

Олена МІТРЯСОВА
Андрій МАЦ

ГЕОХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Навчальний
посібник

ОЛДІ
ПІУС

ЧОРНОМОРСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ПЕТРА МОГИЛИ

Олена МІТЯСОВА
Андрій МАЦ

ГЕОХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Навчальний посібник

Одеса • 2026 • Олді+

Рецензенти:

Сергій РУДИШИН, професор кафедри теорії і методики викладання природничих дисциплін Глухівського національного педагогічного університету імені Олександра Довженка, доктор педагогічних наук, кандидат біологічних наук, професор;

Світлана СОВІРА, професор кафедри біології та хімії Уманського національного університету, доктор педагогічних наук, професор;

Олена КОФАНОВА, професор кафедри геоінженерії Національного технічного університету України «КПІ імені Ігоря Сікорського», доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор

*Рекомендовано Вченою радою
Чорноморського національного університету імені Петра Могили
(протокол № 9 від 31 серпня 2026 року)*



Co-funded by
the European Union

Мітрясова О. П.
М67 Геохімія навролишнього середовища : навчальний посібник / О. П. Мітрясова, А. Д. Мац ; Чорноморський національний університет імені Петра Могили. – Одеса : Олді+, 2026. – 232 с.

ISBN 978-617-8555-14-6

Навчальний посібник присвячений вивченню основ геохімії навролишнього середовища – науки про поширення, розподіл, форми знаходження, закономірності міграції та концентрації хімічних елементів й ізотопів у геосферах Землі. Матеріал посібника логічно структурований за чотирма змістовими модулями, що дозволяє послідовно опанувати теоретичні основи та прикладні аспекти науки: «Хімічні елементи у природі»; «Фізична геохімія»; «Геохімія ендегенних і екзогенних процесів»; «Геохімія техногенних процесів».

Кожна тема посібника супроводжується практичними заняттями і відповідно питаннями для контролю знань, практичними кейсами, що сприяє закріпленню теоретичних знань.

Посібник призначений для здобувачів вищої освіти за природничими спеціальностями, зокрема «Екологія», «Географія», а також буде корисним для викладачів, науковців і фахівців у галузі охорони довкілля та раціонального природокористування.

УДК 550.4:502.2(075.8)

ЗМІСТ



ПЕРЕДМОВА.....	7
МОДУЛЬ I. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ У ПРИРОДІ.....	10
ТЕМА 1.1. ОСНОВНІ ЕТАПИ РОЗВИТКУ ТА ПРЕДМЕТ ГЕОХІМІЇ.....	10
1.1.1. Еволюція геохімії: від витоків до цифрової епохи.....	10
1.1.2. Історія розвитку ідей геохімії. Роботи Ф. У. Кларка, В. І. Вернадського, В. М. Гольдшмідта, О. Є. Ферсмана тощо	13
1.1.3. Значення періодичного закону для розвитку геохімії	16
1.1.4. Основні поняття геохімії: жива речовина, біосфера, біогеохімічні процеси	18
1.1.5. Зв'язок геохімії з іншими науками	21
Практичне заняття.....	25
ТЕМА 1.2. БУДОВА ЗЕМЛІ	28
1.2.1. Склад оболонок Землі (ядро, мантія, кора) та методи їх оцінки.....	28
1.2.2. Диференціація мантії	33
1.2.3. Гіпотеза зонної плавки О. В. Виноградова	35
1.2.4. Земна кора як продукт диференціації мантії	36
1.2.5. Походження атмосфери та гідросфери Землі за рахунок ударної дегазації мантії	37
Практичне заняття.....	40
ТЕМА 1.3. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПОШИРЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ	42
1.3.1. Хімічні елементи у біосфері, класифікація та функціональна роль	43
1.3.2. Вміст хімічних елементів в біосфері та організмі людини	45
1.3.3. Хімічний склад земної кори як чинник біосфери.....	46
1.3.4. «Космічне поширення» елементів і їх нуклідів	48
1.3.5. Вік елементів та радіогенна хронологія	50
Практичне заняття.....	52
ТЕМА 1.4. ГЕОХІМІЧНІ КЛАСИФІКАЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ. ФОРМИ ТА НОСІЇ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	55
1.4.1. Геохімічна класифікація хімічних елементів за Гольдшмідтом.....	55
1.4.2. Геохімічна класифікація Гольдшмідта, Вернадського, Беуса	56
1.4.3. Види існування хімічних елементів	59
1.4.4. Форми і носії існування хімічних елементів	60
Практичне заняття.....	65

ТЕМА 1.5. РОЗСІЯННЯ І КОНЦЕНТРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ	69
1.5.1. Головні закономірності середньої поширеності	69
1.5.2. Приклади концентрування і розсіяння елементів	75
1.5.3. Чинники, що визначають динаміку розсіяння та концентрації	78
Практичне заняття	80
МОДУЛЬ II. ФІЗИЧНА ГЕОХІМІЯ	85
ТЕМА 2.1. МІГРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ У ПРИРОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ, ЇЇ ВИДИ І ЧИННИКИ	85
2.1.1. Чинники і форми міграції елементів	85
2.1.2. Фізико-хімічна міграція елементів	87
2.1.3. Поняття про ізоморфізм	89
2.1.4. Геохімічні бар'єри, їх природа	90
Практичне заняття	93
ТЕМА 2.2. ЗАКОНОМІРНОСТІ ІЗОМОРФІЗМУ	98
2.2.1. Ізоморфізм. Закон розсіяння Вернадського – Кларка	98
2.2.2. Ряди ізоморфізму В. Вернадського	99
2.2.3. Гетеровалентний ізоморфізм. Діагональні ряди Ферсмана	102
2.2.4. Ізоморфізм як чинник, що визначає закономірності розподілу мікроелементів	104
Практичне заняття	106
ТЕМА 2.3. ГЕОХІМІЯ ІЗОТОПІВ	108
2.3.1. Ізотопи і радіоактивність. Стабільні ізотопи як індикатори геохімічних процесів	108
2.3.2. Визначення абсолютного віку: радіовуглецевий; калій-аргоновий; уран-торій-свинцевий методи	111
2.3.3. Штучні радіоактивні ізотопи, їх походження та джерела постачання в навколишнє середовище	121
2.3.4. Глобальні випадіння Цезія-137, Стронція-90, закономірності їх розподілу	122
Практичне заняття	125
МОДУЛЬ III. ГЕОХІМІЯ ЕНДОГЕННИХ І ЕКЗОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ ..	129
ТЕМА 3.1. ГЕОХІМІЯ МАГМАТИЧНОГО ПРОЦЕСУ	129
3.1.1. Диференціація елементів	130
3.1.2. Роль летких компонентів на мобільність та концентрацію речовини в магмі	133
3.1.3. Специфічні закономірності притаманні рідкісним та розсіяним елементам під час формування різних типів вивержених порід	135
3.1.4. Зміна тиску та температури в магматичній камері, що визначає послідовність виділення мінералів та еволюцію складу розплаву	137

3.1.5. Металогенічна спеціалізація.....	140
Практичне заняття.....	143
ТЕМА 3.2. ГЕОХІМІЯ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ.....	145
3.2.1. Генезис гідротермальних розчинів та джерела речовини	146
3.2.2. Транспортування елементів у гідротермальних флюїдах	148
3.2.3. Геохімічні бар'єри: Механізми випадання мінералів.....	150
3.2.4. Метасоматоз та хімічна взаємодія флюїду з породою.....	151
3.2.5. Концентрування речовини: критичні умови промислового рудоутворення	152
3.2.6. Екологічні аспекти та сучасний погляд на гідротермальні системи	153
Практичне заняття.....	156
ТЕМА 3.3. ГЕОХІМІЯ АТМОСФЕРИ І ПІДРОСФЕРИ.....	159
3.3.1. Еволюція атмосфери.....	159
3.3.2. Глобальні геохімічні механізми, які підтримують стабільність газового складу повітряної оболонки Землі в сучасну епоху. Взаємодія океан-атмосфера	161
3.3.3. Цикл масообміну речовиною (зокрема Карбоном) між світовим океаном та нижніми шарами атмосфери.....	163
3.3.4. Хімізм гідросфери.....	164
3.3.5. Природні чинники, які є визначальними для формування сольового складу та розподілу мікроелементів у морських і прісних водах	166
3.3.6. Техногенний вплив	170
3.3.7. Вплив циклів Оксигену, Нітрогену та Карбону на підтримку життя та регуляцію глобального клімату Землі	171
Практичне заняття.....	176
ТЕМА 3.4. ГЕОХІМІЯ ОСАДОВОЇ ОБОЛОНКИ.....	179
3.4.1. Геохімічна класифікація осадових утворень за В. Гольдмідтом	179
3.4.2. Осадово-седиментаційний цикл	182
3.4.3. Типи літогенезу	184
3.4.4. Зональність осадових утворень як результат диференціації	185
3.4.5. Геохімія кір вивітрювання та континентальних відкладів	186
3.4.6. Геохімічний баланс Оксигену та Карбону.....	190
3.4.7. Органічна речовина опадів	191
Практичне заняття.....	193
МОДУЛЬ IV. ГЕОХІМІЯ ТЕХНОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ.....	197
ТЕМА 4.1. ОСНОВНІ ТИПИ ТЕХНОГЕНЕЗУ	197
4.1.1. Техногенез як геохімічний чинник	197
4.1.2. Порушення природних геохімічних циклів людиною	200
4.1.3. Техногенні ландшафти	202

4.1.4. Пріоритетні забруднювачі	204
Практичне заняття.....	209
ТЕМА 4.2. ГЕОХІМІЯ ОСНОВНИХ ТИПІВ ТЕХНОГЕННИХ	
ЛАНДШАФТІВ	213
4.2.1. Геохімічні особливості міст	213
4.2.2. Геохімічні особливості гірничо-промислових територій	216
4.2.3. Геохімічні особливості сільськогосподарських та інших ландшафтів	219
4.2.4. Еколого-геохімічне оцінювання навколишнього середовища.....	224
Практичне заняття.....	226
ЛІТЕРАТУРА.....	230



ПЕРЕДМОВА



Дорогий читаче!

Майбутнє нашої планети та якість життя людства безпосередньо залежать від розуміння основних хімічних і біогеохімічних процесів, що безперервно перебігають у зовнішніх оболонках Землі. Ви тримаєте в руках навчальний посібник, покликаний стати вашим надійним путівником у світ геохімії навколишнього середовища – дисципліни, яка посідає одне з провідних місць у системі природничих навчальних дисциплін спеціальності «Екологія».

Чому геохімія є ключем до екології? Земля – це велетенський хімічний реактор, де гірські породи, вода, повітря та живі організми утворюють єдину динамічну систему. Саме геохімічній інформації належить одне з провідних місць у процесі формування екологічних моделей та прогнозів антропогенного впливу на довкілля.

Мета курсу полягає у формуванні сучасних знань про хімічний склад земної кори та живої речовини, закономірності поширення й міграції хімічних елементів, а також в опануванні геохімічних методів розв'язання теоретичних і прикладних задач. Основні завдання спрямовано на вивчення поширення хімічних елементів в атмосфері, гідросфері та осадовій оболонці Землі, розподілу хімічних забруднювачів за їх рухливістю й ступенем небезпеки для живих організмів, а також принципів оцінки геохімічної ситуації та техногенних аномалій. Практичні уміння, яких ви набудете, дозволять впевнено використовувати геохімічну інформацію під час виконання екологічних оцінок та експертиз, готувати дані для математичного й екологічного моделювання природних об'єктів, визначати ступінь небезпеки розвитку негативних геохімічних явищ і процесів.

Матеріал посібника структуровано за модульним принципом, що послідовно веде від базових законів поширення хімічних елементів до аналізу техногенних ландшафтів.

Модуль I. Хімічні елементи у природі охоплює історію розвитку ідей геохімії, вчення про біосферу та живу речовину, значення Періодичного закону. Вивчається будова та склад оболонок Землі (ядро, мантія, кора), походження атмосфери й гідросфери, космічне та земне поширення елементів, радіогенна хронологія, геохімічні класифікації, а також форми існування й розсіяння елементів у природі.

Модуль II. Фізична геохімія пояснює чинники та види міграції елементів, фізико-хімічні процеси та природу геохімічних бар'єрів. Детально розглядаються закони ізоморфізму, геохімія стабільних і радіоактивних ізотопів, методи абсолютної геохронології, а також глобальні випадіння техногенних радіонуклідів та закономірності їх розподілу.

Модуль III. Геохімія ендегенних і екзогенних процесів присвячений геохімії магматичного та гідротермального процесів, умовам транспортування та концентрування речовини, метасоматозу та хімічній взаємодії флюїдів із породами. Висвітлюються еволюція та хімізм атмосфери і гідросфери, взаємодія океану з атмосферою, глобальні біогеохімічні цикли Оксигену, Нітрогену й Карбону, осадово-седиментаційний цикл та геохімія кір вивітрювання.

Модуль IV. Геохімія техногенних процесів розкриває техногенез як планетарний геохімічний чинник та порушення людиною природних біогеохімічних циклів.

Сучасна геохімія стрімко виходить за межі класичної описової науки, перетворюючись на високотехнологічну аналітичну, прогнозну й управлінську дисципліну. Серед ключових тенденцій, які формують обличчя науки сьогодні є цифрова геохімія, Big Data та штучний інтелект, сучасний екологічний моніторинг, який аналізує гігантські масиви даних щодо вмісту тисяч сполук у довкіллі. Використання геоінформаційних систем, геостатистики та машинного навчання дозволяє створювати високоточні 3D-моделі міграції політантів, розпізнавати приховані техногенні аномалії та прогнозувати довгострокові екологічні наслідки.

Вивчення геохімії навколишнього середовища – це не просто запам'ятовування хімічних формул чи таблиць поширеності елементів. Це формування особливого геохімічного

мислення, здатного бачити зв'язки між краплею дощу, мінералом у ґрунті, зеленим листом та здоров'ям людини. У сучасному світі, де людська діяльність за своїми масштабами зрівнялася з геологічними силами планети, саме фахові екологи з глибокою базовою підготовкою покликані стати оберегами гармонії між цивілізацією та біосферою.

Бажаємо вам захоплюючого та плідного навчання, наукової допитливості та успішного опанування цього курсу!

Автори навчального посібника



МОДУЛЬ І

ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ У ПРИРОДІ

ТЕМА 1.1. ОСНОВНІ ЕТАПИ РОЗВИТКУ ТА ПРЕДМЕТ ГЕОХІМІЇ



Про що ви дізнаєтесь у цій темі:

- 1.1.1. Еволюція геохімії: від витоків до цифрової епохи
- 1.1.2. Історія розвитку ідей геохімії. Роботи Ф. У. Кларка, В. І. Вернадського, В. М. Гольдшміда, О. Є. Ферсмана тощо.
- 1.1.3. Значення періодичного закону для розвитку геохімії.
- 1.1.4. Основні поняття геохімії: жива речовина, біосфера, геохімічні процеси.
- 1.1.5. Зв'язок геохімії з іншими науками.

Ключові поняття

<i>Геохімія</i>	<i>Geochemistry</i>
<i>Предмет геохімії</i>	<i>Subject of geochemistry</i>
<i>Кларк елемента</i>	<i>Clarke of element</i>
<i>Міграція елементів</i>	<i>Migration of elements</i>
<i>Геохімічний цикл (колообіг)</i>	<i>Geochemical cycle</i>
<i>Біосфера</i>	<i>Biosphere</i>
<i>Жива речовина</i>	<i>Living matter</i>
<i>Біогеохімія</i>	<i>Biogeochemistry</i>
<i>Біогеохімічна провінція</i>	<i>Biogeochemical province</i>
<i>Періодичний закон</i>	<i>Periodic law</i>

1.1.1. Еволюція геохімії: від витоків до цифрової епохи

Геохімія сьогодні – це не просто опис хімічного складу гірських порід, а динамічна оповідь про подорож атомів у часі та просторі. Як самостійна дисципліна, вона виникла на перетині геології та хімії, поставивши за мету розгадати закони

міграції, розподілу та концентрації елементів у різних геосферах нашої планети та поза її межами.

Геохімія – наука, яка вивчає хімічний склад Землі, поширення хімічних елементів, закономірності розповсюдження хімічних елементів у різних геосферах, закони їхньої поведінки.

Історія науки почалася з терміну німецького хіміка К. Ф. Шенбейна (1838), проте її справжній концептуальний каркас збудували титани думки XX століття.

Ф. У. Кларк першим наважився на глобальне узагальнення, підрахувавши середній склад земної кори. Його праця дала науці точку відліку – «кларк» елемента, без якого неможливо оцінити аномалії чи багатство родовищ.

В. І. Вернадський здійснив справжню інтелектуальну революцію, визначивши геохімію як «історію хімічних елементів планети». Він був першим, хто побачив у живому організмі не просто біологічний об'єкт, а потужну геологічну силу, заснувавши біогеохімію.

В. М. Гольдшмідт заклав кристалохімічний підмурок, пояснивши, чому одні елементи прагнуть до заліза в ядрі, а інші – до силікатів у корі. Його ідеї розвивали О. Є. Ферсман, який присвятив життя енергетиці геохімічних процесів, та В. В. Ковальський, чий дослідження біогеохімічних провінцій стали основою сучасної екологічної медицини.

Сьогодні геохімія вийшла далеко за межі «микрої хімії» минулого. Сучасний геохімік використовує прецизійні методи мас-спектрометрії (ICP-MS) та електронного мікроскопу, що дозволяють зафіксувати присутність атомів-свідків у концентраціях на рівні однієї мільйонної частки.

Наука розгалужилася на високотехнологічні напрями:

- Ізотопна геохімія працює як «годинник» планети, дозволяючи з точністю до мільйонів років визначати вік мінералів.
- Екогеохімія стала інструментом виживання людства, вивчаючи техногенні потоки речовин та попереджаючи забруднення довкілля.
- Космохімія розширила горизонти до масштабів Всесвіту, аналізуючи ґрунти Марса, Місяця та речовину далеких астероїдів, що допомагає зрозуміти генезу нашої Сонячної системи.

Предметом вивчення геохімії є:

- кількісний та якісний розподіл хімічних елементів на Землі – в геосферах, окремих регіонах, провінціях, масивах, породах, мінералах;
- кількісний та якісний розподіл хімічних елементів у Космосі. Дослідження речовини метеоритів, Місяця, Венери, Марсу та інших планет і небесних тіл; хімізм природних процесів мінералоутворення, моделювання цих процесів за лабораторних умов;
- закони розподілу елементів по фазах при різних геохімічних процесах, дослідження форми знаходження елементів в мінералах;
- типоморфізм мінералів, тобто історія мінералів записана на них самих, яка проявляється через їх склад, мікродомішки і властивості (колір, спектри люмінесценції, спектри поглинання, спектри ЯМР тощо);
- ізотопна геохімія з її можливостями визначати вік мінералів, визначати джерела речовини та їх природу;
- комплексне використання земних ресурсів, попередження забруднення геосфер, охорона довкілля;
- прикладна геохімія – геохімічні методи пошуків корисних копалин які засновані на вивченні закономірностей розподілу хімічних елементів в літосфері, атмосфері, гідросфері та біосфері.

Важливим аспектом залишається прикладна геохімія. В епоху енергопереходу вона фокусується на пошуку критичних металів (літію, кобальту, рідкісноземельних елементів), необхідних для «зелених» технологій. В Україні ці дослідження концентруються в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, де традиції Вернадського поєднуються з сучасним комп'ютерним моделюванням геохімічних полів.

Отже, геохімія трансформувалася з описової дисципліни у прогностичну силу, яка не лише пояснює минуле Землі, а й моделює її стає майбутнє, захищаючи ресурси та здоров'я планети.

1.1.2. Історія розвитку ідей геохімії. Роботи Ф. Ү. Кларка, В. І. Вернадського, В. М. Гольдшмідта, О. Є. Ферсмана тощо

Історія геохімії вимальовується поступово на фоні загального розвитку природознавства, переважно у зв'язку зі становленням хімії.

У кінці XVIII ст. завдяки відкриттю кисню, азоту, вуглекислого газу і розшифровці хімічного складу повітря у наукових колах Парижу і Лондона активно обговорювалося значення газів у житті рослин.

У цей час А. Лавуазьє розв'язав задачу кількісної оцінки хімічних елементів, вивчив явище еквівалентного обміну кисню і вуглекислого газу рослинами. Цими роботами він заклав основу сучасних уявлень про геохімію Карбону в біосфері. Пересвідчившись у тім, що головний хімічний елемент органічної речовини Карбон рослини одержують з повітря, а під час розкладання рослинних залишків Карбон у складі вуглекислого газу знову повертається до атмосфери, А. Лавуазьє прийшов до висновку про універсальність механізму колообігу у процесі взаємодії живих організмів з природою.

Незадовго до своєї трагічної загибелі від революційного терору А. Лавуазьє написав трактат «Колообіг елементів на поверхні земної кулі», де обґрунтував ідею циклічного обміну хімічних елементів між трьома царствами природи: мінеральним, рослинним і тваринним. У цьому трактаті він поставив питання, на яке за двісті років прагне дати відповідь біогеохімія: *якими шляхами здійснює природа цей колообіг речовин між трьома своїми царствами?*

Після робіт А. Лавуазьє стало очевидно, що живі організми в основному складаються з елементів, що утворюють на поверхні Землі гази, і, що в хімії життя важливе значення має взаємозв'язок організмів з газами атмосфери. Ця проблема продовжувала залишатися в центрі уваги на початку XIX ст.

