплексных радикалов.

Диссоциация в этом случае большей частью осуществляется по схеме катион основания – комплексный ион (радикал):

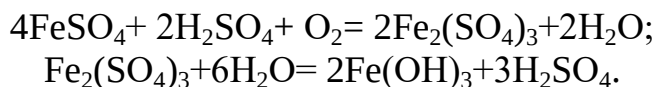


Характерными примерами комплексных ионов являются CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} .

Сульфат-ион привносится в пресные воды континентов главным образом в результате окисления сульфидов (преимущественно пирита FeS_2), рассеянных как в магматических и метаморфических, так и в осадочных породах:



В присутствии свободного кислорода FeSO_4 быстро окисляется и гидролизуется:



Поставщиками серосодержащих ионов в гидросферу являются также вулканические газы, фумаролы и особенно сольфатары, хотя их роль в современный период не столь велика. В районах, расположенных вблизи морей и океанов, существенную роль играет поступление сульфат-иона с атмосферными осадками. Важное значение в кругообороте серы имеют также сернистые соединения, образующиеся при разложении живого вещества.

Анионы, присутствующие в поверхностных водных растворах, завязывают преимущественно ионные связи с катионами группы оснований. Осаждение хорошо растворимых соединений этой группы (хлоридов всех оснований, сульфатов щелочных металлов и магния и др.) в твердую фазу, т.е. выпадение их в осадок, осуществляется только путем упаривания природных растворов в условиях дефицита осадков и повышенной температуры.

С представителями группы переходных элементов анионы поверхностных вод имеют тенденцию образовывать ковалентные связи с получением различных, во многих случаях растворимых, комплексов. Это свойство оказывается важным для миграции микроэлементов. Большая часть их (свинец, цинк, ртуть, кадмий, молибден, бериллий, вольфрам, олово и др.) принадлежит к группе переходных элементов, которые в зависимости от состава растворов могут проявлять как основные, так и кислотные свойства. Наличие подобных свойств у переходных элементов определяет важную с точки зрения геохимической миграции способность этих элементов к образованию комплексных соединений, устойчивых в определенных условиях существования водных растворов (многие металлоорганические комплексы – хелаты хорошо растворимы в воде и таким образом способствуют переносу металлов в поверхностных и грунтовых водах. Мигрируя в почвах, хелаты легко усваиваются растениями, участвуя в геохимическом обмене водных растворов гидросферы и биосферы).

Таким образом, в зависимости от кислотно-основных свойств химических элементов их миграция в природных водах может осуществляться в ионной форме (главным образом, сильные основания), а также в форме комплексных ионов, связывающих переходные элементы-амфолиты и комплексообразователи с элементами, имеющими кислотные свойства. Химические свойства элементов в условиях поверхности земной коры являются ведущими факторами их геохимической миграции. Тип связи и особенности миграции оказывают влияние как на характер поступления неорганических соединений в объекты природной среды, так и на форму их существования и накопления.

Внешние факторы миграции элементов

Среди внешних факторов миграции элементов главное место занимает химическая обстановка среды миграции, которая определяется значением водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) Eh среды миграции.

Колебания величин рН поверхностных водных растворов обычно ограничиваются пределами 3...9. Осадки и речные воды, как правило, имеют нейтральную или близкую к ней среду (рН=7). В условиях низких значений рН значительно увеличивается растворимость и миграционная способность металлов. Так, аномально кислые воды (воды торфяников рН=5...3, воды, омывающие угольные месторождения) помимо отрицательного влияния на растительность и животный мир транспортируют в повышенном количестве многие металлы Co^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Zr^{4+} . В обычных незагрязненных природных водах, имеющих нейтральную реакцию, содержание этих элементов ничтожно мало, и, как правило, не обнаруживается существующими методами анализа.

Таким образом, кислые и слабокислые природные воды с рН<6 наиболее благоприятны для переноса большинства микроэлементов.

Повышение рН водного раствора способствует переносу комплексов таких элементов как шестивалентные хром, молибден пятивалентные мышьяк и ванадий. Перечисленные элементы подвижны в щелочных растворах с рН > 7.