У 1841 р. два видатних французьких учених: знаменитий хімік Жан-Батист Дюма (хімік-органік) і Жан-Батист Буссенго (агрохімік, мандрівник і натураліст) сформулювали ідею циклічного колообігу газів у системі живі

організми – атмосфера («...ми бачимо, що первинна атмосфера Землі поділилася на три великі частини: одна з них утворює сучасне атмосферне повітря, друга представлена рослинами, третя – тваринами... Отже, усе, що повітря дає рослинам, рослини надають тваринам, тварини ж повертають повітря; вічне коло» – Вернадский В. І. Нариси геохімії, 1934, 172).

Крок у пізнанні біогеохімічних циклів на суші пов'язаний з дослідженнями видатного німецького хіміка Ю. Лібіха. Він показав, що хімічні елементи поступають в рослини двома шляхами: одні, як Карбон – з повітря, інші – у вигляді водних розчинів з ґрунту. Ю. Лібіх провів широкі дослідження, послідовно визначивши склад ґрунтів і вміст мінеральних речовин у різних органах рослин і тварин, продуктах їх життєдіяльності. Численними аналізами він довів, що рослини вибірково поглинають з ґрунту хімічні елементи. На основі цього відкриття Ю. Лібіх розробив широко відому теорію мінерального живлення рослин і поклав початок вивченню циклічної міграції елементів у системі ґрунт–рослина–ґрунт, що одержала пізніше назву біологічного колообігу.

Значення робіт Ю. Лібіха для геохімії:

- визначено шляхи експериментального вивчення геохімічних циклів більшої частини хімічних елементів, перевів проблему взаємодії живих організмів і мінеральної природи з області філософських догматів у площину конкретних наукових досліджень і практичної діяльності.

- доведено, що людина може керувати біологічним колообігом, штучно вводячи у міграційні цикли додаткову масу елементів. У його видатній праці «Хімія у доповненні до землеробства і фізіології рослин», виданої у Німеччині в 1840 р., уперше було зроблено спробу розглянути долю народів і країн у зв'язку з порушенням природного масообміну окремих хімічних елементів.

У 80-х роках XIX ст. в Росії виникло генетичне ґрунтознавство. Його фундатор видатний учений, професор Петербурзького університету В. В. Докучаєв розглядав утворення (генезис) ґрунту, як результат взаємодії багатьох чинників–ґрунтоутворювачів: гірською породою, рослинами, тваринами, кліматичних умов, форм рельєфу, ґрунтових вод.

Власне «геохімічна епоха» почалась після появи робіт Ф. У. Кларка та В. І. Вернадського.

Ф. У. Кларк, провідний хімік геологічної служби США, у 1889 р. опублікував епохальну роботу «Розповсюдженість хімічних елементів», яка є першим узагальненням даних про хімічний склад земної кори (опрацьовано 880 аналізів по 10 елементам). Він вважав що його дані відображають хімічний склад перших 16 км земної кори. Окрім того Кларк зробив важливі кроки на шляху до розуміння походження елементів та обґрунтуванню системного підходу в геохімії.

Ось так, зокрема, у 1924 р. Ф. У. Кларк уявляв зміст геохімії: *«Кожна порода може бути розглянута, як хімічна система, в якій різні агенти (дії) могли продукувати хімічні зміни. Кожна така зміна є порушенням рівноваги з наступним утворенням нової системи, більш стійкої за нових умов. Вивчення цих змін і є областю геохімії. Визначити, які зміни можливі, коли і як вони проявляються, спостерігати явища котрі їх викликають, відмічати кінцевий результат ... є функціями геохіміка. ... З геологічної точки зору тверда кора Землі є головним об'єктом вивчення, і реакції, які в ній мають місце, можна зручно класифікувати за трьома головними напрямками: перший – реакції між суттєвими складовими земної кори як такої; другий – реакції, обумовлені взаємодією з водною оболонкою; третій – реакції, викликані дією атмосфери».*

Праця Ф. Кларка "The Date of Geochemistry" була першим об'єктивним обґрунтуванням закономірностей розподілу головних хімічних елементів у земній корі. Ученим було введено поняття «кларк».

Кларк – це середній вміст хімічного елемента у земній корі. Розрізняють масові (вагові), атомні та об'ємні кларки. Масові кларки – це середні масові вмісти елементів, виражені у відсотках або грамах на тону. Атомні кларки відображають процентну кількість числа атомів, а об'ємні показують, який об'єм породи у відсотках займає даний елемент.

В. І. Вернадський створив концепцію «немінеральної», «розсіяної» форми знаходження хімічних елементів. Усі елементи є всюди, питання лише в якості методів досліджень. В. І. Вернадський чітко визначив предмет геохімії, визначив

коло її проблем. *«Геохімія науково вивчає хімічні елементи ... Вона вивчає їх історію, їх розподіл та рух в просторі-часі, їх генетичні на нашій планеті співвідношення».*

Досліджуючи колообіг Оксигену В. І. Вернадський першим зробив сенсаційний висновок – весь вільний кисень атмосфери є продуктом життєдіяльності живої речовини Землі (і це за умови коли розпад і окиснення живої речовини, окиснення величезних кількостей атомів Fe, Mn, Cr, S тощо постійно поглинають величезні кількості кисню). Дослідження на межі геології, біології, палеонтології і відкриття планетарної ролі живої речовини дозволили В. І. Вернадському в середині 20-х років XX ст. заснувати нову науку – біогеохімію.

Значний внесок у розвиток геохімії належить учню В. І. Вернадського О. Є. Ферсману та норвежцю В. М. Гольдшміту. Їх дослідження дозволяють цих вчених також вважати засновниками геохімії.

О. Є. Ферсман створив і прочитав (1912 р.) перший курс геохімії, видав (1933–1939 рр.) перший підручник з геохімії в 4-х томах, заснував Геохімічний інститут і створив школу геохіміків. Відкриття, в результаті проведених О. Є. Ферсманом досліджень, низки родовищ підтвердило практичне значення геохімії як науки.

В. М. Гольдшміт ще у своїй докторській дисертації у 1911 р. сформулював знамените правило фаз: за змінних температури і тиску кількість мінералів (фаз) визначається кількістю компонентів, що беруть участь в реакції. До того Гольдшміт створив кристалохімічний напрям у геохімії, розробив концепцію міграції, вирахував йонні радіуси, заклав основи геохімії мінералів.

1.1.3. Значення періодичного закону для розвитку геохімії

У другій половині XIX ст. сталися події що безпосередньо заклали фундамент геохімії як науки:

- відкриття періодичного закону (1869 р.);
- синтез мінералів і моделювання природних умов мінералоутворення;

- створення генетичної мінералогії (мінерали не вічні);
- відкриття явища радіоактивності (яке показало, що не вічні і атоми).

Відкриття періодичного закону ґрунтувалося на роботах Р. Бойля, Д. Дальтона тощо. Близьким до його відкриття був німецький вчений Ю. Мейер, який у 1868 р. показав залежність атомних об'ємів від атомних мас. Зміст відкритого Менделєєвим Д. І. у 1869 році періодичного закону такий: «Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від величини атомних мас елементів».

Сучасне формулювання: **властивості хімічних елементів та їх сполук знаходяться у періодичній залежності від заряду ядра атома.**

Відповідно до періодичного закону, ключовими властивостями елементів, що циклічно повторюються, вважаються:

- валентність;
- спорідненість до кисню;
- стійкість карбонатів і сульфатів;
- здатність утворювати йонні кристали;
- тенденція до комплексоутворення;
- ізоморфізм в кристалах.

До того ж повторюваними виявились такі фізичні властивості:

- температури плавлення і кипіння;
- коефіцієнт теплового розширення;
- молярний об'єм;
- частота емісійного спектру;
- потенціал йонізації.

Важливість періодичного закону для геохімії в тому, що основний зміст геохімії у всіх її стосується його.

У 1913 р. було відкрито (Г. Мозлі) зв'язок між частотою лінії спектру характеристичного рентгенівського випромінювання та порядковим номером елементу

Нині в періодичній таблиці 118 елементів (89 природних, а решта отримані штучно);

У кожній клітинці таблиці знаходиться не один елемент з чіткою атомною масою, а родина ізотопів. Нині відомо

понад 1500 ізотопів. Властивості ізотопів одного і того ж елементу можуть суттєво відрізнятися. Співвідношення ізотопів різні в різних місцях нашої планети і змінюються з часом (на цьому засновано ізотопні методи визначення віку). Час існування («життя») ізотопів змінюється від $1 \cdot 10^{-11}$ до $4.5 \cdot 10^{17}$ с, але в будь-якому випадку є конкретною, не безкінечною величиною (елементи не вічні!). Розповсюдженість елементів у природі є показником стійкості їх ядер а не оболонок.

Періодичність властивостей обумовлена тим, що в межах періоду із збільшенням атомної маси розповсюдженість елементів у природі є показником стійкості їх ядер а не оболонок;

Періодичність властивостей обумовлена тим, що в межах періоду із збільшенням атомної маси відбувається наростання властивостей протилежних початковим. Через це важливими для геохімії є вертикальні, горизонтальні та діагональні напрямки («геохімічні зірки» за О. Є. Ферсманом). Геохімія є стиковою наукою геології та хімії.

Існують три основні аспекти геохімічних досліджень:

- геохімія процесів – вивчення міграції елементів в певному процесі, тобто загальні принципи та особливості реалізації цього процесу в різних системах (вивітрювання польових шпатів має місце і в ґрунтах, і в корах вивітрювання, і в мулі, і в водоносних горизонтах;
- геохімія систем – вивчення міграції елементів у певних системах, для яких характерні протилежні взаємопов'язані процеси;
- геохімія елементів – вивчення міграції конкретного елемента в різних процесах і системах.

1.1.4. Основні поняття геохімії: жива речовина, біосфера, біогеохімічні процеси

Теоретичну основу геохімії складає вчення про живу речовину і біосферу, розроблене В. І. Вернадським.

При великій різноманітності розмірів, морфології і фізіологіях живих організмів загальною для них всіх умовою існування є обмін речовин зі середовищем мешкання. Хоча живі організми становлять незначну частину маси зовнішніх

оболонки Землі, сумарний ефект їх геохімічної діяльності з урахуванням чинника часу має важливе планетарне значення. Унаслідок того, що організми поглинають хімічні елементи селективно, відповідно до фізіологічних потреб, у навколишньому середовищі відбувається біогенна диференціація елементів. Не менше значення має геохімія метаболізму. Газоподібні метаболіти, надходячі до газової оболонки, поступово змінюють її склад. Рідкі метаболіти і продукти відмирання впливають на кислотно-лужні і окисно-відновні властивості природних вод, які закономірно перетворюють верхню частину літосфери, витягують з неї певні хімічні елементи, залучають їх у водну міграцію та в кінцевому результаті сприяють формуванню хімічного складу Світового океану та гірських порід.

Індивідуальний організм смертний, але життя у формі поколінь продовжуються нескінченно. Вплив організмів на довкілля не припинялось ні на мить, розвивалось близько 4 млрд. років, протягом усієї геологічної історії.

Тому постійно існуючу планетарна сукупність організмів з позицій геохімії може розглядати як особливу форму матерії живу речовину. Її головна властивість – постійний і безперервний масообмін хімічних елементів з навколишнім середовищем. Тому жива речовина відіграє роль провідного чинника геохімічної еволюції зовнішньої частини Землі.

Учення про живу речовину – одна з точок зіткнення природознавства і філософії. У феномені живої речовини багато неясного і загадкового. Утворення живого тільки з живого не отримало поки переконливого наукового пояснення і дає підставу розглядати життя не тільки як земне, але і як космічне явище. Спираючись на труди Л. Пастера і П. Кюрі, В. І. Вернадський вважав, що жива речовина існує в особливому просторі, геометрія якого відрізняється від геометрії земних абіогенних тіл. В. І. Вернадський був близький до поглядів іншого видатного вченого і філософа ХХ ст. П. Тейяра де Шардена і розділяв його ідею про те, що «наявність життя передбачає існування преджиття» (Тейяр де Шарден П. Феномен людини, 1987, 56).

Термін «біосфера» було введено в науковий лексикон австрійським геологом Едуардом Зюссом у 1875 р. Е. Зюсс цим терміном означав сферу мешкання організмів.

В. І. Вернадський розробив вчення про біосферу, як про зовнішню оболонку Землі, охоплену геохімічною діяльністю живої речовини. Важливо підкреслити, що в сучасному розумінні, біосфера – це не середовище життя, а глобальна система, в якій у нерозривному зв'язку існують, з одного боку, інертна речовина в твердій, рідкій і газовій фазах, а з іншого – різноманітні форми життя та їх метаболіти. Біосфера являє собою єдність живої речовини і пронизаної нею зовнішньої частини земної кулі. Жива речовина так само не можлива без біосфери, як остання без живої речовини.

Легко помітити, яке важливе місце у викладеній системі уявлень посідають процеси взаємодії між живою речовиною та інертною матерією Землі. Ця взаємодія відбувається у формі масообміну хімічних елементів між живими організмами і довкіллям. Саме процеси масообміну елементів об'єктивно характеризують геохімічну діяльність організмів, завдяки їм біосфера має і підтримує певну, як її називав В. І. Вернадський, «геохімічну організованість».

Ці процеси, геохімічні за суттю (як закономірні міграції хімічних елементів) здійснюються не під впливом геологічних чинників, а унаслідок життєдіяльності організмів, були названі В. Вернадським біогеохімічними.

Дослідження останніх десятиріч засвідчили, що життєві цикли окремих організмів та їх груп поєднуються з циклічними процесами, зумовленими геофізичними і космічними причинами: обертанням Землі навколо власної осі та навколо Сонця, закономірностями еволюції сонячної речовини, переміщенням Сонячної системи в Галактиці та ін. Цикли масообміну різного розміру в просторі і неоднаковій тривалості утворюють динамічну систему біосфери.

В.І. Вернадський вважав, що історія більшості хімічних елементів, що утворюють 99,7 % маси біосфери, може бути зрозуміла лише з урахуванням колообігів. Він спеціально зазначив, що «ці цикли зворотні лише у головній частині

атомів, частина ж елементів неминуче і постійно виходить з колообігу. Цей вихід закономірний, тобто колообіг не є цілком зворотнім». Неповна зворотність мігруючої маси і незбалансованість міграційних циклів припускають певні межі коливання концентрації мігруючого елементу, до яких організми можуть пристосуватися, але у той же час забезпечують виведення надмірного елементу з даного циклу.

1.1.5. Зв'язок геохімії з іншими науками

Геохімія переважно вивчає поведінку елементів у природних розчинах, розплавах і продуктах кристалізації, стан і перебіги яких визначаються законами термодинаміки, фізичної хімії і кристалохімії, а біогеохімія вивчає міграцію і розподіл хімічних елементів у біосфері, де головною рушійною силою є діяльність живих організмів. Ця відмінність так же глибока, як відмінність між неорганічною та органічною хімією. Зрозуміло, існують природні процеси, у яких дія законів геохімії і біогеохімії тісно взаємопов'язана. Ідеї В. І. Вернадського про планетарну роль живої речовини збагатили теорію геохімії і створили основу для з'ясування деяких важливих геологічних процесів, зокрема процесів осадового рудоутворення.

У 1936 р. визначено, що хімічний склад Світового океану пов'язаний з мобілізацією хімічних елементів у педосфері. Не менш відповідальну роль відіграє педосфера в газовому обміні. Припущення В. І. Вернадського про циклічну міграцію хімічних елементів у системі ґрунт – атмосфера підтвердилось через декілька десятиріч у процесі вивчення динаміки аерозолів, часу їх «життя» і дальності перенесення.

До останніх років найістотніше практичне використання геохімії було пов'язане з діяльністю геологічної служби, з геохімічним методом пошуків родовищ корисних копалин. Сутність цього методу полягає у виявленні дільниць підвищених концентрацій рудоутворюючих елементів.

Геохімічні дослідження зіграли важливу роль у відкритті багатьох родовищ руд кольорових і рідких металів, сировини для атомної промисловості та інших корисних копалин.

Другий напрям геохімії, важливий в практичному відношенні, полягає у вивченні впливу хімічних елементів у навколишньому середовищі на організми тварин і людини. В окремих районах геохімічні відхилення настільки значні, що вони викликають, часто патологічні реакції у відповідь організмів. Такі райони отримали назву біогеохімічних провінцій (О. П. Виноградов, 1962 р.).

В. В. Ковальський (1974 р.) та його співробітники виявили зв'язок між продуктивністю сільськогосподарської худоби і надлишком та нестачею Бору, Кобальту, Купруму, Молібдену, Селену. Аналогічні дослідження було виконано у Великій Британії під керівництвом Дж. Уебба (1964 р., 1966 р.), у США – Р. Ібінсом тощо. (1973 р.). Подальший розвиток цього напрямку знайшов відображення в роботах А. Кабати-Пендіас і Х. Пендіаса (1984 р., 2001 р.), які фундаментально дослідили біогеохімічні цикли мікроелементів у системі «ґрунт – рослина – тварина» та обґрунтували критичні рівні їхньої токсичності й дефіциту в агроландшафтах. Сучасні глобальні дослідження медичної та ветеринарної геохімії були значно розширені Р. Фінкельманом (2007 р.) і О. Селінусом (2005 р., 2013 р.), які довели прямий вплив мікроелементного складу гірських порід, ґрунтів і природних вод на ендемічні захворювання та загальний стан здоров'я живих організмів. Найсучасніші ж дослідження, проведено під керівництвом П. Дж. Вайта (2018 р., 2020 р.) та Й. Бундшуха (2019 р., 2021 р.), спрямовано на високоточне цифрове моделювання впливу кліматичних змін на міграцію й біодоступність мікроелементів у трофічних ланцюгах, а також на розробку інноваційних методів біофортифікації ґрунтів і кормів для усунення прихованого елементного дефіциту.

Геохімія ХХІ століття остаточно розмила кордони між живою та неживою природою. Сьогодні ми розуміємо, що людина – це «мобільна геологічна структура», хімічний склад якої є дзеркальним відображенням середовища проживання. Історія вивчення цього зв'язку пройшла шлях від поодиноких спостережень до глобального моніторингу біосферних процесів.

Ще в середині минулого століття наукова спільнота почала усвідомлювати, що причини багатьох хронічних

хвороб полягають не лише в генетиці, а в елементарному складі території. Фундаментальний зсув у цьому напрямі зробив канадський біогеохімік Х. Уоррен у 1961 р. Він першим системно довів, що мікроелементи в питній воді та локальних продуктах харчування є ключовим чинником формування здоров'я нації.

У штаті Джорджія (США) вчені виявили дивовижну кореляцію – склад ґрунтів і специфічний набір мікроелементів у рослинах безпосередньо впливали на статистику серцево-судинних захворювань.

Фінський дослідник М. Сальмі у 1963 році висунув сміливу гіпотезу про роль Плюмбуму. Він виявив, що підвищений вміст цього металу в гірських породах певних регіонів корелює з поширенням розсіяного склерозу, що стало поштовхом до вивчення нейротоксичності важких металів.

Важливим етапом стало створення методик картографування природних геохімічних умов, запропонованих В. В. Добровольським (1967 р.). Це дозволило медикам перейти від лікування симптомів до превентивної гігієни цілих регіонів.

У другій половині ХХ століття вивчення мікроелементів набуло стратегічного значення. Одним із головних ідеологів став видатний ґрунтознавець В. А. Ковда. Він обґрунтував, що здоров'я людини починається з родючості та хімічної чистоти ґрунту. Було встановлено, що інтенсивна хімізація сільського господарства змінює природні цикли міграції атомів, створюючи нові, раніше невідомі біогеохімічні аномалії. Сьогодні ж увагу вчених сфокусовано на оцінці комбінованого впливу глобальних змін клімату та техногенного навантаження, зокрема мікропластику й нових видів пестицидів, які суттєво трансформують біодоступність і транслокацію мікроелементів у системі «ґрунт – рослина – людина».

Нині геохімія оперує набагато складнішими даними. Окрім класичного йододefіциту, сучасна наука фокусується на наступних проблемах:

- Дослідження показують, що дефіцит Селену в ґрунтах (характерний для багатьох районів України та Європи) є чинником імунodefіциту та передчасного старіння.

- Тонка межа між корисною та токсичною концентрацією Флуору в підземних водах залишається однією з найгостріших проблем гідрогеохімії.

- Сучасна геохімія вивчає не лише природні елементи, а й їхні антропогенні форми – мікропластик, пестициди та радіонукліди, які вбудовуються в трофічні ланцюги.

На сучасному етапі геохімія стала теоретичною і практичною основою для комплексних біосферних досліджень. Вона дає відповідь на питання, як зміни клімату впливають на рух токсичних елементів у Світовому океані та як склад пилу в атмосфері впливає на легені мешканців мегаполісів.