Концентрации макроэлементов литосферы (железо, алюминий, кремний) достаточно высоки, и в связи с этим их содержание в водах в значительной степени зависит от растворимостей соответствующих соединений, образующихся в зоне гипергенеза, в том числе оксидов и гидроксидов. Так, растворимость гидроксида трехвалентного железа при уменьшении рН с 8 до 6 увеличивается на четыре порядка.

Гидроксид алюминия подвижен только в аномально кислых (рН < 4,5) и аномально щелочных (рН > 9) поверхностных водах, что определяется четко выраженной амфотерной природой алюминия. В условиях поверхности Земной коры перенос алюминия кислыми водами происходит довольно редко, прежде всего, это касается кислых рудничных вод, кислых термальных подземных вод и техногенных кислых вод.

В отличие от железа и алюминия, кремний, являющийся элементом с четко выраженными, хотя и слабыми кислотными свойствами, в большей степени растворим в водах с повышенной щелочностью (рН > 8).

Окислительно-восстановительный потенциал Eh.

Большинство химических реакций в зоне гипергенеза являются окислительно-восстановительными. К числу наиболее сильных окислителей, встречающихся на поверхности земной коры, относятся кислород, галогены, сера. Активными окислителями считаются также Fe^{3+} , Mn^{4+} , S^{6+} , As^{5+} , V^{6+} , Cr^{6+} . Наиболее активные восстановители – многие органические соединения, а также Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} , Co^{2+} .

Окислительно-восстановительный потенциал Eh является важной геохимической константой любого природного раствора, определяющей его способность к окислению или восстановлению ионов.

Знание окислительно-восстановительного потенциала среды миграций позволяет судить о вероятных формах переноса микроэлементов и делать выводы о возможности переноса или осаждения тех или иных металлов в конкретных геохимических условиях.

Окислительно-восстановительные потенциалы химических реакций находятся в тесной зависимости от рН водного раствора. Это объясняется ведущей ролью в

окислительно-восстановительных реакциях концентрации ионов H^+ и OH^- , определяющих рН растворов.

Многие окислительно-восстановительные реакции, идущие в сторону окисления катиона, требуют значительно меньшего Eh в щелочных условиях, что наглядно показано на примере железа. Если в сильноокислых средах (зона окисления сульфидных месторождений, кислые болота тайги) граница перехода двухвалентного железа в трехвалентное лежит в пределах от +0,4 до +0,8 В, то в щелочных средах (почвы выветривания пустынь) эта граница ниже нуля (значение Eh отрицательное).

Воды зоны гипергенеза, содержащие в растворенном виде свободный кислород, обычно характеризуются колебаниями Eh от +0,150 до +0,700 В. В грунтовых водах с глубиной Eh уменьшается от значений, свойственных поверхностным кислородным водам, до тысячных долей вольта на глубине более 100...200 м. Наиболее низкие (ниже нуля) значения Eh свойственны восстановительным водам нефтяных залежей.

Составитель: Л.В. Козырева, профессор кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология» ФГБОУ ВО ТвГТУ

Список использованных источников

1. Хаустов, А.П. Экологический мониторинг : учебник для вузов : в составе учебно-методического комплекса / А.П. Хаустов, М.М. Редина. - 2-е изд. - Москва : Юрайт, 2022. - (Высшее образование). - Образовательная платформа Юрайт. - Текст : электронный. - ISBN 978-5-534-10447-9. - URL: <https://urait.ru/book/ekologicheskiiy-monitoring-489133>. - (ID=113114-0)

2. Бояринова, С. П. Мониторинг среды обитания : учебное пособие / С. П. Бояринова. — Железногорск : Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2017. — 130 с. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/66912.html>. - (ID=147174-0)

3. Дмитренко, В.П. Экологический мониторинг техносферы : учебное пособие для вузов по направлению 280700 - «Техносферная безопасность» / В.П. Дмитренко, Е.В. Сотникова, А.В. Черняев. - 2-е изд. ; испр. - Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2014. - (Учебник для вузов. Специальная литература). - ЭБС Лань. - Текст : электронный. - ISBN 978-5-8114-1326-3. - URL: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4043. - (ID=110115-0)

4. Каракеян, В. И. Экологический мониторинг : учебник для вузов / Е. А. Севрюкова ; под общей редакцией В. И. Каракеяна. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 397 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-02491-3. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/490089>. - (ID=147171-0)