Питання для самоконтролю

1. Що вивчає геохімія? Опишіть предмет вивчення геохімії.

2. Опишіть основні етапи розвитку геохімії.

3. Які видатні вчені зробили вагомий внесок у розвиток геохімії?

4. Які роботи А. Лавуазьє мали значення для становлення геохімії, як науки?

5. Опишіть роль праць Ю. Лібіха в розвитку геохімії.

6. Який внесок Ф. У. Кларка у розвиток геохімії? Дайте визначення поняттю «кларк».

7. Який внесок В. І. Вернадського у розвиток геохімії?

8. Сформулюйте періодичний закон та вкажіть на його значення у розвиток геохімії.

9. Охарактеризуйте основні аспекти геохімічних досліджень.

10. Укажіть науки, засновником яких був В. І. Вернадський.

11. Який внесок В. М. Гольдшміда у розвиток науки геохімії?

12. Сформулюйте основний закон геохімії.

13. Укажіть відмінність між геохімією та біогеохімією.

14. Яке практичне значення геохімії?

15. Підготуйте повідомлення про життя і творчість учених, які зробили вагомий внесок у розвиток геохімії: Ф. У. Кларк; В. І. Вернадський; Ю. Лібіх; В. М. Гольдшмідт; О. Є. Ферсман; В. В. Ковальський; К. Ф. Шенбейн; В. А. Ковда.

Практичне заняття

ОСНОВНІ ЕТАПИ РОЗВИТКУ ТА ПРЕДМЕТ ГЕОХІМІЇ

Мета: Формування знань студентів про основні етапи розвитку геохімії, предмет її вивчення, основні категорії науки.

Питання і завдання

1. Що вивчає геохімія? Опишіть предмет вивчення геохімії.
2. Опишіть основні етапи розвитку геохімії.
3. Які видатні вчені зробили вагомий внесок у розвиток геохімії?
4. Які роботи А. Лавуазьє мали значення для становлення геохімії?
5. Опишіть роль праць Ю. Лібіха в розвитку геохімії.
6. Який внесок Ф. У. Кларка у розвиток геохімії?
7. Який внесок В. І. Вернадського у розвиток геохімії?
8. Сформулюйте періодичний закон та вкажіть на його значення у розвиток геохімії.
9. Охарактеризуйте основні аспекти геохімічних досліджень.
10. Укажіть науки, засновником яких був В. І. Вернадський.
11. Який внесок В. М. Гольдшміда у розвиток геохімії?
12. Сформулюйте основний закон геохімії.
13. Укажіть відмінність між геохімією та біогеохімією.
14. Яке практичне значення геохімії?
15. Підготуйте повідомлення про життя і творчість учених, які зробили вагомий внесок у розвиток геохімії: Ф. У. Кларк; В. І. Вернадський; Ю. Лібіх; В. М. Гольдшмідт; О. Є. Ферсман; М. П. Щербак; Е. В. Соботович; Є. О. Ярчук; В. А. Єлісєєв; В. В. Ковальський; К. Ф. Шенбейн; В. А. Ковда тощо.
16. Визначити відсотковий вміст Кальцію у сполуках: CaCO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 .
17. Визначити відсотковий вміст Карбону в сполуках: CH_4 , CH_3COOH , CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 .

18. При взаємодії озону, що утворюється під час грози в гірській місцевості з льодом утворюється невелика кількість речовини, що містить Гідроген та Оксиген. Абсолютна маса її молекули становить $5,65 \cdot 10^{-23}$ г. Яка формула цієї речовини?

19. Написати електронні формули елементів піл атомними номерами 20–40. Вказати кількість електронів, нейтронів, протонів, ступені окиснення.

Практичні кейси

Кейс № 1. «Суперечка про атом: Що саме вивчає геохімія?» Сценарій: На науковій конференції зустрілися Геолог, Хімік та Геохімік

Геолог: «Ми вивчаємо гірські породи та мінерали як фізичні тіла».

Хімік: «Ми вивчаємо властивості елементів та їхні реакції в лабораторії».

Геохімік (посилаючись на В. І. Вернадського) стверджує, що у його науки зовсім інший погляд на ці речі.

Завдання: Сформулюйте відповідь геохіміка, використовуючи концепцію «історії атомів».

Чим відрізняється підхід геохіміка до вивчення звичайного граніту від підходу геолога?

Чому для геохімії важливо не просто знати склад мінералу, а розуміти, як атоми в ньому «рухаються» (мігрують) протягом мільйонів років?

Кейс № 2. «Метод Кларка: Чи все золото, що блищить?» (Етап становлення – Ф. Кларк)

Сценарій: Уявіть, що ви працюєте в лабораторії Френка Кларка наприкінці XIX століття. Вам принесли два зразки:

Зразок А: Шматок золотої руди з високим вмістом Au.

Зразок Б: Звичайна глина з городнього поля.

Завдання: Поясніть, чому для фундаментальної науки геохімії зразок Б (глина) був для Ф. Кларка важливішим, ніж зразок А? Виходячи з визначення «кларків елементів», поясніть: чи може бути так, що рідкісного елемента (наприклад, Скандію) на планеті в сумі більше, ніж золота, хоча ми

не бачимо його родовищ? Як це відкриття змінило предмет геохімії?

Кейс № 3. «Кристалохімічне сито Гольдшмідта»

Сценарій: Віктор Гольдшмідт свого часу здійснив революцію, поєднавши геохімію з будовою атома. Уявіть, що мантія Землі – це гігантський «фільтр» або сито.

Завдання: 1. За яким принципом природа «сортуює» атоми?

2. Чому одні елементи залишилися в корі, а інші «втонули» до ядра?

Бліц-кейс: «Вернадський та Космос»

Питання: В. І. Вернадський стверджував, що геохімія нерозривно пов'язана з астрономією.

Чому сучасна геохімія вивчає склад метеоритів та інших планет?

Чи можна вважати космохімію логічним етапом розвитку геохімії, про який мріяли її засновники?



ТЕМА 1.2. БУДОВА ЗЕМЛІ



Про що ви дізнаєтесь у цій темі:

- 1.2.1. Склад оболонок Землі (ядро, мантія, кора) та методи їх оцінки.
- 1.2.2. Диференціація мантії.
- 1.2.3. Гіпотеза зонної плавки О. В. Виноградова.
- 1.2.4. Земна кора як продукт диференціації мантії.
- 1.2.5. Походження атмосфери та гідросфери Землі за рахунок дегазації мантії.

Ключові поняття

<i>Ядро</i>	<i>Core</i>
<i>Мантія</i>	<i>Cloak</i>
<i>Земна кора</i>	<i>Earth crust</i>
<i>Атмосфера</i>	<i>Atmosphere</i>
<i>Гідросфера</i>	<i>Hydrosphere</i>
<i>Літосфера</i>	<i>Lithosphere</i>
<i>Дегазація мантії</i>	<i>Cloak decontamination</i>
<i>Зонна плавка за О. В. Виноградовим</i>	<i>Zonal fusion by O. V.Vinogradov</i>
<i>Ізостазія</i>	<i>Isostasy</i>

1.2.1. Склад оболонок Землі (ядро, мантія, кора) та методи їх оцінки

Земля утворилася приблизно 4,54 млрд років тому із дископодібної протопланетарної хмари разом із іншими планетами Сонячної системи. Формування Землі в результаті акреції тривало 10–20 млн років. Спочатку Земля була повністю розплавленою, але поступово охолола, і на її поверхні утворилася тонка тверда оболонка – земна кора.

Незабаром після утворення Землі, приблизно 4,53 млрд років тому, утворився Місяць. Одна з сучасних теорій утворення єдиного природного супутника Землі стверджує, що це відбулося як наслідок зіткнення з масивним небесним тілом, яке отримало назву Тейя.

Утворення Землі і початковий етап її розвитку (тривалістю приблизно 1,2 млрд років) належать до догеологічної історії.

Абсолютний вік найдавніших гірських порід становить понад 3,5 млрд років і, починаючи з цього часу, веде відлік геологічна історія Землі, яка поділяється на два нерівні етапи:

- докембрій, що тривав приблизно 5/6 усього геологічного літочислення (близько 3 млрд років);
- фанерозой, що охоплює останні 570 млн років.

Близько 3–3,5 млрд років тому в результаті еволюції матерії на Землі виникло життя, почався розвиток біосфери – сукупності всіх живих організмів (жива речовина Землі), яка суттєво вплинула на розвиток атмосфери, гідросфери й геосфери (принаймні в частині осадової оболонки).

У результаті кисневої катастрофи діяльність живих організмів змінила склад атмосфери Землі, збагативши її киснем, що створило можливість для розвитку аеробних живих істот.

Новий фактор, що справляє могутній вплив на біосферу та навіть геосферу – діяльність людства, що з'явилося на Землі після появи (в результаті еволюції) людини менш ніж 3 млн років тому (єдності щодо датування цієї події не досягнуто й деякі дослідники нараховують 7 млн років).

Відповідно, у процесі розвитку біосфери виділяють утворення й подальший розвиток ноосфери.

Високий темп росту населення Землі (чисельність земного населення становила 275 млн у 1000 році, 1,6 млрд у 1900 році, більше 7 млрд у 2012 році та понад 8,2 млрд у 2026 році) і посилення впливу людського суспільства на природне середовище висунули надзвичайно пріоритетними проблемами раціонального використання природних ресурсів і охорони природи.

Нині наша планета розглядається як єдина система, як цільне природне тіло, якому властиві свої внутрішні закони розвитку. Швидкому упровадженню такого уявлення сприяла видатна подія XX ст. – вихід людини у космос. Це дозволило вперше поглянути на Землю ззовні, побачити її відразу цілком, наочно переконатися у загально-планетних

масштабах більшості атмосферних і поверхневих явищ, у тісному взаємозв'язку всіх зовнішніх земних сфер – суші, води, повітря і біосфери.

Більшість наук про Землю складають науки про її поверхню, включаючи атмосферу. Кольська надглибока свердловина – на сьогоднішній день найглибша на Землі – 12–15 км. З глибин приблизно до 200 км різними шляхами виноситься назовні речовина надр і виявляється доступною для дослідників.

Відомості про більш глибокі шари знаходять непрямыми методами, заснованими на реєстрації характеру проходження сейсмічних хвиль різних типів крізь земні надра. Інша група методів ґрунтується на допущеннях про структуру і склад протопланетної хмари і на гіпотетичних припущеннях про процес формування планет.

Виходячи із цього, речовину метеоритів розглядають як реліктові залишки минулого, що відбивають склад і структуру речовини протопланетної хмари в зоні формування планет земної групи. На цій основі формулюються висновки про збіг речовини метеоритів певного типу з речовиною тих або інших шарів земних глибин.

Зондування надр Землі сейсмічними хвилями дозволило встановити їх оболонкову будову і хімічний склад.

Розрізняють три головні концентрично розташовані області:

- ядро,
- мантія,
- кора (рис. 1.2.1).

Ядро і мантія розділяються на додаткові оболонки, що розрізняються за фізико-хімічними властивостями. Ядро займає центральну область земного геоїда і розділяється на дві частини. Внутрішнє ядро знаходиться у твердому стані, воно оточено зовнішнім ядром, що перебуває в рідкій фазі. Між внутрішнім і зовнішнім ядрами немає чіткої межі, їх розділяє перехідна зона.

Маса Землі дорівнює $5,98 \cdot 10^{24}$ кг, а середня щільність – $5,517 \cdot 10^3$ кг/м³. На земну кору припадає 0,8 % всієї маси планети. Якщо враховувати, що щільність порід становить

$1,6-3,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, то це говорить про те, що речовина в надрах Землі значно важча від середньої величини. Проте вона міняється у різних оболонках і шарах, характеристику яких подано у табл. 1.2.1.

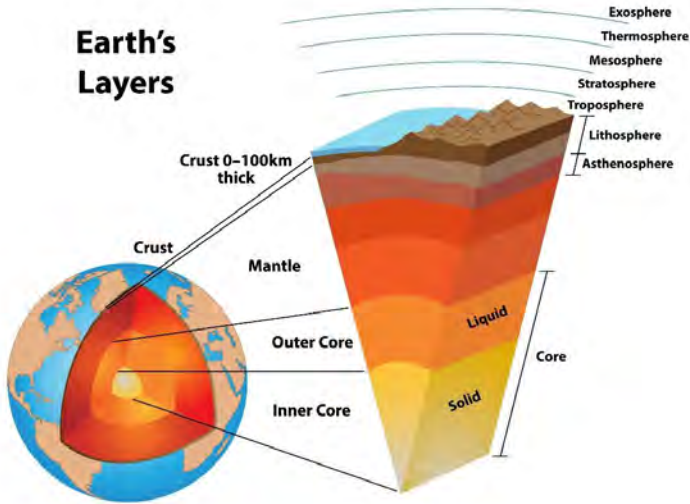


Рис. 1.2.1. Будова Землі

Таблиця 1.2.1

Загальна характеристика земних оболонок

Назва оболонок (геосфер)	Середня глибина нижньої межі від поверхні Землі (км)	Щільність ($\rho \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$)
Земна кора	33	1,6–3,2
Мантия:		
верхня	410	3,3–3,63
середня	950	4,0–4,6
нижня	2900	4,8–5,5
Ядро:		
зовнішнє	5120	10,6–12,3
внутрішнє	6371	13,3–13,6
	(центр Землі)	

Про хімічний склад ядра судять за густиною речовини в ньому і на підставі припущення, що склад ядра ідентичний складу залізних метеоритів. Тому внутрішнє ядро вважають тим, що складається з Феруму (80 %) і Ніколю (20 %). Відповідний сплав при тиску земних надр має температуру плавлення близько 4500 °С.

Згідно тим же уявленням, зовнішнє ядро містить Ферум (52 %) і евтектику (рідка суміш твердих речовин), утворювану Ферумом і Сульфуром (48 %). Не виключається невеликі домішки Ніколю. Температура плавлення такої суміші оцінюється близько 3200 °С. Щоб внутрішнє ядро залишалось твердим, а зовнішнє рідким, температура в центрі землі не повинна перевищувати 4500 °С, але і не бути нижче 3200 °С. Є і інші оцінки температури в центрі Землі, що дещо розходяться з приведеними і мають ймовірний характер.

З рідким станом зовнішнього ядра пов'язують уявлення про природу земного магнетизму. Магнітне поле Землі змінне, з року в рік змінюється положення магнітних полюсів. Палеомагнітні дослідження характеру магнітного поля планети у далекому минулому, засновані на вимірюваннях залишкової намагніченості земних порід, показали, що, наприклад, протягом останніх 80 млн. років мало місце не тільки зміна напруженості поля, але і багатократне систематичне перемагнічування, у результаті якого північний і південний магнітні полюси мінялися місцями. Під час періодів зміни полярності наступали моменти повного зникнення магнітного поля. Отже, земний магнетизм не може створюватися постійним магнітом за рахунок стаціонарної намагніченості ядра. Припускають, що магнітне поле створюється процесом, названим ефектом динамо-машини з самозбудженням. Роль ротору (рухомого елемента) динамо може служити маса рідкого ядра, яке переміщається під час обертання Землі навкруги власної осі, а система збудження утворюється струмами, що створюють замкнуті петлі усередині сфери ядра (табл. 1.2.2).

Таблиця 1.2.2

Хімічний склад земної кори

Речовина	Формула	Вміст	
		Континентальна	Океанічна
Силіцій оксид	SiO ₂	60,2 %	48,6 %
Алюміній оксид	Al ₂ O ₃	15,2 %	16,5 %
Кальцій оксид	CaO	5,5 %	12,3 %
Магній оксид	MgO	3,1 %	6,8 %
Ферум(II) оксид	FeO	3,8 %	6,2 %
Натрій оксид	Na ₂ O	3,0 %	2,6 %
Калій оксид	K ₂ O	2,8 %	0,4 %
Ферум(III) оксид	Fe ₂ O ₃	2,5 %	2,3 %
Вода	H ₂ O	1,4 %	1,1 %
Вуглекислий газ	CO ₂	1,2 %	1,4 %
Тітан(IV) оксид	TiO ₂	0,7 %	1,4 %
Фосфор(V) оксид	P ₂ O ₅	0,2 %	0,3 %
Разом		99,6 %	99,9 %

1.2.2. Диференціація мантиї

Густина і хімічний склад мантиї, за даними сейсмічних хвиль, різко відрізняються від відповідних характеристик ядра. Мантию утворюють різні силікати сполуки, основу яких складає Силіцій. Склад нижньої мантиї подібний складу кам'яних метеоритів, хондритів.

Верхня мантия безпосередньо пов'язана із зовнішнім шаром – корою. Вона є «кухнею», де «готуються» багато порід, що складають земну кору. Вважають, що верхня мантия складається з олівіну (60 %). Олівін є типовим глибинним високотемпературним мінералом. У мантиї олівін є найпоширенішим мінералом до глибин біля 440 км. У земній корі олівін зустрічається у SiO₂ породах.

Основні мінерали групи олівіну:

- форстерит (Mg₂SiO₄),
- фаяліт (Fe₂SiO₄),

– тефроїт Mn_2SiO_4 утворюють ізоморфні ряди, члени яких відомі як власне олівіни, або

- гортоноліт $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$,
- кнебеліт $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$,
- пікротефроїт $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{SiO}_4$.

Олівін – один з найпоширеніших мінералів як на Землі, так і в космосі. Зокрема його знайдено у складі метеоритів, астероїдів, на Місяці, Марсі.

До того, до складу верхньої мантії входить піроксен (група мінералів класу силікатів) (30 %) і польовий шпат (10 %) (у певних зонах цього шару відбувається часткове плавлення мінералів, утворюються лужні базальти – основа океанічної кори. Через рифтові розломи середньоокеанічних хребтів базальти поступають з мантії на поверхню Землі). Але цим не обмежується взаємодія кори і мантії. Земна кора, що має високий ступінь жорсткості, разом з частиною мантії утворює шар завтовшки близько 100 км, що називається **літосферою**.

Літосфера створює постійне навантаження на верхню мантію, і під цим тиском шар, що називається **астеносферою**, проявляє пластичні властивості. Літосфера нібито «плаває» у ньому. Такий ефект називають ізостазією.

Ізостазія – це стан гравітаційної рівноваги між землею корою та мантією, при якому менш щільна земна кора (середня щільність $2,8 \text{ г/см}^3$) «плаває» в більш щільному шарі верхньої мантії – астеносфері, середня щільність якої становить $3,3 \text{ г/см}^3$. Ізостазія не є локальною, тобто в ізостатичній рівновазі знаходяться досить великі блоки (100–200 кілометрів). Найважливішим доказом ізостазії є відсутність зв'язку між рельєфом і силою тяжіння.

На перший погляд ізостазію не можна помітити звичайному спостерігачу. Побачити дію ізостазії допомагають айсберги. Саме так, айсберги! Ці крижані брили в океані під дією ізостазії можуть набувати цікавих форм, перш за все грибоподібних. Якщо раптом ви побачили айсберг, майте на увазі: від самого початку він мав іншу форму, але став таким під дією внутрішніх сил, а не клімату або моря.

Айсберги, які відламалися від великих льодовиків, починають танути у морській воді. Найбільш інтенсивно це

відбувається в частині, де айсберг вперше торкається моря. Морська вода починає розчиняти область айсберга на рівні моря, утворюючи порожнину на вертикальній поверхні айсберга. Водночас частина айсберга над морем втрачає масу внаслідок танення та випаровування.

Астеносфера, у свою чергу, спирається на більш глибокі шари мантії, густина і в'язкість яких зростають з глибиною. Причина цього – стиснення порід, що викликає структурну перебудову деяких хімічних сполук. Так, силікати мають дуже компакту структуру, тому вони переважають в нижній мантії.

Отже, літосфера, астеносфера і частина мантії можуть розглядатися, як тришарова система, кожна з частин якої рухома щодо інших компонентів.

1.2.3. Гіпотеза зонної плавки О. В. Виноградова

Під час диференціації мантійної речовини першими викристалізувалися тугоплавкі (високотемпературні) речовини: Fe, Ni, Cr, Co, Mg тощо, які сконцентрувались в ядрі. За ними викристалізувались легкоплавкі (відносно низькотемпературні) елементи: Si, Al, K, Ca, V, Th та інші. Вони поступово піднялися угору і утворили «базальтовий» шар.

Проте, розігрівання надр Протоземлі відбулось, як допускав академік О. В. Виноградов, у вигляді окремих вогнищ або зон, що є основою уявлення про **зонну плавку** речовин. Причому, вчений розраховував, що максимальне розігрівання було у верхній мантії – до глибини 500 м. Від окремо розігрітих локальних зон речовина підіймалась угору і розігрівала холодну речовину. В результаті цього на поверхні планети виникли первинні вулкано-плутонічні кільцеві структури, що були заповнені базальтовою лавою. Цей процес почався приблизно 4,6 млрд років назад і знаменує собою початок геологічного етапу розвитку Землі.

Поряд з вулкано-плутонічними структурами часто зустрічаються метеоритні кратери, яких на всіх континентах налічується понад двохсот. Зовнішній вигляд рельєфу нашої планети в той дуже давній час нагадував сучасну поверхню Місяця.

Тому академік О. П. Павлов назвав цю стадію «місячною». Вона продовжувалась в інтервалі 4,6–4,0 млрд років тому.

Під час цієї ж стадії з мантиї інтенсивно виділялася величезна кількість різних газів, які утримувалися в навколоземному просторі завдяки земному тяжінню. Учені припускають, що в той час атмосфера складалася з метану, амоніаку, водню, парів води, чадного та вуглекислого газів. Вільного кисню практично не було.

З плином часу в результаті конденсації парів води на Землі утворилися перші водні басейни. На думку американського вченого Г. Юрі, води тоді було лише 10 % від сучасної кількості. Однак О. П. Виноградов доводив, що при зонній плавці було виділено майже всю сучасну кількість води планети. Отже, наприкінці «місячної» стадії утворилися базальтовий шар, первинна атмосфера та гідросфера

1.2.4. Земна кора як продукт диференціації мантиї

Земля – це не просто застигла космічна брила, а динамічна система, де кожен атом перебуває у вічному русі. Земна кора, що утворює верхню частину літосфери, є своєрідним «хімічним полотном», написаним переважно вісьмома фарбами: Оксигеном, Силіцієм, Алюмінієм, Ферумом, Кальцієм, Магнієм, Натрієм і Калієм. Половина всієї маси цієї тонкої оболонки припадає на Оксиген, який утримує структуру планети у вигляді оксидів та складних сполук.

Життя планети підпорядковане суворим і закономірним циклам оновлення. Геологічне обличчя Землі постійно трансформується під впливом атмосфери, гідросфери та біосфери – трьох «дихаючих» оболонок. Речовина нашої планети перебуває в безперервному русі: завдяки процесам вивітрювання, денудації та тектонічному перенесенню, рельєф та осадовий шар континентальної поверхні зазнають повного оновлення в середньому кожні 80–100 мільйонів років.

Ще стрімкіше пульсують зовнішні сфери.

Завдяки життєдіяльності бактерій, рослин і тварин весь вуглекислий газ атмосфери проходить через цикл повної заміни всього за 6–7 років.

Вільний кисень, який є продуктом глобальної діяльності живої речовини, повністю оновлюється за 3000–4000 років.

Вся колосальна маса води гідросфери проходить шлях повного очищення й біогеохімічного оновлення за кілька тисяч років, а через повний геохімічний цикл у гідротермальних системах океанічного дна – за 10 мільйонів років.

Проте динаміка земних надр набагато складніша, ніж просто горизонтальний рух тектонічних плит. Сучасна геохімія та геофізика досліджують стаціонарні вертикальні потоки – мантийні струмені (плюми), які підіймають розпечену речовину від межі ядра та мантиї. Ці «гарячі точки» створюють значні аномалії земного геоїда: у місцях їхнього впливу поверхня океанічного геоїда може підійматися на 50–70 метрів вище теоретичної лінії. Це доводить, що під нашими ногами вирує складний геохімічний «метаболізм» енергії та атомів, який доповнює концепцію плитотектоніки.

Сьогодні ми остаточно переконалися в істинності слів В. І. Вернадського: жива речовина – це «найпотужніша геологічна сила» планети. Ми не просто споживаємо ресурси – ми є невіддільною частиною глобальної біогеохімічної міграції атомів. Жива речовина виступає як головний чинник еволюції, селективно вилучаючи елементи з середовища та перетворюючи їх на частину життя.

Медична геохімія тепер дозволяє нам бачити, як склад ґрунтів і води в конкретній провінції формує здоров'я цілих націй, від дефіциту Селену до аномалій Плюмбуму.

Геохімія пройшла шлях від простого опису мінералів до прогностичної сили, здатної моделювати майбутнє планети. У цю епоху «зеленого переходу» вона стає нашим головним інструментом у пошуку критичних металів та захисті екологічної рівноваги, перетворюючи «історію атомів» на стратегію виживання людства.

1.2.5. Походження атмосфери та гідросфери Землі за рахунок ударної дегазації мантиї

Верхні оболонки Землі – гідросфера і атмосфера – помітно відрізняються від інших оболонок, що створюють тверде

тіло планети. За масою – це зовсім незначна частина земної кулі, не більш 0,025 %. Але значення цих оболонок в житті планети величезне. Гідросфера і атмосфера виникли на ранній стадії формування планети, а може бути, одночасно з її формуванням. Океан і атмосфера існували ще 3,8 млрд. років тому.

Рис. 1.2.2. демонструє розподіл хімічних елементів у земній корі.

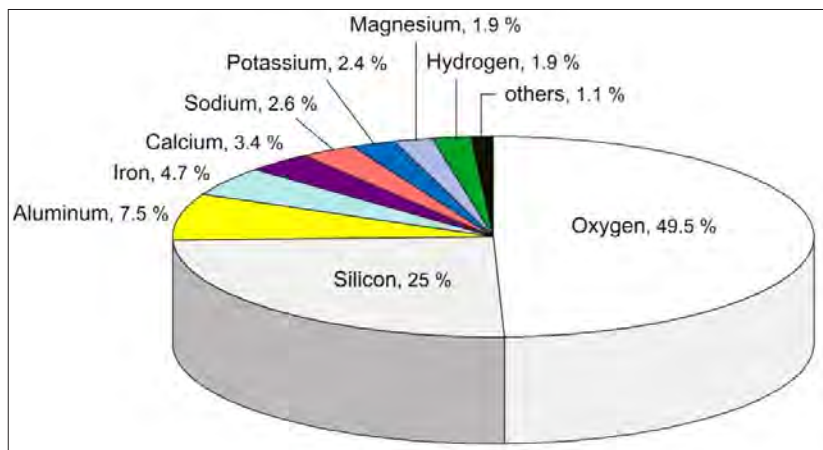


Рис. 1.2.2. Розподіл хімічних елементів у земній корі

Утворення Землі відбувалося в руслі єдиного процесу, що викликав хімічну диференціацію надр і виникнення попередників сучасних гідросфери і атмосфери. Спочатку і важких нелетких речовин оформилося протоядро Землі, потім воно дуже швидко приєднало речовину, що стала згодом мантією.

Коли Земля досягла розмірів, зіставних із Марсом, розпочалася фаза її інтенсивного бомбардування планетезималами. Потужні зіткнення супроводжувалися сильним локальним розігріванням та плавленням як речовини протоземлі, так і самих планетезималей. Під час цього процесу (ударної дегазації) відбувалося активне виділення газів та водяної пари.

Оскільки середня температура поверхні планети залишалася низкою, пари води конденсувалися, утворюючи гідросферу. Поступово Земля втрачала водень і гелій, але зберігала важчі гази.

Ідея ударної дегазації, яка розглядається як основний механізм утворення гідросфери й атмосфери, здобуває дедалі ширше визнання. Лабораторними експериментами підтверджено здатність ударних процесів виділяти з первинних порід гази, зокрема й молекулярний кисень. Це свідчить про те, що деяка кількість кисню була присутня в атмосфері Землі ще до виникнення на ній біосфери.

Обидві зовнішні оболонки – гідросфера й атмосфера – тісно взаємодіють між собою та з іншими геосферами Землі, насамперед із літосферою. На них справляють прямий вплив Сонце та Космос. Кожна з цих оболонок є відкритою системою, яка має певну автономність і власні внутрішні закони розвитку.

Питання для самоконтролю

1. Опишіть склад оболонок Землі (ядро, мантія, кора).
2. Як можна оцінити склад оболонок Землі?
3. З чим пов'язують природу земного магнетизму?
4. З яких компонентів складається мантія?
5. Що таке ефект ізостації?
6. Сформулюйте гіпотезу зонної плавки О. Виноградова.
7. Охарактеризуйте земну кору, як продукт диференціації мантії.
8. Коротко опишіть процеси походження атмосфери та гідросфери.
9. Охарактеризуйте ідею ударної дегазації мантії.

Практичне заняття

БУДОВА ЗЕМЛІ

Мета: Сформувати у студентів цілісне уявлення про внутрішню будову та хімічну неоднорідність планети, а саме: поглибити знання про вертикальну структуру Землі (ядро, мантія, земна кора) та їхні фізико-хімічні характеристики; розкрити зміст класифікації геосфер за хімічним складом (за В. І. Вернадським та В. М. Гольдшмідтом); вивчити особливості земної кори як головного об'єкта геохімічних досліджень..

Питання

1. Назвіть «велику вісімку» хімічних елементів земної кори. Який із них є абсолютним лідером за масою?
2. Чому Оксиген вважається основою будови літосфери, хоча він є газом у вільному стані?
3. Порівняйте швидкість оновлення речовини в атмосфері та гідросфері. Чим зумовлена така різниця?
4. Що таке «мантіїні плюми» і як вони впливають на хімічну неоднорідність земної кори?
5. Поясніть явище підняття поверхні океану на 50–70 м від лінії геоїда. З якими внутрішніми процесами це пов'язано?
6. У чому полягає відмінність між поняттями «літосфера» та «земна кора» з геохімічної точки зору?

Практичні кейси та задачі

1. Якщо кларк золота в земній корі дуже низький, за яких умов утворюються його промислові родовища? Опишіть роль «геохімічних бар'єрів».
2. Уявіть, що ви знайшли мінерал, який містить ізотопи з коротким періодом напіврозпаду. Про що це може свідчити в контексті визначення віку породи?
3. Кейс «Жива речовина»: Рослина на певній ділянці накопичує в 100 разів більше Цинку, ніж сусідні види. Чи можна

використовувати цей факт для пошуку корисних копалин? Як називається цей метод?

4. Виходячи з класифікації Гольдшмідта, поясніть, чому платина і паладій зустрічаються в залізних метеоритах частіше, ніж у гранітах земної кори.

5. Чому повне оновлення вуглекислого газу в атмосфері за 6–7 років не рятує планету від глобального потепління при надмірних викидах?

6. Як знання про типоморфізм мінералів (колір, люмінесценція) допомагає встановити «біографію» конкретного дорогоцінного каменю?



ТЕМА 1.3. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПОШИРЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ



Про що ви дізнаєтесь у цій темі:

- 1.3.1. Хімічні елементи у біосфері, класифікація та функціональна роль.
- 1.3.2. Вміст хімічних елементів в біосфері та організмі людини.
- 1.3.3. Хімічний склад земної кори як чинник біосфери.
- 1.3.4. «Космічне поширення» елементів і їх нуклідів.
- 1.3.5. Вік елементів та радіогенна хронологія.

<i>Біогенні елементи</i>	<i>Biogenic elements</i>
<i>Макроелементи</i>	<i>Macroelements</i>
<i>Мікроелементи</i>	<i>Microelements</i>
<i>Кларк</i>	<i>Clarke</i>
<i>Біофільність</i>	<i>Biophilicity</i>
<i>Біогеохімічна провінція</i>	<i>Biogeochemical province</i>
<i>Правило Оддо-Гаркінса</i>	<i>Oddo-Harkins rule</i>
<i>Нуклеосинтез</i>	<i>Nucleosynthesis</i>
<i>Залізний пік</i>	<i>Iron peak</i>
<i>s-процес</i>	<i>s-process</i>
<i>r-процес</i>	<i>r-process</i>
<i>Космічне сколювання</i>	<i>Cosmic ray spallation</i>

Сучасне розуміння природи хімічних елементів виходить за межі простої систематизації в періодичній таблиці, охоплюючи глобальні процеси еволюції матерії у Всесвіті, геологічну диференціацію планети Земля та виникнення складних біологічних систем. Розподіл елементів у різних оболонках Землі та в космосі підпорядковується фундаментальним законам ядерної фізики, термодинаміки та біогеохімії. Вивчення цих закономірностей дозволяє встановити генетичний зв'язок між складом зірок, земною корою та живими організмами, підкреслюючи єдність матеріального світу.

1.3.1. Хімічні елементи у біосфері, класифікація та функціональна роль

Біосфера, як особлива оболонка Землі, сформована діяльністю живої речовини, характеризується специфічним набором та концентрацією хімічних елементів. Жива речовина не просто пасивно віддзеркалює склад навколишнього середовища, а виступає потужним геохімічним акумулятором, що вибірково концентрує певні атоми для забезпечення метаболічних процесів. Хімічні елементи, які є постійними складовими клітин і виконують у них визначену фізіологічну та біохімічну роль, отримали назву біогенних елементів.

Біогенні елементи класифікують за декількома ознаками, серед яких провідними є їхній кількісний вміст в організмі та біологічне значення. Традиційно виділяють макроелементи, мікроелементи та ультрамікроелементи, що відображає їхню концентраційну присутність у живих системах (табл. 1.3.1).

Макроелементи становлять основну масу живої матерії. До цієї групи належать елементи, вміст яких в організмі перевищує 0,01 %. Основу складають органогенні елементи – Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Фосфор та Сульфур. Їхня сукупна частка в масі організму досягає вражаючих 97,3–97,4 %. Вибір саме цих елементів для побудови життя не є випадковим; він зумовлений їхньою здатністю утворювати міцні ковалентні зв'язки та формувати складні макромолекули, такі як білки, ліпіди, вуглеводи та нуклеїнові кислоти.

Мікроелементи присутні в організмах у концентраціях від 0,001 % до 0,00001 %. Незважаючи на малу кількість, вони є критично важливими для життя, оскільки переважно входять до складу активних центрів ферментів, вітамінів та гормонів. Ультрамікроелементи містяться в кількостях менше 0,000001 %, і їхня роль часто залишається предметом наукових дискусій, хоча для багатьох із них (наприклад, Селену, Кобальту) доведена незамінність у специфічних біохімічних реакціях.

Поняття біогенності тісно пов'язане з функціональністю. Елементи, без яких організм не може завершити свій життєвий цикл, вважаються есенціальними (життєво

необхідними). До їхнього числа належать близько 22–25 елементів. Однак біосфера містить майже всі елементи періодичної системи, багато з яких потрапляють до організму випадково – унаслідок їхньої високої поширеності в ґрунтах чи воді. Такі елементи часто називають «другорядними», «домішковими» або неесенціальними, оскільки їхня фізіологічна роль не доведена або вони присутні як інертні компоненти.

Таблиця 1.3.1

Класифікація хімічних елементів

Група елементів за кількістю	Вміст в організмі людини (г/кг)	Приклади елементів
Основні макроелементи (органогени)	> 90	O, C, H
Олігобіогенні макроелементи	1,0 – 90	Ca, N, P, K, Na, S, Cl
Мікроелементи першого порядку	0,01–0,9	Mg, Si, Fe, Zn, F, Sr, Mo, Cu
Мікроелементи другого порядку	0,001–0,009	Br, Cs, I, Mn, Al, Pb
Ультрамікроелементи	< 0,001	Se, Co, V, Cr, As, Ni, Li, Ba, Ti, Ag

Проте межа між біогенними та другорядними елементами є умовно. З розвитком аналітичної хімії багато елементів, які раніше вважалися випадковими домішками (наприклад, Ванадій, Хром, Нікель), були переведені до розряду необхідних мікроелементів. Водночас існують токсичні елементи, такі як Кадмій, Ртуть або Свинець, які за певних умов можуть включатися в метаболічні ланцюги, заміщуючи корисні метали (наприклад, Кадмій може заміщувати Цинк у ферментах), що призводить до патологічних станів.

1.3.2. Вміст хімічних елементів в біосфері та організмі людини

Хімічний склад організму людини є складним відображенням геохімічної історії Землі. В. І. Вернадський, засновник біо-геохімії, встановив, що хімічний склад живої речовини є функцією складу навколишнього середовища, але ця функція не є лінійною. Організми здійснюють вибіркового відбір атомів, керуючись фізико-хімічними властивостями елементів.

Однією з ключових закономірностей є те, що кількісний вміст хімічного елемента у живій речовині загалом обернено пропорційний його атомному номеру в періодичній системі. Природа віддала перевагу легким атомам з малим радіусом, оскільки вони здатні утворювати найбільш мобільні та енергоефективні хімічні зв'язки.

Це призводить до явища, відомого як біофільність елементів – здатність елементів накопичуватися в живих організмах відносно їхнього вмісту в земній корі. Найвищу біофільність демонструє Карбон, чия концентрація в організмах у тисячі разів перевищує його середній вміст у літосфері (табл. 1.3.2).

Таблиця 1.3.2

Вміст елементів в біосфері та організмі людини

Елемент	Вміст у людині (масові %)	Вміст у земній корі (масові %)	Коефіцієнт біофільності
Оксиген	65,0	47,0	1,4
Карбон	18,0	0,023	782,6
Гідроген	10,0	0,14	71,4
Нітроген	3,0	0,019	157,9
Кальцій	1,5	3,6	0,4
Фосфор	1,0	0,105	9,5
Натрій	0,15	2,5	0,06
Хлор	0,15	0,013	11,5

Невідповідність між вмістом Кальцію, Натрію та Магнію в організмі та земній корі (де їх значно більше) свідчить про те, що життя не просто копіює середовище, а фільтрує його.

Наприклад, високий вміст Силіцію та Алюмінію в земній корі не призвів до їхнього масового включення в біологічні структури більшості тварин, імовірно, через низьку розчинність їхніх природних сполук та обмежені можливості для створення динамічних біохімічних систем.

Вміст елементів в організмі людини не є константою; він варіюється залежно від географічного регіону. Академік В. П. Виноградов обґрунтував концепцію біогеохімічних провінцій – територій, де специфічний склад ґрунтів, вод та атмосфери викликає відповідні зміни в хімічному складі місцевої флори, фауни та людини.

Надлишок або дефіцит певних елементів у середовищі стає причиною так званих ендемічних хвороб. Відомим прикладом є дефіцит Йоду в гірських та віддалених від океану регіонах, що призводить до порушення функцій щитоподібної залози. Аналогічно, надлишок Молібдену може викликати «молібденову подагру», а дефіцит Флуору у питній воді – карієс зубів, тоді як його надлишок спричиняє флюороз. Ці факти підкреслюють, що біосфера є жорстко детермінованою хімічною системою, де здоров'я організму залежить від балансу мікро- та макроелементів, продиктованого геологічним фундаментом.

1.3.3. Хімічний склад земної кори як чинник біосфери

Земна кора, або літосфера, слугує основним мінеральним резервуаром, з якого біосфера черпає необхідні елементи. Склад верхньої частини літосфери безпосередньо формує хімічний профіль ґрунтів та природних вод, що, у свою чергу, визначає продуктивність екосистем.

Середній вміст хімічних елементів у земній корі виражається у кларках – вагових або атомних частках. Цей термін було введено на честь американського геохіміка Френка Уїгглсворта Кларка, який першим зробив спробу розрахувати середній склад літосфери. Найбільш точні та вживані в сучасній науці значення кларків були розраховані О. П. Виноградовим.

Земна кора на 99 % складається лише з восьми елементів: Оксигену, Силіцію, Алюмінію, Феруму, Кальцію, Натрію, Калію та Магнію. Цікаво, що Оксиген є абсолютним лідером,

займаючи майже половину маси кори, що робить літосферу фактично «окисигенною оболонкою», де інші елементи існують переважно у формі оксидів та силікатів.

Хімічний склад земної кори не є статичним. Упродовж геологічного часу жива речовина активно трансформувала склад літосфери. Процеси вивітрювання гірських порід значною мірою прискорюються живими організмами, які виділяють органічні кислоти та вуглекислий газ, переводячи мінеральні елементи в розчинну, біодоступну форму.

Важливо відзначити, що розподіл елементів у корі не є рівномірним. Гетерогенність літосфери призводить до створення геохімічних аномалій, які можуть бути як природними (родовища корисних копалин), так і техногенними. Біосфера здатна адаптуватися до певного рівня геохімічного фону, проте різкі зміни концентрацій (особливо важких металів) призводять до деградації біологічних спільнот. Кларки концентрації – відношення вмісту елемента в конкретному об'єкті до його кларка в земній корі – є важливим інструментом для оцінки екологічного стану території.

Таблиця 1.3.3

Роль хімічних елементів у біосфері

Елемент	Кларк у земній корі (%)	Роль у біосфері
Оксиген	47,0	Основний окисник, компонент води та біомолекул
Силіцій	27,5	Структурний елемент деяких рослин та мікроорганізмів
Алюміній	8,0	Зазвичай інертний, потенційно токсичний у кислих середовищах
Ферум	5,0	Ключовий метал у транспорті електронів та кисню (гемоглобін)
Кальцій	3,6	Опорні структури (кістки, мушлі), передача сигналів у клітині
Натрій	2,5	Підтримка осмотичного тиску та нервових імпульсів
Калій	2,5	Основний внутрішньоклітинний катіон
Магній	2,1	Центральний атом хлорофілу, активатор ферментів

1.3.4. «Космічне поширення» елементів і їх нуклідів

Поширеність хімічних елементів у Всесвіті кардинально відрізняється від того, що ми спостерігаємо на Землі. Це пов'язано з тим, що Земля пройшла складний шлях планетарної диференціації, втративши значну частину летких компонентів.

Всесвіт на 98 % за масою складається з двох найпростіших елементів – Гідрогену (~74 %) та Гелію (~24 %). Всі інші елементи періодичної таблиці, які астрономи часто називають «металами», становлять лише близько 2 %.

Одним із фундаментальних законів природи є **правило Оддо – Гаркінса**, згідно з яким елементи з парними атомними номерами є значно поширенішими, ніж сусідні елементи з непарними номерами. Ця закономірність спостерігається як у космосі, так і в метеоритах та земній корі.

Основні причини правила Оддо-Гаркінса:

1. Нуклони (протони та нейтрони) у ядрах з парною кількістю мають тенденцію до спарювання спінів, що значно підвищує енергію зв'язку ядра та його стабільність.

2. Більшість легких та середніх елементів синтезуються в зорях за допомогою альфа-процесу, де до ядра послідовно додаються альфа-частинки (ядра гелію, що містять 2 протони та 2 нейтрони). Це автоматично сприяє накопиченню елементів з парним Z .

Наприклад, Карбон ($Z=6$) та Оксиген ($Z=8$) набагато поширеніші за Бор ($Z=5$), Нітроген ($Z=7$) чи Флуор ($Z=9$). Встановлено, що елементи з парним атомним номером становлять близько 70–90 % маси метеоритів та земної кори.

На загальному фоні зниження поширеності виділяються дві характерні аномалії:

- **Залізний пік.** В області атомного номера 26 (Ферум) спостерігається локальний максимум поширеності. Це пояснюється тим, що ядро Феруму має одну з найвищих енергій зв'язку на нуклон, що робить його термодинамічно найбільш стійким кінцевим продуктом зоряного нуклеосинтезу.

- **Дефіцит легких елементів (Li, Be, B).** Хоча ці елементи мають малі атомні номери, вони надзвичайно рідкісні у Всесвіті. Це зумовлено тим, що вони легко руйнуються

в термоядерних реакціях всередині зірок і не утворюються в основних ланцюгах нуклеосинтезу.

Нуклеосинтез – це глобальний процес утворення атомних ядер, який відбувався і продовжує відбуватися на різних етапах еволюції Всесвіту. Сучасна наука виділяє три основні стадії синтезу речовини.

Первинний нуклеосинтез (Великий Вибух) – цей етап тривав лише перші 15–20 хвилин після виникнення Всесвіту (близько 13,8 млрд років тому). У цей період, коли температура впала до мільярдів градусів, протони та нейтрони змогли об'єднатися в найпростіші ядра. Результатом первинного нуклеосинтезу стало формування:

- Гідрогену (протію) та Дейтерію;
- Гелію-3 та Гелію-4;
- Слідових кількостей Літію-7.

Процес зупинився на Літії через швидке падіння густини та температури Всесвіту внаслідок розширення. Для синтезу Вуглецю та важчих елементів потрібні були значно вищі концентрації Гелію та тривалий час, що стало можливим лише через сотні мільйонів років у надрах перших зірок.

Зорі – це гігантські ядерні реактори, де під дією гравітаційного стиснення створюються умови для подолання кулонівського відштовхування ядер.

Основні цикли зоряного нуклеосинтезу:

1. Водневий цикл (p-p ланцюг та CNO-цикл). Перетворення Гідрогену на Гелій. Це основне джерело енергії Сонця та більшості зірок головної послідовності.

2. Гелієвий цикл (Потрійний альфа-процес). Злиття трьох ядер Гелію-4 з утворенням Вуглецю-12. Це критично важливий крок, оскільки у природі не існує стабільних ядер з масовим числом 5 або 8, і лише одночасне зіткнення трьох частинок дозволяє «перестрибнути» цю прірву.

3. Подальше горіння. У масивних зірках після вичерпання гелію починається послідовний синтез Неону, Магнію, Силіцію аж до Заліза. Кожен наступний етап потребує вищої температури та триває менше часу.

Оскільки синтез елементів важчих за залізо потребує витрати енергії (ендотермічні реакції), вони не можуть

утворюватися в режимі стабільного горіння зорі. Їхнє походження пов'язане з катастрофічними подіями – вибухами наднових та злиттям нейтронних зірок.

Виділяють два основні механізми утворення важких нуклідів:

- **s-процес (slow – повільний)** відбувається в червоних гігантах, де потік нейтронів відносно слабкий. Ядро захоплює нейтрон і має достатньо часу для бета-розпаду до наступного захоплення. Так утворюється близько половини елементів від заліза до вісмуту.

- **r-процес (rapid – швидкий)** відбувається під час колапсу ядра наднової або зіткнення нейтронних зірок. За частки секунди ядра бомбардуються неймовірним потоком нейтронів, створюючи надважкі нестабільні ізотопи, які потім розпадаються до стабільних елементів, включаючи Золото, Платину, Торій та Уран.

Окремим механізмом є **космічне сколювання (spallation)**, коли високоенергетичні космічні промені розбивають ядра важких елементів у міжзоряному газі, створюючи дефіцитні Літій, Берилій та Бор.

1.3.5. Вік елементів та радіогенна хронологія

Визначення віку хімічних елементів є однією з найскладніших задач космохімії. Під «віком» розуміють час, що минув з моменту синтезу конкретного нукліда. Гідроген та більшість Гелію у Всесвіті мають вік близько 13,8 млрд років. Проте важкі елементи, з яких складається Земля, синтезувалися протягом усієї історії Галактики різними поколіннями зірок.

Матеріал нашої Сонячної системи є «коктейлем» продуктів нуклеосинтезу багатьох наднових, які вибухнули протягом 8–9 мільярдів років до моменту формування Сонця. Для датування цих подій використовують природні радіоактивні ізотопи, такі як ^{238}U ($T_{1/2} = 4,47$ млрд років) та ^{235}U ($T_{1/2} = 0,7$ млрд років). Аналіз співвідношення ізотопів Урану та продуктів їхнього розпаду (ізотопів Свинцю)

дозволив встановити вік Землі та метеоритів – $4,54 \pm 0,05$ млрд років.

Важливим інструментом є також короткоживучі нукліди. Наприклад, виявлення Технецію в зірках довело, що нуклеосинтез – це не одноразовий акт у минулому, а постійний процес, який триває прямо зараз у багатьох куточках Всесвіту.

Розподіл хімічних елементів у Всесвіті, земній корі та біосфері демонструє глибоку внутрішню логіку розвитку матерії. Відбувається послідовне ускладнення систем: від простих нуклонів Великого Вибуху до багатокомпонентних мінералів літосфери та надскладних органічних сполук живої клітини.

Біосфера є вищою точкою диференціації речовини, де завдяки біогеохімічній енергії живої речовини відбувається концентрація рідкісних атомів та створення нових форм міграції елементів. Природа обрала для життя елементи, що мають унікальне поєднання поширеності у космосі (Карбон, Оксиген, Нітроген) та хімічної активності.

Закономірності, такі як правило Оддо-Гаркінса, концепція кларків та теорія нуклеосинтезу, не просто пояснюють цифри в таблицях; вони дають ключ до розуміння нашого походження. Кожен атом заліза в еритроцитах нашої крові колись був викований у надрах масивної зорі і викинутий у космос під час грандіозного вибуху наднової. Таким чином, біохімія людини є прямим продовженням ядерної фізики зірок, а біосфера – невід'ємною частиною космічної еволюції хімічних елементів.

Питання для самоконтролю

1. Наведіть класифікацію біогенних елементів за їхнім кількісним вмістом в організмі людини. Які межі концентрації встановлені для макро- та мікроелементів?
2. Які шість хімічних елементів складають основу живої матерії (97,4% маси організму) і чому їх називають органогенними?
3. Що виражає «кларк» хімічного елемента і чиї наукові розрахунки кларків земної кори є найбільш вживаними в сучасній геохімії?

4. Дайте визначення поняттю «біофільність». Який хімічний елемент має найвищий показник біофільності в біосфері?

5. Поясніть причини виникнення біогеохімічних провінцій та наведіть приклади ендемічних захворювань, пов'язаних із дефіцитом або надлишком певних елементів.

6. Які два елементи домінують у складі Всесвіту і яку сумарну частку маси вони становлять?

7. Сформулюйте правило Оддо-Гаркінса. Чому елементи з парними атомними номерами зустрічаються частіше, ніж їхні непарні сусіди?

8. Опишіть основні етапи нуклеосинтезу. Які елементи утворилися під час Великого Вибуху, а які – внаслідок еволюції зірок?

9. Поясніть фізичну причину виникнення «залізного піку» на кривій поширеності елементів. Чому синтез елементів зазвичай зупиняється на залізі в надрах масивних зірок?

10. Який приблизний вік Сонячної системи та як радіогенні хронології (наприклад, уран-свинцевий метод) допомагають визначити час формування планети Земля?

Практичне заняття

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПОШИРЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Мета: поглибити знання про хімічний склад різних оболонок Землі та Всесвіту; навчитися аналізувати біогеохімічні закономірності розподілу елементів у живій речовині; опанувати методику порівняння кларків елементів та оцінки їхньої біофільності; зрозуміти зв'язок між ядерною стабільністю атомів та їхнім розповсюдженням у природі.

Питання для обговорення

1. Які фізико-хімічні критерії визначають необхідність елемента для живого організму?

2. У чому полягає сутність правила Оддо-Гаркінса і як воно пов'язане з енергією зв'язку атомних ядер?

3. Чому Оксиген є найпоширенішим елементом земної кори, тоді як у Всесвіті він посідає лише третє місце?

4. Яка роль «магічних чисел» у формуванні піків поширеності важких елементів на кривій космічної розповсюдженості?

5. Як процеси зоряного нуклеосинтезу (зокрема потрійний альфа-процес) вплинули на можливість виникнення життя?

6. Яким чином виникнення біогеохімічних провінцій впливає на формування специфічних патологій у людини?

7. Чим відрізняються часові масштаби та умови проходження *s*-процесу та *r*-процесу нуклеосинтезу?

Практичні завдання

1. Користуючись таблицею кларків, розрахуйте коефіцієнт біофільності для Карбону та Нітрогену. Поясніть, чому ці значення значно перевищують одиницю.

2. Розподіліть запропонований перелік елементів (Fe, Co, Mg, Zn, P, Se, Mo, Ca, I) на макро- та мікроелементи згідно з їхньою концентрацією в організмі людини.

3. Складіть порівняльну діаграму вмісту восьми основних елементів-кларків у земній корі та їхньої частки в масі людського тіла. Зробіть висновок про вибіркковість живої речовини.

4. За описом геохімічних характеристик умовного регіону (наприклад, високий вміст Молібдену та дефіцит Купруму в ґрунтах) спрогнозуйте можливі порушення обміну речовин у місцевого населення.

5. Випишіть пари сусідніх елементів у періодичній системі (наприклад, 14 Si та 15 P) і, спираючись на правило Оддо-Гаркінса, вкажіть, який з них повинен мати більшу поширеність у метеоритах.

6. Розрахуйте, яка частка первинного ^{235}U ($T_{1/2} = 0,7$ млрд років) залишилася в земній корі з моменту утворення Сонячної системи (приблизно 4,6 млрд років тому).

Кейс № 1. Експертиза космічного об'єкта (Правило Оддо – Гаркінса)

Ситуація: До лабораторії надійшов зразок металевої породи, знайденої на місці падіння невідомого об'єкта. Спектральний аналіз показав наступний вміст елементів (у відносних одиницях): Ферум ($Z = 26$) – 1000, Манган ($Z = 25$) – 15, Кобальт ($Z = 27$) – 12, Нікель ($Z = 28$) – 60.

Завдання:

1. Побудуйте схематичний графік поширеності цих елементів залежно від їхнього атомного номера.
2. Використовуючи правило Оддо-Гаркінса, підтвердьте або спростуйте космічне походження зразка.
3. Поясніть, чому вміст Феруму набагато вищий за вміст сусідніх елементів («залізний пік»).

Кейс № 2. Техногенна аномалія (Кларки концентрації)

Ситуація: Під час екологічного моніторингу поблизу промислового підприємства в ґрунті виявлено вміст Кадмію (Cd) на рівні 3,2 мг/кг. Відомо, що кларк Кадмію у верхній частині земної кори становить приблизно 0,64 мг/кг.

Завдання:

1. Розрахуйте кларк концентрації (KK) за формулою $KK = C/K$, де C – виміряна концентрація, а K – кларк елемента.
2. Оцініть ступінь небезпеки забруднення, якщо вважати, що перевищення кларка більш ніж у 5 разів свідчить про серйозну техногенну аномалію.
3. Поясніть, чому Кадмій, маючи низьку природну поширеність, часто стає небезпечним забруднювачем у біосфері.



ТЕМА 1.4. ГЕОХІМІЧНІ КЛАСИФІКАЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ. ФОРМИ ТА НОСІЇ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ



Про що ви дізнаєтесь в цій темі:

- 1.4.1. Геохімічна класифікація хімічних елементів Гольдшмідтом.
- 1.4.2. Геохімічна класифікація за Гольдшмітом, Вернадським, Беусом.
- 1.4.3. Види існування хімічних елементів. Нульовий (базовий) принцип геохімії
- 1.4.4. Форми і носії існування хімічних елементів.

Ключові поняття

<i>Літофільні елемент(u)</i>	<i>Lithophile element(s)</i>
<i>Халькофільні елемент(u)</i>	<i>Chalcophile element(s)</i>
<i>Сидерофільні елемент(u)</i>	<i>Siderophile element(s)</i>
<i>Атмофільні елемент(u)</i>	<i>Atmophile element(s)</i>
<i>Ізотоп</i>	<i>Isotope</i>
<i>Носій хімічного елементу</i>	<i>Media of a chemical element</i>
<i>Форма знаходження хімічного елементу</i>	<i>Form finding of a chemical element</i>

1.4.1. Геохімічна класифікація хімічних елементів за Гольдшмідтом

У гірській породі, природних водних розчинах та атмосфері можна зафіксувати наявність 85 хімічних елементів. Ще п'ять – Rn, Ra, Ac, Po, Ne можуть бути зафіксовані, як продукти радіоактивного розпаду U та Th в їхніх рудах.

Геохімічна класифікація хімічних елементів, запропонована В. М. Гольдшмідтом у 1933 р.

Згідно пропозиції Гольдшміта, основний поділ хімічних елементів здійснюється за їх асоціативністю з континентальними породами (літофільність), із багатими ферумом

породами (сидерофільність), можливістю формувати сульфіди (халькофільність), накопиченням в атмосфері або у низькотемпературних водних розчинах (морська, річкова вода, підземні води) – атмофільність і гідрофільність.

Атоми **літофільних** (від грецького *lithos* – камінь) елементів концентруються в оксидних і силікатних фазах і мають в йонізованому вигляді будову аналогічну атомам інертних газів.

Халькофільні (від грецького *chalkos* – мідь) елементи, утворюють сполуки з сульфуром та його аналогами (Se, Te, As), належать до елементів побічних груп періодичної системи із заповненою 18-електронною оболонкою.

Сидерофіли (від грец. *sideros* – залізо) – перехідні метали із незаповненою *d*-оболонкою, утворюють металічну фазу метеоритів і, можливо, земне ядро.

Атмофільні (від грец. *atmos* – повітря) – інертні гази і азот, що утворює саму міцну із двоатомних молекул N₂.

1.4.2. Геохімічна класифікація Гольдшміта, Вернадського, Беуса

Додатково В. І. Вернадський запропонував виділяти циклічні елементи, що мають важливу роль у поверхневих геохімічних циклах, благородні (не схильні до формування хімічних сполук в природі) та радіоактивні елементи.

Геохімічна класифікація Гольдшміта, Вернадського, Беуса

- **Літофільні:**

- циклічні Be, B, Na, K, Si, Al, Ti, Mg, Ca, Cr, Mn, Sr, Zr, Ba, P, W
- розсіяні Li, Br, Rb, Nb, Cs, Ta,
- сильно радіоактивні U, Th, Ra, Ac, Pa
- рідкісноземельні TR(REE)

У мінералогії – TR, від лат. – *terra rará*), хімічні елементи побічної підгрупи III групи періодичної системи Менделєєва: Скандій Sc (атомний номер $Z = 21$), Ітрій Y ($Z = 39$), Лантан La ($Z = 57$) і лантаноїди (14 елементів, Z від 58 до 71). Sc, проте, не завжди відносять до рідкоземельних елементів. У вільному вигляді – метали.

Назва «рідкоземельні» дана у зв'язку з тим, що вони, по-перше, порівняно рідко зустрічаються в земній корі і, по-друге, утворюють тугоплавкі, практично нерозчинні у воді оксиди (такі оксиди на початку XIX ст. і раніше називалися «землями»). Важлива особливість РЗЕ – їх спільне знаходження в природі (рис. 1.4.1).

- **Сидерофільні:**

- циклічні Fe, Co, Ni, Mo, P
- благородні Pt, Rh, Ru, Ir, Re, Os

- **Халькофільні:**

- циклічні S, Cu, Ag, Pb, Zn, Pb, Sb, S, Se, Te, Hg
- благородні Au, Pd
- розсіяні In

- **Атмофільні:**

- циклічні C, O, N, H
- інертні гази He-Kr
- сильно радіоактивні Rn

- **Гідрофільні:** O, H, Cl, Br, I, S

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	(I)	
1	¹ H																² He	
2	³ Li	⁴ Be	⁵ B										⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne	
3	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al										¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar	
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷⁻⁷¹ TR	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U												

1

2

3

4

Рис. 1.4.1. Періодична система і геохімічна класифікація хімічних елементів:

1 – атмофільні, 2 – літофільні, 3 – халькофільні, 4 – сидерофільні

В.М. Гольдшмідт відмітив різну позицію окремих геохімічних груп елементів на кривій періодичної залежності атомних об'ємів від атомного номера. Атмофіли і літофіли розміщуються на піках кривих, а халькофіли та особливо, сидерофіли – біля мінімумів. Проте, перші – на ланці із додатнім нахилом, а другі – із від'ємним.

Метали і неметали розділяються в періодичній системі діагональним поясом металоїдів (Si-Ge-As-Sb-Bi) із проміжною електронегативністю. Отже, літофільні елементи – це типові метали (Na, K, Mg, Ca, Ba), з однієї сторони, і типові неметали (O, F), із іншої. Елементи із проміжною електронегативністю розподілено між халькофілами (Cu, Zn, Ag, Cd, Au, Hg, Pb, S, Se, As, Sb, Te, Bi) і сидерофілами (звичайно це перехідні метали – Fe, Co, Ni, Mo, Re, Os, Pt) (Рис. 1.4.2).

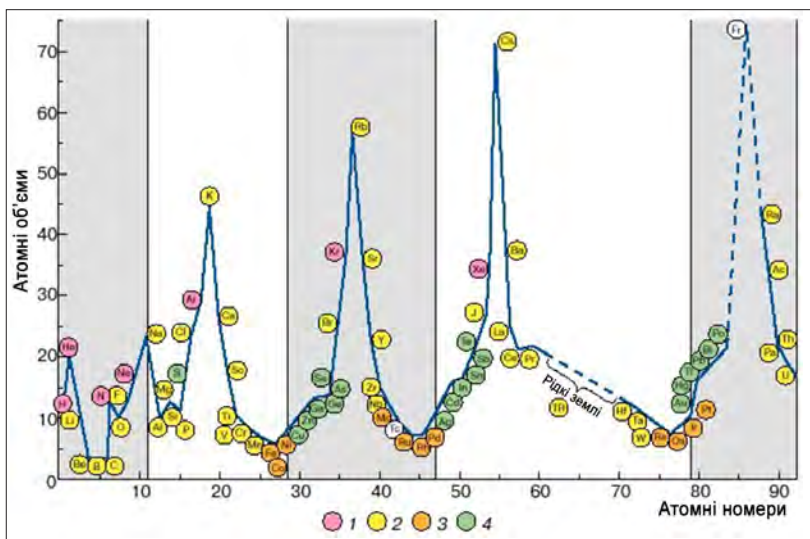


Рис. 1.4.2. Періодична залежність атомних об'ємів і геохімічні класи хімічних елементів:

1 – атмофільні, 2 – сидерофільні, 3 – літофільні, 4 – халькофільні

1.4.3. Види існування хімічних елементів

Кожний хімічний елемент у геологічному середовищі присутній у вигляді набору ізотопів. У більшості випадків, переважає один з ізотопів, а інші знаходяться у підпорядкованій або мізерній кількості.

Виділяють стабільні та нестабільні ізотопи. У стабільних ізотопів період напіврозпаду дорівнює геологічному часу. Нестабільні ізотопи мають період напіврозпаду менший за вік Всесвіту, і їх кількість зменшується із геологічним часом під час радіоактивного розпаду. Відповідно, виділяють радіоактивні (материнські) і радіогенні (дочірні) ізотопи (рис. 1.4.3).

H																									
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rd								
Fr	Ra	Ac																							
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
		Ac	Th	Pa	U																				

Рис. 1.4.3. Радіоактивні та радіогенні елементи в періодичній таблиці

Для прикладу розглянемо найпоширеніші ізотопи U і K. Уран має тільки радіоактивні ізотопи, тоді як два ізотопи Калію стабільні. Причому, для обох елементів характерним є домінування одного ізотопу. Коли ми говоримо про поширеність ізотопу, мова йде про сумарну поширеність всіх його ізотопів (табл. 1.4.1.).

Таблиця 1.4.1

Характеристика деяких ізотопів

Ізотопи	Частка у загальній кількості елемента	Період напівжиття	Ізотопи	Частка у загальній кількості елемента	Період напівжиття
^{233}U		159000.0 років	^{39}K	93,26 %	стабільний
^{234}U	0,0054 %	247000.0 років	^{40}K	0,012 %	$1.28 \cdot 10^9$ років
^{235}U	0,71 %	$7,0004 \cdot 10^8$ років	^{41}K	6,73 %	стабільний
^{236}U		$2,34 \cdot 10^7$ років	^{42}K		12,4 годин
^{237}U		6,75 днів	^{43}K		22,3 годин
^{238}U	99,28 %	$4,47 \cdot 10^9$ років			
^{239}U		23,5 хвилин			

1.4.4. Форми і носії існування хімічних елементів

Нульовим (базовим) принципом геохімії є твердження, що в будь-якій частині земної речовини містяться всі з 85 природних хімічних елементів у різних концентраціях – від десятків вагових відсотків до $10^{-12}\%$.

Поведінка хімічних елементів залежить від стану речовини, до складу якої вони входять. Такими станами є:

- **Гази.** Гази, в основному, мають атмосферне походження (O_2 , N_2 , CO_2 , Ar), хоча значна їх кількість надходить з мантиї (H_2 , SO_2 , H_2S , H_2O , CH_4 , CO_2 , Ar). Велику кількість газів (вуглеводні, вуглекислий газ) акумульовано в осадових породах у вигляді газових покладів.

- **Рідини.** Рідини в геологічних процесах представлено розчинами. Розчинником є вода (океанічні, річкові, ґрунтові, гідротермальні води), рідкі вуглеводні (нафти різного складу), алюмосилікатний розплав (різноманітні магми).

- **Аморфні тверді тіла** (алюмосилікатні склоподібні вулканічні породи, органічні речовини (асфальтоїди), що є відносно рідкісними, і тому істотної ролі в геохімічних процесах не відіграють.

- **Кристалічні тверді тіла** (мінерали і складені ними гірські породи, руди і т. п.)

Хімічні елементи можуть знаходитися в розсіяному (концентрації менші 0,1 ваг.%) та концентрованому вигляді (концентрації більші 1 ваг.%).

Чисті речовини в природі відсутні. Якщо ми візьмемо будь-яку природну речовину, то вона буде або сумішшю або розчином поліелементного складу. Хімічні елементи у геологічних системах переважно входять до складу розчинів.

Суміш – поєднання частинок, або молекул, що, в першому наближенні, між собою хімічно не взаємодіють. Типовою сумішшю є морський, озерний чи річковий осад – механічна суміш зерен мінералів чи порід, колоїдних частинок, органічних решток та водного розчину, що виникли в результаті руйнування гірських порід, осадження з розчину та життєдіяльності організмів. Сумішшю є гірська порода будь-якого походження.

Розчин – це система, що утворилась, як результат хімічної взаємодії, хімічної реакції. Формування розчину завжди супроводжується тепловими ефектами – екзотермічними (наприклад, розчинення сірчаної кислоти у воді) або ендотермічними (наприклад, розчинення амонійної селітри у воді).

Розчини розрізняються за агрегатним станом – газові, рідкі, тверді аморфні та кристалічні.

Для опису розчину потрібно вказати розчинник і розчинені компоненти.

Для описання геохімічний об'єкт використовується поняття **фаза**.

Фаза – це певний об'єм речовини (рідкої, твердої чи газової), що має однорідні (в певному наближенні) фізичні та хімічні характеристики і відділена від свого довкілля (середовища) поверхнею. Оскільки у фази є поверхня, то фази можна розділити механічно (хоча б теоретично).

Так, кусок граніту, відбитий від скали, складено мінеральними фазами (кварц, ортоклаз, мікроклін, альбіт, біотит, циркон) і фазою водного розчину, що заповнює пори між мінеральними зернами. Всі зерна одного мінералу істотно

не відрізняються за фізичними та хімічними властивостями і тому утворюють окрему фазу.

Проте, якщо водний розчин містить йони Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^{2-} , Cl^- , то водний розчин є окремою фазою, оскільки він механічним способом (фільтрацією, центрифугуванням тощо) не може бути розділений на декілька фаз.

Більшість природних геохімічних систем є багатофазовими. Наприклад, річкова вода є багатофазовою системою; вона містить водний розчин, численні фази мінералів, що переносяться водою у вигляді твердих часток, газову фазу. Всі ці складові відділено одна від іншої поверхнею, і взаємодія між ними відбувається через поверхню. Фаза не обов'язково має займати неперервний об'єм, вона може бути дискретною.

Носії та форми знаходження елементів.

На прикладі річкової води можна пояснити два таких важливих терміни:

- **носій хімічного елементу;**
- **форма знаходження хімічного елементу.**

Геохімічні процеси відбуваються тільки в потоці речовини. Річка, як геохімічна система, є проміжною ланкою між вивітрюванням і седиментацією. Річкова вода є носієм Na, Ca, C, S, Fe, Mn, P, Al, Si та інших хімічних елементів. Кожний елемент може знаходитися в різних фазах.

Так, Карбон знаходиться у рідкій (гідрогенкарбонат- і карбонат-йон HCO_3^- , CO_3^{2-}), газовій (CO_2) і численних твердих фазах (зерна кальциту CaCO_3 , доломіту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, частинки органічної речовини). Основна маса Карбону знаходиться у формі водного розчину, тоді як для Алюмінію і Силіцію основною формою знаходження є мінеральні фази.

Носій – багатофазна (гетерофазна) речовина.

Носіями є:

- гірські породи різного походження (включно з різними гідротермальними утвореннями);
- осади (пухка суміш мінеральних часток і водного розчину);
- поверхневі води (річкова, озерна, морська вода);
- підземні води (зокрема гідротермальні);

- магма різного складу та походження;
- повітря атмосфери;
- газові потоки в товщі порід;
- біомаса та продукти життєдіяльності.

Це неповний перелік можливих носіїв у геохімічних системах.

Якщо ми розглядаємо процес звітрювання граніту, то первинно в такій системі носієм Калію був граніт. Після перетворення граніту на каолінову кору шляхом вивітрювання носіїв Калію змінюється, ним стає водний розчин.

Для того, щоб надати геохімічне описання носія, потрібно вказати форми знаходження елементу/сполуки в цьому носії. У граніті Калій знаходиться у формі мікрокліну KAlSi_3O_8 , ортоклазу KAlSi_3O_8 та біотиту $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}_2)$. У водному розчині формами знаходження Калію є різні йони – K^+ , KSO_4^- , KHPO_4^- .

Форми знаходження елементів:

- мінерали та їх тверді розчини;
- сорбовані комплекси на поверхні мінералів та інших фазових границях;
- прості та комплексні йони і нейтральні молекули у водних розчинах;
- колоїдні частки у розчині;
- гази у повітряній чи будь-якій іншій газовій суміші;
- органічні та металоорганічні сполуки у біомасі чи твердих органічних фазах.

Коротко опишемо деякі з них.

Мінерали та їх тверді розчини

Мінерали варто розглядати із двох сторін. По-перше, мінерали є концентраторами хімічних елементів; у цьому випадку хімічні елементи утворюють хімічну сполуку-мінерал є мінералотвірними. Склад кожного мінерального виду змінний, оскільки найпоширенішим станом для мінералів є їх існування у вигляді твердих розчинів.

Тверді розчини – це кристалічні тіла, варіації хімічного складу яких описуються, як результат взаємного розчинення двох мінералів різного складу.

Якщо кількість розчиненого компонента є дуже мала, тоді ми маємо справу із домішковими елементами, що

розсіюються в масі мінералу-господаря. У цьому випадку мінерали слугують середовищем розсіяння хімічного елементу. Такими розсіювачами для Rb є калійвміщуючі силікати (мікроклін, мусковіт, біотит), для Se – сульфіди.

Розсіяння хімічних елементів у мінералах відбувається за високих температур (магматичні, метаморфічні процеси), тоді як із зниженням температури концентрації елементів-домішок у мінералах зменшуються і починають переважати мінерали, хімічний склад яких максимально наближається до формуального. Низькотемпературні метаморфічні і екзогенні процеси призводять до очищення кристалічної структури мінералів від невластивих, несумісних елементів. Такі елементи змінюють власну форму знаходження, утворюють свої мінерали або переходять у формі йонів у водний розчин.

Сорбовані комплекси на поверхні мінералів та інших фазових границях є важливою формою знаходження елементу за гіпергенних умов і обов'язково враховуються при описанні процесів довкілля. В осадових та низькотемпературних метаморфічних утвореннях значна кількість розсіяних елементів концентрується на поверхні мінералів у вигляді сорбованих комплексів.

Прості та комплексні йони і нейтральні молекули у водних розчинах є домінуючою формою знаходження елементів в океані та в поверхневих водних басейнах. Оскільки більшість геологічних процесів відбуваються за участю водних розчинів, така форма знаходження хімічних елементів є надзвичайно важлива при описанні геохімічних змін, що їх супроводжують.

Біомаса. Коли розглядаються геохімічні процеси в довкіллі, враховується роль організмів (у першу чергу бактерій та рослин) у зміні форм знаходження елементів і акумуляції ряду елементів в біомасі та продуктах життєдіяльності у вигляді органічних та метал-органічних сполук.

Кожний конкретний носій може переносити хімічний елемент у різній формі. Наприклад, Літій у осадовій породі знаходиться у формі мінералів – різноманітних шаруватих силікатів, сорбованих комплексів на поверхні мінералів, але головною формою знаходження Літію є водні розчини.

Атмосферне повітря є носієм Натрію, що знаходиться у формі мікроскопічних зерен галіту та альбіту. Галіт утворюється внаслідок випаровування капель морської води, а альбіт під час вивітрювання гірських порід у пустелях. Обидва мінерали в складі атмосферного пилу переносяться на тисячі кілометрів.

Питання для самоконтролю

1. Опишіть геохімічну класифікацію хімічних елементів.
2. Охарактеризуйте літофільні, халькофільні, сидерофільні, атмофільні елементи. Наведіть відповідні приклади.
3. Яка закономірність розміщення окремих геохімічних груп елементів на кривій періодичної залежності атомних об'ємів від атомного номера?
4. Як розділяються в періодичній системі метали і неметали?
5. Що таке стабільні і нестабільні ізотопи? Наведіть відповідні приклади.
6. Вкажіть різницю між радіоактивними і радіогенними ізотопами.
7. Сформулюйте нульовий (базовий) принцип геохімії.
8. Дайте визначення поняттям: розчин, суміш, фаза.
9. На конкретних прикладах опишіть різницю між поняттями носій хімічного елементу і форма знаходження хімічного елементу.

Практичне заняття

ГЕОХІМІЧНІ КЛАСИФІКАЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ. ФОРМИ ТА НОСІЇ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Мета: Формування знань з геохімічних класифікацій хімічних елементів, видів, форм та носіїв існування хімічних елементів.

Питання для обговорення

1. Опишіть геохімічну класифікацію хімічних елементів В. М. Гольдшмідта.

2. Охарактеризуйте літофільні, халькофільні, сидерофільні, атмосферні елементи. Наведіть відповідні приклади.

3. Яка закономірність розміщення окремих геохімічних груп елементів на кривій періодичної залежності атомних об'ємів від атомного номера?

4. Яким чином розділяються в періодичній системі метали і неметали?

5. Що таке стабільні і нестабільні ізотопи? Наведіть відповідні приклади.

6. Вкажіть різницю між радіоактивними і радіогенними ізотопами.

7. Сформулюйте нульовий (базовий) принцип геохімії.

8. Як поведінка хімічних елементів залежить від стану речовини?

9. Дайте визначення поняттям: розчин, суміш, фаза.

10. На конкретних прикладах опишіть різницю між поняттями носій хімічного елементу і форма знаходження хімічного елементу.

11. Побудуйте таблицю, де в одну колонку помістять об'єкти, що належать до носіїв знаходження хімічних елементів, а в іншу – форм знаходження останніх.

Об'єкти: гірські породи; мінерали та їх тверді розчини; сорбовані комплекси на поверхні мінералів та інших фазових границях; осади; поверхневі води; прості та комплексні йони і нейтральні молекули у водних розчинах; підземні води; магма; повітря атмосфери; колоїдні частки у розчині; газові потоки в товщі порід; біомаса та продукти життєдіяльності; гази у повітряній чи будь-якій іншій газовій суміші; органічні та металоорганічні сполуки у біомасі чи твердих органічних фазах.

Завдання і вправи

1. Визначити атомну масу двовалентного металу і визначити який це метал, якщо 8,34 г металу окислюються 0,680 л кисню (н.у.) (Відповідь: 137,4, Ва).

2. Знайти найпростішу формулу речовини, що містить (за масою) 43,4 % Натрію, 11,3 % Карбону і 45,3 % Оксигену. (Відповідь: Na_2CO_3).

3. Знайти найпростішу формулу речовини, до складу якої входить Гідроген, Карбон, Оксиген і Нітроген у співвідношенні 1:3:4:7. (Відповідь: CON_4N_2).

4. Знайти простішу формулу ванадій оксиду, якщо 2,73 г оксиду містить 1,53 г металу. (Відповідь: V_2O_5).

5. Речовина містить (за масою) 26,53 % Калію, 35,37 % Хрому і 38,10 % Оксигену. Знайти його найпростішу формулу. (Відповідь: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

6. Знайти формулу кристалогідрату барій хлориду, якщо 36,6 г солі під час прожарювання втрачають в масі 5,4 г. (Відповідь: $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Практичні кейси

Кейс № 1. Скарби метеориту (Класифікація Гольдшмідта)

Сценарій: Ви – геохімік у команді, що аналізує склад великого залізного метеорита (сидерита), який щойно знайшли в Антарктиді. Ваше завдання – спрогнозувати, які елементи ви знайдете в металевій фазі метеорита, а які – у випадкових вкрапленнях силікатної породи.

Запитання: Спираючись на класифікацію В. М. Гольдшмідта, які елементи будуть сидерофільними, а які – літофільними?

Практична задача: Розподіліть елементи Fe, Mn, Ni, Cu, Cr, Pb, Sn, Ti, Zn, Co, Si, O, C, N, P за цими двома групами. *Підказка:* Сидерофіли мають незаповнені *d*-оболонки та спорідненість до заліза, тоді як літофіли обожнюють кисень і кремній.

Кейс № 2. Загадка «прихованих» елементів (Ізоморфізм)

Сценарій: Ви проводите хімічний аналіз мінералу сфалериту. Результати показують високий вміст кадмію та індію, хоча ви не бачите жодних окремих мінералів цих елементів під мікроскопом.

Запитання: У якій формі знаходяться та у цьому зразку? Чому вони «сховалися» саме в сфалериті?

Практична задача: Поясніть роль ізоморфізму. Порівняйте йонні радіуси Zn^{2+} (0,74 Å) та Cd^{2+} (0,97 Å). Чи є таке заміщення ідеальним?

Геохімічний контекст: Це кейс про елементи-домішки, які не мають власних «будинків» (мінералів) і живуть «у гостях».

Кейс № 3. «Сплячі» метали у хвостосховищах (Міграційні форми)

Сценарій: На покинутому гірничо-збагачувальному комбінаті стався витік води з хвостосховища (сховища відходів). Ви вивчаєте забруднення річки важкими металами. Один метал (наприклад, Купрум) виявляється у формі розчинених іонів, а інший (наприклад, Тітан) – лише у складі дрібних частинок піску (суспензії).

Запитання: Чому різні елементи обирають різні форми знаходження в гідросфері?

Практична задача: Визначте, який з елементів становить більшу загрозу для екосистеми в короткостроковій перспективі (йонна форма чи тверда мінеральна). Обґрунтуйте, як зміна рН середовища може перетворити «інертну» форму на «активну».



ТЕМА 1.5. РОЗСІЯННЯ І КОНЦЕНТРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ



Про що ви дізнаєтесь в цій темі:

1.5.1. Головні закономірності середньої поширеності.

1.5.2. Приклади концентрування і розсіяння елементів.

1.5.3. Чинники, що визначають динаміку розсіяння та концентрації.

Ключові поняття

<i>Концентрація</i>	<i>Concentration</i>
<i>Молярність</i>	<i>Molarity</i>
<i>Моляльність</i>	<i>Molality</i>
<i>Нормальна концентрація еквіваленту</i>	<i>Normal concentration of equivalent</i>
<i>Кларк</i>	<i>Clark</i>
<i>Розсіяння</i>	<i>Scattering</i>
<i>Концентрування</i>	<i>Concentration</i>
<i>Геохімічний фон</i>	<i>Geochemical background</i>
<i>Геохімічна аномалія</i>	<i>Geochemical anomaly</i>

1.5.1. Головні закономірності середньої поширеності

Виявлено такі головні закономірності середньої поширеності елементів у земній корі.

1. Поширеність хімічних елементів у земній корі різко контрастна, причому, якщо порівняти кларки найбільш і найменш поширених елементів (без урахування радіоактивних), то виявиться, що сягають десяти порядків 10^{10} .

2. Провідний хімічний елемент літосфери – Оксиген який становить близько половини її маси. Масовий кларк Оксигену оцінюють у межах 46,4–49,0 %. Його атомний кларк за О. Ферсманом – 53,3 %, об'ємний кларк за

В. Гольдшмідтом – 92 %. Ці значення є відображенням великих розмірів йона кисню O^{2-} .

3. Порівняння поширеності елементів у земній корі з їхнім місцем у періодичній системі Менделєєва засвідчує, що зі збільшенням порядкового номера Z поширеність елемента нерівномірно зменшується. Найпоширеніші елементи загалом обмежені $Z = 28$, важчі елементи становлять мізерну частину земної кори. Це стосується лише «головних» елементів, оскільки важчі елементи, як-от Pb ($Z = 82$), хоч і мають низькі кларки, не є «мізерними» в контексті рудоутворення.

4. Серед елементів земної кори можна виділити ті, які особливо контрастно поширені. Їх поділяють на надлишкові і елементи недостатні.

Надлишкові: O, Si, Al, K, Ca, Fe, Sr, Zr, Sn, Ba, Pb.

Недостатні: інертні гази He, Ne, Ar, Kr, Xe, а також Li, Be, B, Sc, Ge, Se, Ra, Rh, Pd, Te, Re, Os, Ir, Pt, Au.

5. У поширенні елементів земної кори чітким є значення парності як за порядковим номером Z , так і за масовим числом провідного ізотопу. Ця залежність відома як правило Оддо–Гаркінса. Проте, цю залежність серед елементів земної кори виявлено не так різко, як у метеоритах.

6. Серед надлишкових елементів земної кори особливо переважають ті, домінуючий ізотоп яких побудовано за типом $4n$, наприклад: ^{16}O , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{40}Ca , ^{56}Fe , ^{88}Sr , ^{90}Zr , ^{120}Sn , ^{138}Ba , ^{208}Pb .

Більшість цих ізотопів магічні (магічні ізотопи – це нукліди, у яких кількість протонів або нейтронів дорівнює «магічному числу» (2, 8, 20, 28, 50, 82, 126), що забезпечує їхньому ядру виняткову стабільність, підвищену стійкість до розпаду та аномально високу поширеність у Всесвіті.). За межами значення магічних чисел є лише ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{56}Fe . За оцінкою О. Ферсмана, ізотопи типу $4n$ становлять 86,3 % маси земної кори; ізотопи типу $4n+3$ – 12,7 %, і лише 1 % припадає на ізотопи типу $4n+1$ та $4n+2$ (Рис. 1.5.1).

Отже, в земній корі переважають легкі елементи парних порядкових номерів, які обіймають перші чотири періоди системи, нерадіоактивні і представлено

ізотопами, побудованими головню за типом $4n$ і, рідше, – $4n+3$.

При порівнянні хімічного складу геологічних тіл концентрація часто не має сенсу, оскільки дуже сильно може коливатися, або може бути дуже низькою, коли важко користуватися ступеневими значеннями. Щоб уникнути цих проблем, в геохімії часто користуються співвідношенням концентрацій хімічних елементів у певній речовині до їх концентрацій в еталоні. Еталоном в цьому випадку є усереднені значення концентрацій в певних геологічних об'єктах (земній корі, мантії, хондритових метеоритах, базальтах серединно-океанічних хребтів (MORB). Такий метод називається нормалізацією.

$$\text{Нормована концентрація елементу} = \frac{\text{Концентрація елементу в пробі}}{\text{Концентрація елементу в еталоні}}$$

Класичним прикладом нормування є порівняння концентрації в пробі із кларками із середньою концентрацією хімічного елементу в земній корі.

Коли йде мова про певну тектонічну ситуацію чи певний масив гірських порід, тоді нормативним значенням стає вміст елементу не в земній корі загалом, а середній вміст для даного об'єкту. Наприклад, в деяких гранітах вміст Літію та Ніобію є вищим від кларку цих елементів у земній корі, але наближається до кларку для гранітів загалом.

Відхилення співвідношень від норми в таких групах подібних за поведінкою елементів, як REE,

Zr-Hf, Nb-Ta, K-Rb є важливими геохімічними критеріями, що характеризують перебіг геохімічних процесів. Так, співвідношення Cl/I використовується для встановлення генезису підземних вод.

Використовуючи нормалізацію складу хімічних елементів у різних геологічних утвореннях можна прослідкувати процеси концентрування-розсіяння хімічних елементів у геологічних процесах.

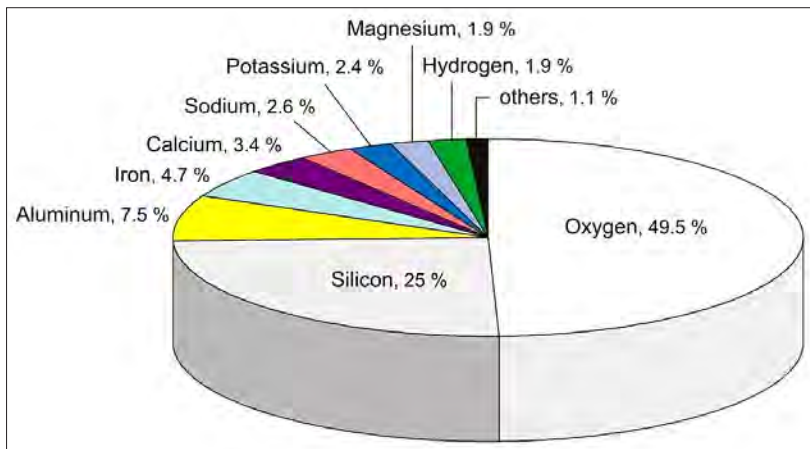


Рис. 1.5.1. Домінування «великої вісімки»

Розсіяння хімічних елементів в природі.

Для геохімічної характеристики об'єкту потрібні геохімічні дані, що поділяються на *nfrs* групи:

1. Головні (породо- або рудоутворюючі) елементи. Для породи це O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Ti, Mg, Mn, у деяких випадках – P, S, C. Концентрації цих компонентів подаються, як вагові% елементів або їх оксидів. Сума головних компонентів в оксидній та іншій формах має максимально наближатись до 100 %, що є індикатором достовірності аналізу. Елементи із змінною валентністю визначаються в декількох формах або в одній домовленій формі: для Феруму можуть надаватись дані із врахуванням валентного стану, тобто FeO і Fe₂O₃, або увесь Ферум подається у формі загального Fe–FeO (total).

2. Розсіяні елементи – такі елементи, що присутні в кількостях, менших від 0,1 % рівня; їх концентрація показується в частинах на мільйон (ppm – parts per million), або ж, що теж саме, грамах на тону – г/т. Для ще менших вмістів використовуються позначення ppb (parts per billion, 1 ppb = 10⁻⁷ ваг.%). У деяких випадках розсіяні елементи можуть ставати головними, а деякі головні – розсіяними. Нагадаємо, що 1ppm = 10⁻⁴ %, 1ppb = 10⁻⁷ %.

3. Радіогенні ізотопи, які утворюються внаслідок самовільного радіоактивного розпаду материнських нуклідів і присутні в системі разом із ними. Вони включають материнсько-дочірні пари Rb–Sr, Sm–Nd, U–Pb, Th–Pb, K–Ar. Результати подаються як відношення часток (наприклад, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) або у вигляді відхилення від стандарту δ або ϵ -запис).

4. Стабільні ізотопи. У цьому випадку розглядаються звичайно природні ізотопи легких елементів, що можуть фракціонувати у процесах мінералоутворення та гідросферо-атмосферному обміні, таких як H, C, O, S, а також N, B, Ca, Si тощо.

Відповідно до поширеності, виділено такі групи елементів.

1. Сумісні елементи (Compatible). Це перехідні метали (Ni, Co, Cr, V, Cu) та Mg, Fe. Ці елементи мають невеликі йонні радіуси та заряди, які дозволяють їм легко заміщувати основні йони в мантийних мінералах, таких як олівін та піроксен. Вони залишаються в мантиї і вважаються «інертними».

2. Несумісні елементи (Incompatible). Вони поділяються на дві ключові підгрупи: LILE – великі йони літофільних елементів (наприклад, Cs, Rb, K, Ba, Sr). Вони мають великий радіус і малий заряд (+1, +2). Через свій розмір вони «не влазять» у щільні ґратки мінералів і першими переходять у розплав. HFSE – елементи з високою напруженістю поля. Це маленькі йони з дуже високим зарядом. Високий заряд створює сильне електричне поле навколо йона, що заважає йому входити у звичайні силікатні структури.

3. Головні елементи земної кори. 10 елементів, що складають 99,63 % маси земної кори: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H. Оксиген – абсолютний лідер, займаючи близько половини маси та понад 90 % об'єму літосфери.

Періодична таблиця (рис. 1.5.2.) класифікує елементи за їхніми хімічними родинками та властивостями (металічність, реакційна здатність).

Метали (Ліві та центральні блоки), серед яких червоним виділено (Alkali metal) лужні метали. Вони мають малий заряд (+1) і великий радіус, тому в геохімії їх відносять до

несумісних елементів групи LILE. Калій є одним із 10 головних елементів земної кори.

Помаранчевим кольором позначено (Alkaline earth metal) лужноземельні метали. Магній та Кальцій є головними породоутворюючими елементами, тоді як Барій та Стронцій часто виступають як надлишкові розсіяні елементи.

Синім подано (Transition metal) перехідні метали (центральний блок, наприклад). Більшість із них є сумісними, проте Цирконій через високий заряд (+4) належить до групи HFSE.

Фіолетовим подано (Lanthanide) лантаноїди або рідкісноземельні елементи (REE). Вони вважаються важливими геохімічними критеріями для нормалізації.

Рожевим (Actinide) – актиноїди, що включають Торій та Уран – важливі радіогенні та несумісні елементи групи HFSE.

Сіро-блакитний – (Post-transition metal) метали післяперехідних груп, як-от Алюміній – третій за поширеністю елемент у корі, та Плюмбум.

Неметали та напівметали складають Правий блок. Коричневим подано (Metalloid) напівметали (наприклад, Силіцій, Германій). Силіцій є другим за поширеністю елементом літосфери.

Світло-зеленим – (Polyatomic nonmetal) багатоатомні неметали (наприклад, Карбон, Фосфор, Сульфур). Оксиген – провідний елемент літосфери, що становить майже половину її маси.

Темно-зеленим – (Diatomic nonmetal) двоатомні неметали, зокрема галогени (Хлор, Бром, Йод тощо).

Блакитним – (Noble gas) інертні гази (та інші), які класифікуються як недостатні елементи земної кори.

Колір у таблиці вказує на електронну структуру атома, яка визначає його заряд та радіус. Саме ці два параметри є вирішальними для того, чи буде елемент «сумісним» (залишиться в мантиї) чи «несумісним» (концентруватиметься в земній корі).

Periodic Table of the Elements

Atomic number: 8, Atomic weight: 15.999, Symbol: O, Name: Oxygen

Chemistry is a branch of physical science that studies the composition, structure, properties and change of matter

Legend:

- Alkali metals
- Alkaline earth metals
- Transition metals
- Post-transition metals
- Nonmetals
- Halogens
- Noble gases

Рис. 1.5.2. Класифікація елементів за хімічними родиними

1.5.2. Приклади концентрування і розсіяння елементів

Геохімічний процес має два основних наслідки – розсіювання та концентрацію хімічних елементів. Під час цього процесу можуть змінюватися як носії елементів – мінерали, розчини, так і форми знаходження елементів у цих носіях.

Приклади концентрування:

1. Осадження із гідротермального розчину із концентрацією $Pb^{2+} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ сульфідної руди (галеніт, сфалерит, пірит) із концентрацією $Pb = 6 \text{ wag.}\%$.

2. Нагромадження оксидів урану у випадку коли лужні підземні води, що формуються на гранітному масиві, фільтруючись, зустрічаються із породами, збагаченими піритом та органічною речовиною.

3. Формування марганцевих руд в місці впадіння річки в море.

Приклади розсіяння:

1. Зменшення концентрації плюмбуму в рудній зоні під час окиснення під впливом ґрунтових вод. Pb поступово

розсіюється в зоні виходу рудного тіла на поверхню у вигляді самостійних мінералів (англезит $\text{Pb}[\text{SO}_4]$ та церусит $\text{Pb}[\text{CO}_3]$ в ґрунті навколо покладів галеніту), як домішка в мінералах-фосфатах, або сорбований на поверхні мінералів (Pb , сорбований на поверхні глинистих мінералів).

2. Річкова вода характеризується підвищеними концентраціями калію, що розсіюється в зоні змішування річкової та морської води.

Більшість хімічних елементів, за деякими винятками знаходяться у природі у розсіяному стані.

Вміст хімічного елементу, що близький до вмісту елементу у розсіяному стані в даній геохімічній ситуації (наприклад граніти, зона звітрювання по певних породах, товща осадових порід, ґрунти певного типу тощо) називається **фоновими**.

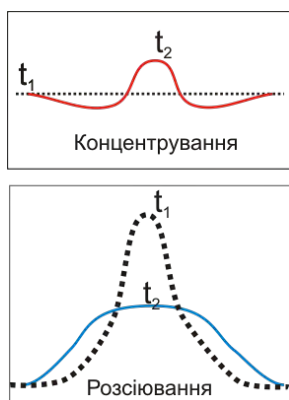


Рис. 1.5.3. Схема, що ілюструє процес концентрування та розсіювання хімічного елементу в геологічному середовищі із зміною часу (від моменту t_1 до моменту t_2)

Концентрування – збільшенні концентрації в породах при зменшенні ареалу поширення:

Розсіювання – зменшення концентрації в породах при збільшенні ареалу поширення

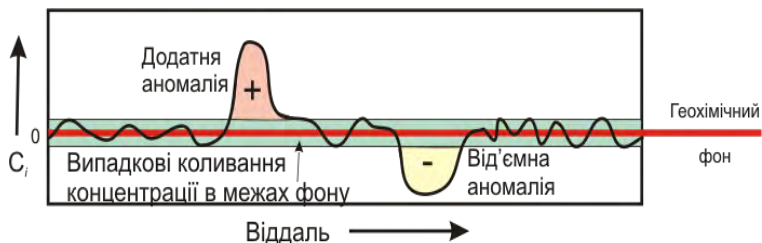


Рис. 1.5.4. Схема, що пояснює поняття геохімічного фону та геохімічної аномалії

Геохімічний фон – вміст розсіяних елементів у певному типі геологічних утворень, що відповідає гомогенному (однорідному) розсіянню елементу внаслідок геохімічного процесу, що призвів до формування даної геологічної ситуації. Вміст будь-якого елементу, що визначається в наборі геохімічних проб, звичайно коливається в певних межах, зумовлених як локальними геохімічними процесами (наприклад, розчинення чи зміна мінерального складу вздовж тріщини внаслідок поверхневих процесів), так і неточністю відбору, а також помилками в ході аналізу. Такі коливання вмісту ми називаємо випадковими – геохімічним шумом.

Концентрування хімічного елементу в локальній ділянці геологічної структури призводить до виникнення позитивної **геохімічної аномалії** – стійкого перевищення концентрації хімічного елементу в породі над геохімічним фоном.

Можливе стійке пониження концентрації порівняно із його фоном в межах певної ділянки. В цьому випадку ми маємо справу із **від'ємною геохімічною аномалією** – ознакою виносу елементу із гірських порід чи ґрунту.

Поняття геохімічних фону та аномалії є в основі практичного використання геохімічних досліджень при пошуках корисних копалин та при вивченні забруднення навколишнього середовища важкими металами та іншими шкідливими для людини речовинами.

Висновки

1. Концентрації хімічних елементів в геологічних утвореннях коливаються в межах від десятків ваг.% до 10^{-12} ваг.%.

2. Геохімічні процеси призводять до розсіяння хімічних елементів. Їх концентрування потребує певного збігу обставин. Концентрування є аномалією. Приймаємо, що в будь-якій породі, осаді, руді містяться усі відомі в природі хімічні елементи, тільки в різних кількостях, а для деяких концентрація є нижчою від чутливості методів хімічного аналізу, що звично використовуються.

3. Розсіяння або концентрування відбувається через зміну носія і форми знаходження хімічного елементу.

4. Оцінити геохімічні процеси можна за допомогою порівняння з умовно первинними вмістом в гомогенній Землі

(хондритовий стандарт), або ж з прийнятими за домовленістю стандартами. Нормалізація хімічних аналізів є звичною геохімічною процедурою.

5. Широко поширеним стандартом є кларки – середні вмісти елементів у геологічних оболонках або певних породних типах.

6. Виділення геохімічного фону та геохімічних аномалій дозволяють досліджувати геохімічні процеси в просторі.

1.5.3. Чинники, що визначають динаміку розсіювання та концентрації

Процеси розсіювання та концентрування не є випадковими; вони визначаються фундаментальними властивостями атомів та фізико-хімічними умовами середовища.

Кристалохімічні чинники. Здатність елемента розсіятися в структурі чужих мінералів або створити власні концентрації залежить від його «геохімічної індивідуальності»:

Ізоморфізм визначає головний механізм розсіювання. Якщо радіус і заряд йона-домішки близькі до параметрів основного йона мінералу (наприклад, Rb^+ заміщує K^+), елемент «ховається» в кристалічній ґратці й не утворює власних покладів.

Енергія кристалічної ґратки. Елементи, що формують дуже міцні зв'язки, швидше випадають з розчинів у тверду фазу, що сприяє їх локальній концентрації.

Співвідношення радіуса до заряду визначає «сумісність» елемента. Сумісні елементи (наприклад, Ni , Co) легко входять у структуру породоутворюючих мінералів мантії та кори, тому вони часто знаходяться у помірно розсіяному стані. Несумісні елементи (*LILE*, *HFSE*), через невідповідність розмірів, витісняються з кристалічних структур у розплави або розчини, де вони можуть або максимально розсіятися, або за певних умов створити надвисокі концентрації.

На динаміку розсіювання та концентрації також впливають хімічні та термодинамічні чинники (зовнішні фактори). Зовнішнє середовище визначає, чи залишиться елемент «солістом» (власний мінерал), чи стане «частиною натовпу» (домішкою):

Контрастність середовищ. Концентрація часто відбувається на межі розділу фаз (вода–порода, річка–море). Наприклад, при змішуванні прісних і солоних вод змінюється розчинність сполук, що призводить до випадання елементів в осад.

Зміна валентності. Для елементів зі змінною валентністю (Fe, Mn, U) перехід з одного ступеня окиснення в інший радикально змінює їхню здатність до розсіяння. Так, розчинний U^{6+} у відновних умовах стає нерозчинним U^{4+} , що призводить до його накопичення.

Температурний градієнт. Охолодження гідротермальних розчинів знижує розчинність металів, перетворюючи розсіяні в рідині йони на концентровані поклади сульфідних руд.

Процеси розсіяння та концентрації є функціями часу:

1. Стадія концентрування. Характеризується зменшенням ареалу поширення елемента при різкому зростанні його вмісту в локальній точці. Це створює позитивну геохімічну аномалію.

2. Стадія розсіяння. Відбувається зворотний процес – ареал поширення збільшується, а концентрація падає. Це типово для процесів вивітрювання та окиснення рудних тіл.

На процеси розсіяння та концентрування впливає жива речовина та людина. Організми вибірково поглинають елементи (наприклад, фосфор, карбонати), створюючи біогенні концентрації, які пізніше стають гірськими породами. Діяльність людини часто призводить до «геохімічного вирівнювання» – видобуті з концентрованих родовищ метали в процесі використання розсіюються по всій планеті у вигляді відходів та пилу.

Отже, доля кожного атома в земній корі – це постійна боротьба між ентропією (розсіянням) та хімічною спорідненістю (концентруванням). Більшість елементів перебуває у розсіяному стані (фоні), і лише рідкісний збіг внутрішніх властивостей атома та зовнішніх умов дозволяє їм вирватися з цього стану та сформувати аномалію.

Питання для самоконтролю

1. Опишіть основні закономірності поширення хімічних елементів у земній речовині і поняття кларку.

2. Окресліть форми знаходження хімічних елементів в літосфері.

3. Охарактеризуйте процеси розсіяння і концентрація елементів.

4. Опишіть головні закономірності середньої поширеності елементів в земній корі.

5. Що таке носій та форма знаходження хімічного елементу в речовині?

6. Подання концентрацій хімічних елементів у геохімії.

7. Що таке нормалізація вмісту хімічних елементів?

8. Що таке геохімічний фон та геохімічна аномалія?

9. Як змінюється динаміка концентрації хімічного елементу в часі порівняно з процесом його розсіяння з точки зору вмісту та ареалу поширення? Підказка: порівняйте поведінку елемента при формуванні позитивної аномалії та при руйнуванні (окисненні) рудного тіла під впливом зовнішніх чинників.

Практичне заняття

РОЗСІЯННЯ І КОНЦЕНТРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

Мета: Формування знань щодо геохімічних процесів розсіювання та концентрування хімічних елементів.

Питання

1. У чому полягає сутність поняття «кларк» та які глобальні тренди спостерігаються у поширенні елементів залежно від їхньої маси та порядкового номера?

2. Як хімічні елементи фізично та хімічно закріплені в літосфері (мінеральна форма, сорбція тощо)?

3. Порівняйте два протилежні наслідки геохімічних процесів: за яких умов елемент переходить у розсіяний стан, а за яких – формує рудні концентрації?

4. Проаналізуйте роль Оксигену та легких елементів перших чотирьох періодів у структурі земної кори: чому вони складають понад 99 % її маси?

5. Дайте визначення поняттю «носій елемента» та поясніть, як зміна форми знаходження впливає на міграційну здатність речовини.

6. Які одиниці вимірювання (вагові %, ppm, ppb) та форми запису (оксидна, ізотопна) використовуються для кількісної оцінки вмісту головних і розсіяних елементів?

7. Для чого в геохімії застосовують порівняння концентрацій з еталонами (наприклад, хондритами чи MORB) і як називається цей метод обробки даних?

8. Як відрізнити природні випадкові коливання вмісту елемента (геохімічний шум) від формування стійкої позитивної чи від'ємної аномалії?

9. Опишіть еволюцію геохімічної системи: як взаємопов'язані площа поширення елемента та його концентрація під час росту рудного покладу та його подальшого руйнування?

Завдання і вправи

1. 1 мл 25 % (за масою) розчину містить 0,458 г розчиненої речовини. Яка густина цього розчину? (Відповідь: 1,83 г/мл).

2. При 25 °C розчинність NaCl дорівнює 36,0 г у 100 г води. Визначити масову частку NaCl у насиченому розчині. (Відповідь: 26,5 %).

3. Скільки грамів 30 % (за масою) розчину NaCl необхідно додати до 300 г води, щоб одержати 10 % розчин солі? (Відповідь: 150 г).

4. Скільки грамів CaCO_3 випадає в осад, якщо до 400 мл 0,5 н. розчину CaCl_2 додати надлишок розчину соди? (Відповідь: 10 г).

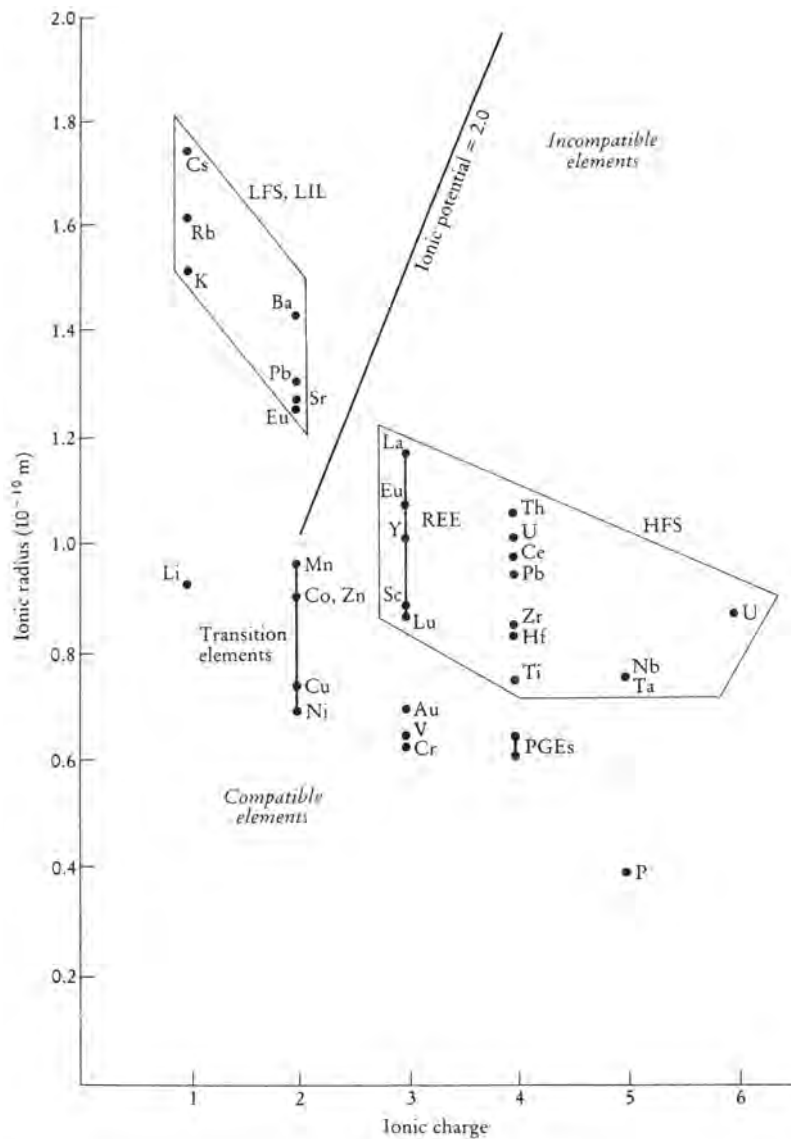
5. Знайти масу води, необхідну для приготування розчину натрій хлориду, який містить 1,50 моль NaCl на 1000 г H_2O , якщо є 10 г NaCl? (Відповідь: 114 г).

6. 1 л води насичений CO_2 при 0 °C під тиском 506,6 кПа (3800 мм.рт.ст.). Який обсяг буде розчиненого газу, якщо виділити його з води і привести до нормальних умов? Розчинність CO_2 при 0 °C дорівнює 171 мл в 100 мл H_2O . (Відповідь: 8,55 л).

7. Скільки грамів Na_2CO_3 міститься в 500 мл 0,25 н. розчину? (Відповідь: 6,63 г).

8. Скільки грамів 2% (за масою) розчину AgNO_3 утворить під час взаємодії з надлишком NaCl 14,35 г осаду AgCl ? (Відповідь: 850 г).

Сумісні та несумісні елементи



Кожна геохімічна система складається із певного, типового для неї, набору носіїв компонентів – певного набору мінералів, водних розчинів, газів, що, в кінці кінців, досягають рівноваги між собою. Саме ці носії визначають, які хімічні елементи можуть знаходитися в цій системі як головні, а які в розсіяній формі або ж у концентраціях, нижчих за чутливість методів хімічного аналізу.

Відповідно, в кожній геохімічній ситуації можуть бути хімічні елементи, що мають багато своїх носіїв (головні), невелику кількість власних носіїв (розсіяні) і такі елементи, що не мають своїх носіїв, присутність яких небажана в усіх формах. Саме це є в основі розділення елементів на сумісні (compatible) та несумісні (incompatible) по відношенню до певної геохімічної ситуації.

Продемонструємо це на прикладі мантіїної речовини, що складається із поліморфних модифікацій Mg_2SiO_4 (олівіні), $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (піроксени), $(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$ (шпінелі). У структуру цих мінералів входять сумісні елементи – двовалентні катіони з невеликим йонним радіусом (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , частково Ca^{2+}), невеликих трьох та чотирьох валентних катіонів (Si , Al , Ti , Fe^{3+} , що формують істотно ковалентні зв'язки). Тоді як інші елементи не мають місця в такій системі – є несумісними. Вони поділяються на дві групи (див. рисунок), що звичайно позначаються аббревіатурами:

- **LILE** – Large Ion Lithophile Elements – великі йони літофільних елементів (K , Rb , Cs , Ba) – йони із великим радіусом і малим зарядом (слабо заряджена сфера)

- **HFSE** – High-Field Strength Elements (елементи з високою напруженістю поля) Zr , Nb , Th , U – маленькі катіони із великим зарядом (маленькі заряджені сфери).

Несумісні елементи дуже рухливі, легко виносяться із системи при геохімічних процесах. Сумісні елементи є інертними, нерухливими.

Індикатором сумісності є співвідношення йонний радіус / заряд йона

Цікаво, що несумісні елементи (LILE та HFSE) є головними «втікачами» планети. Під час часткового плавлення мантії вони першими переходять у розплав (магму), бо не

вміщаються у кристалічні ґратки мантійних мінералів. Саме тому земна кора, яка утворилася з таких розплавів, набагато багатша на Калій, Уран та Рідкісноземельні елементи, ніж мантія, з якої вона «виплавилася». Цей процес називається геохімічною диференціацією, і без нього не було промислових родовищ стратегічних металів у доступних нам верхніх шарах літосфери.

Кейс № 1. Геохімічний відбиток океанічного дна

Ситуація: Ви аналізуєте зразки базальтів, піднятих з дна океану (MORB), та гранітів із континентальної кори. Ви помічаєте, що вміст Барію (Ba) та Цезію (Cs) у гранітах у сотні разів вищий, ніж у базальтах.

Завдання: Поясніть це явище, використовуючи поняття «несумісних елементів» (LILE). Чому ці елементи «не захотіли» залишатися в мантійних мінералах (олівіні, піроксені) і де вони зрештою концентруються?

Кейс № 2. Пошук рідкісних металів Цирконію та Ніобію

Ситуація: Геологічна партія шукає родовища Цирконію Zr. На ділянці присутні два типи порід: ультраосновні (перидотити, що складаються з олівіну) та кислі вивержені породи (пегматити).

Завдання: Спираючись на опис групи HFSE, обґрунтуйте, у якому типі порід ймовірність знайти концентрації Цирконію вища. Як співвідношення «заряд/радіус» йона Zr^{4+} пояснює його нездатність розсіятися в структурі мантійного олівіну?

При вивченні HFSE пам'ятайте, що через свій високий заряд вони часто утворюють дуже стійкі власні мінерали (наприклад, циркон $ZrSiO_4$), які надзвичайно важко розчинити або зруйнувати навіть за мільярди років.



МОДУЛЬ II

ФІЗИЧНА ГЕОХІМІЯ

ТЕМА 2.1. МІГРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ У ПРИРОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ, ЇЇ ВИДИ І ЧИННИКИ



Про що ви дізнаєтесь в цій темі:

2.1.1. Чинники і форми міграції елементів.

2.1.2. Фізико-хімічна міграція елементів.

2.1.3. Поняття про ізоморфізм.

2.1.4. Геохімічні бар'єри, їх природа.

Ключові поняття

<i>Міграція елементів</i>	<i>Element migration</i>
<i>Фізико-хімічна міграція</i>	<i>Physical and chemical migration</i>
<i>Дифузія</i>	<i>Diffusion</i>
<i>Конвекція</i>	<i>Convection</i>
<i>Сорбція</i>	<i>Sorption</i>
<i>Йонний обмін</i>	<i>Ionic Exchange</i>
<i>Ізоморфізм</i>	<i>Isomorphism</i>
<i>Геохімічний бар'єр</i>	<i>Geochemical barrier</i>

2.1.1. Чинники і форми міграції елементів

Міграція хімічних елементів – переміщення хімічних елементів у земній корі та на її поверхні, яке призводить до їх розсіяння або концентрації в окремих ділянках земної кори у вигляді певних мінералів. Відбувається у вигляді розчинів, розплавів, газів та у грубодисперсній формі.

Міграція елементів визначається властивостями самих атомів, переважно їх зовнішніх електронів і, меншою мірою,

ядер, а також фізико-хімічними умовами (температурою, тиском, рН тощо). Причина міграції елементів – безперервна зміна фізико-хімічних умов середовища.

Вона може відбуватися у вигляді вільних атомів (інертні гази, пари ртуті), молекул (азот, кисень, вуглекислий газ), простих і комплексних йонів, золь колоїдних розчинів. Особливе значення у земній корі має водна міграція.

Здатність елемента до міграції визначається формою його знаходження у земній корі: гірські породи і мінерали, жива речовина, магла, розсіяна форма. Різноманітність міграції елемента характеризує число його мінералів, генетичних типів рудних родовищ тощо.

Геохімічна міграція у різних середовищах розрізняється залежно від ступеню тріщинуватості:

- в безперервному пористому середовищі міграція відбувається з однаковою швидкістю між частинками породи;
- у дискретному пористому середовищі (ґрунт, глина) розміри пор усередині частинки відрізняються від розмірів пор між частинками і швидкості міграції в різних частинах породи є різними;
- у дискретному середовищі взаємодія з розчинами відбувається лише на поверхні частинок середовища.

Характер та форма міграції визначаються як внутрішніми, так і зовнішніми чинниками. **Внутрішні чинники** пов'язані тільки з властивостями атомів елементів та їх сполук; до них належать:

- йонний радіус;
- хімічні властивості (ступінь реакційної здібності атомів та сполук);
- концентрація речовини;
- енергетичні та кристалізаційно-хімічні властивості речовини;
- гравітаційний фактор, пов'язаний з атомною масою;
- радіоактивні характеристики атомів елементів.

Зовнішні чинники – це умови, за яких відбувається міграція елементів – температура, вологість, величина рН, величина йонного потенціалу, наявність органічної речовини. Вони не залежать від індивідуальних властивостей мігруючої речовини і охоплюють:

- космічну міграцію, що включає до себе гравітаційну, променеву, теплову енергію, тиск та електричні поля;
- міграцію у розплавах, включаючи умови гравітаційної рівноваги та дифузії;
- міграцію у водних розчинах, включаючи умови міграції як за високих температур, так і за низьких;
- міграцію у газових сумішах та надкритичних розчинах;
- механічну міграцію;
- міграцію у колоїдальному та монокристалічному середовищі;
- міграцію у твердих тілах;
- біохімічну та промислову міграцію тощо.

З урахуванням наведених чинників зовнішнього впливу середовища та загальних внутрішніх міграційних властивостей речовини можна визначити такі головні типи міграції:

- механічна;
- фізико-хімічна;
- міграція газів;
- біогенна міграція;
- техногенна міграція.

Дана класифікація охоплює основні види міграції елементів на Землі і є теоретичною базою для комплексу геохімічних досліджень.

2.1.2. Фізико-хімічна міграція елементів

Розглянемо детальніше фізико-хімічну міграцію.

Найпростіша форма фізико-хімічної міграції – **дифузія** – це процес самовільного та незворотного перенесення речовини з однієї частини системи до іншої, що виникає внаслідок теплового руху частинок. Дифузія перебігає як у індивідуальній речовині, так і в сумішах та при будь-якому агрегатному стані.

Дифузія у ґрунті та гірських породах супроводжується взаємодією речовини з середовищем. У системі, що складається з 2-х та більше речовин, утворюються дифузійні потоки, які прагнуть вирівняти концентрації та прийти до термодинамічної рівноваги.

Дифузія у ґрунті відбувається за складними механізмами. Ґрунти містять пори різних розмірів та форми, являють собою гетерогенні системи, що вміщують розчини та гази. У природі речовини дифундують крізь серію пластів з різними коефіцієнтами дифузії. При цьому на процес дифузії можуть впливати поруватість середовища, його структура, вологість та шаруватість.

Суміжний дифузії процес – **конvekція** – це міграція масових потоків газу або рідини, переміщення частинок здійснюється разом з розчинником. Конvekція у пористому середовищі називається фільтрацією, яка відбувається значно швидше, ніж дифузія і особливо характерна для верхньої частини земної кори – зони активного водообміну.

Інша форма фізико-хімічної міграції – **сорбція**. Під час цього процесу відбувається поглинення газів або рідин твердими або рідкими речовинами з навколишнього середовища поверхнею (адсорбція) або усім об'ємом (абсорбція) тіла. Речовини, що поглинають, називаються адсорбентами, а речовини, що поглинаються – адсорбатами.

Адсорбція відбувається на межі розділу фаз унаслідок дії на частинки сили притягання більшої, ніж діючих рівномірно з усіх боків сил притягання частинок одна до одної. Адсорбція відбувається тим інтенсивніше, чим більша площа розділу фаз та розвинена поверхня тіла.

Адсорбція, в свою чергу, підрозділяється на фізичну, коли відбувається зайняття адсорбатом поверхні адсорбенту, і хімічну, коли адсорбент і адсорбат вступають між собою у хімічну реакцію.

Процесу фізичної адсорбції обов'язково перешкоджає десорбція – процес, зворотній адсорбції, завдяки прагненню до теплової рівноваги, і при цьому за одиницю часу утворюється однакова кількість адсорбованих та десорбованих частинок.

Якщо помістити адсорбент у розчин електроліту відбувається самовільний йонний обмін між адсорбентом та розчином, який може відбуватися як із йонами на поверхні, так й з йонами у об'ємі в результаті дисоціації молекул адсорбента. **Йонний обмін** супроводжується побічним процесом

проникнення розчинника та розчиненої речовини у пори ґрунту.

Хімічна адсорбція відбувається з утворенням зв'язків, що визначається структурою адсорбенту. Існує хімічна адсорбція газів на металах, вугіллі, оксидах металів, при гетерогенному каталізі.

Фізична адсорбція при зростанні температури здатна перетворюватися на хімічну. При хімічній адсорбції виділяється значна кількість теплової енергії.

Гетерогенні процеси розвиваються, коли реагуючі речовини знаходяться у різних фазах, отже реакція можлива тільки на межі їх розділу. У зв'язку з цим з'являються ускладнюючі чинники, пов'язані з транспортуванням речовин в зону реакції. У природі гетерогенні реакції відбуваються, головним чином, між мігруючими речовинами та породою. Будь-які гетерогенні реакції охоплюють такі стадії:

- підведення речовини до поверхні породи;
- хімічна взаємодія;
- відведення речовин, що утворюються в результаті реакції у об'ємі розчину.

Швидкість гетерогенного процесу на різних стадіях може значно відрізнятися.

2.1.3. Поняття про ізоморфізм

Ізоморфізм – це фундаментальна здатність хімічних елементів, атомів, йонів або навіть цілих блоків кристалічної решітки заміщати один одного в структурі мінералів без порушення її цілісності та симетрії. Цей термін, що буквально означає «рівноформність», описує явище, завдяки якому хімічний склад мінералів у природі рідко відповідає ідеальній формулі, а частіше являє собою складні тверді розчини.

Правило 15 %. Вирішальну роль у можливості заміщення відіграють розміри структурних одиниць. Кристалічна решітка – це жорстка конструкція, де кожна частинка займає своє місце залежно від об'єму. Ізоморфні заміщення стають можливими лише тоді, коли радіуси йонів (або атомів) розрізняються не більше ніж на **15 %** від розміру меншого

радіуса. Якщо різниця перевищує цей поріг, виникають критичні напруження, які призводять до дестабілізації структури або розпаду твердого розчину. Слід зауважити, що при високих температурах (наприклад, у магматичних розплавах) амплітуда теплових коливань атомів зростає, що дозволяє решітці «терпіти» більші розбіжності в радіусах. При охолодженні такі зв'язки стають нестабільними.

Окрім суто геометричної близькості, для ізоморфізму критично важливими є енергетичні та хімічні умови:

- **Хімічна індиферентність.** Елементи-замісники не повинні вступати у бурхливі реакції, що змінюють тип структури; вони мають гармонійно входити в уже існуючу решітку.

- **Схожість типу зв'язку.** Неможливо замістити йон у суто йонній решітці атомом, що прагне утворювати ковалентні зв'язки. Наприклад, схожість природи міжатомного зв'язку дозволяє парі Mg^{2+} Fe^{2+} створювати нескінченні ізоморфні ряди в олівінах та піроксенах.

Процес ізоморфізму підпорядковується законам термодинаміки. Решітка завжди «прагне» до стану з мінімальною енергією.

2.1.4. Геохімічні бар'єри, їх природа

Геохімічні бар'єри – ділянки ландшафтної сфери, на яких відбувається різке зменшення інтенсивності міграції і концентрація хімічних елементів і їх сполук. З латеральними (бічними) міграційними потоками і зміною на їх шляху геохімічної обстановки пов'язана поява ландшафтно-геохімічних бар'єрів, а з радіальними (вертикальними) потоками і контрастністю умов міграції в різних генетичних горизонтах ґрунтів – ґрунтово-геохімічних бар'єрів.

За формою геохімічні бар'єри поділяються на

- лінійні, приурочені до кордонів між елементарними ландшафтними ареалами;
- площинні, що мають субгоризонтальне поширення.

Розміри геохімічних бар'єрів можуть варіюватися від декількох сантиметрів до сотень і тисяч метрів.

Геохімічні бар'єри біосфери поділяються на два основних типи – природні та техногенні. У першому випадку зміна факторів, а відповідно і геохімічної обстановки, обумовлюється природними особливостями конкретної ділянки. У другому така зміна геохімічних особливостей відбувається в результаті антропогенної діяльності

Обидва типи геохімічних бар'єрів підрозділяються за А. І. Перельманом на три класи:

- механічні – ділянки різкої зміни швидкості руху міграційних водних потоків або вітру, на яких відбувається накопичення хімічних елементів і сполук, що пересуваються у вигляді уламкових частинок різного розміру;
- фізико-хімічні, що виникають на ділянках різкої зміни окисно-відновних та/або лужно-кислотних характеристик природних вод (серед них виділяють кисневий, сульфатний, карбонатний ін.);
- біологічні, що пов'язані з місцем накопичення хімічних елементів і сполук за рахунок життєдіяльності різних організмів.

У природі зустрічаються як окремі види геохімічних бар'єрів, так і їх різноманітні поєднання. Кожен різновид геохімічного бар'єру має здатність концентрувати лише певну асоціацію мігруючих речовин (наприклад, на карбонатному геохімічному бар'єрі втрачають рухливість йони Ca, Sr, Ba).

Детальне вивчення геохімічних бар'єрів є однією з основних задач геохімії ландшафту в зв'язку з величезною практичною значущістю, оскільки концентрації окремих елементів на геохімічні бар'єри можуть досягати значимих в промисловому відношенні величин, а також мати екологічні наслідки. Геохімічні бар'єри виконують функцію природних «фільтрів», сильно знижують міграційну здатність більшості забруднювачів і сприяють їх фіксації. Більше того, теорія геохімічних бар'єрів є основою для наукового обґрунтування створення штучних геохімічних бар'єрів (техногенні геохімічні бар'єри), що обмежують або повністю виключають поширення хімічних забруднювачів.

При перенесенні повітряними потоками своєрідними механічними бар'єрами є гірські системи. Затримка на них

хмар і випадання опадів можуть призводити до порушення безпеки життєдіяльності і навіть до екологічних катастроф. Це необхідно враховувати при освоєнні нових районів, будівництві населених пунктів і підприємств. Класичним прикладом такого бар'єра є район міста Ріо-де-Жанейро (Бразилія), затиснутий між горами і Атлантичним океаном. Катастрофічні повені, пов'язані з тривалими зливами, відбуваються в цьому районі досить часто. Під час одного з останніх злив тут загинуло близько 300 осіб, а загальний екологічний збиток оцінений в 935 млн дол США. Подібних бар'єрів на земній кулі досить багато, однак відомості про істотні порушення безпеки життєдіяльності в цих районах стають широко відомими лише при високій щільності населення. (У районі, наведеному в якості прикладу, проживає близько 10 млн осіб.)

Біогеохімічні бар'єри по своїй суті є накопиченням хімічних елементів рослинними і тваринними організмами. Найбільшу увагу слід приділяти накопичення речовин у високих (токсичних) концентраціях сільськогосподарськими культурами.

Питання для самоперевірки

1. Дайте розгорнуте визначення терміну «міграція хімічних елементів».
2. Яка головна причина змушує елементи постійно переміщуватися у земній корі?
3. Перерахуйте основні форми, у яких елементи можуть мігрувати (розчини, гази тощо).
4. Чим відрізняються внутрішні фактори міграції від зовнішніх? Наведіть приклади для кожної групи.
5. Як ступінь тріщинуватості середовища (пористість) впливає на швидкість та характер геохімічної міграції?
6. Порівняйте процеси дифузії та конвекції: який із них є більш характерним для зони активного водообміну?
7. Поясніть різницю між адсорбцією та абсорбцією.
8. За яких умов фізична адсорбція може перейти у хімічну?
9. Опишіть три обов'язкові стадії будь-якої гетерогенної реакції між мігруючою речовиною та породою.

10. Сформулюйте головну умову виникнення ізоморфізму між двома елементами (правило 15 %).
11. Чому йони з більш високим зарядом зазвичай «краще» заміщують йони з нижчим зарядом у кристалічній решітці?
12. Що таке геохімічний бар'єр і яка його роль у процесах концентрації елементів?
13. Наведіть приклади фізико-хімічних бар'єрів (кисневий, лужний тощо) та поясніть їхню дію.
14. У чому полягає сутність біогеохімічних бар'єрів та яке їхнє значення для сільського господарства?
15. Яким чином дерева та чагарники виконують функцію техногенного геохімічного бар'єру в містах?

Практичне заняття

МІГРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ У ПРИРОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ, ЇЇ ВИДИ І ЧИННИКИ

Мета: Формування знань про чинники і форми міграції хімічних елементів, ізоморфізм та геохімічні бар'єри.

Питання

1. Опишіть чинники і форми міграції елементів.
2. Окресліть сутність фізико-хімічної міграції елементів.
3. Що таке ізоморфізм? Які необхідні умови явища ізоморфізму?
4. Дайте визначення поняттю «геохімічний бар'єр».
5. За якими ознаками класифікують геохімічні бар'єри?
6. Яке практичне значення має вивчення геохімічних бар'єрів?
7. Наведіть приклади механічних геохімічних бар'єрів.
8. Охарактеризуйте форми фізико-хімічної міграції, узагальнюючи матеріал у формі таблиці.

Практичний кейс

Умовна міжнародна корпорація планує побудувати поблизу міста сучасний завод із переробки акумуляторів. Громада стурбована можливим забрудненням ґрунтів

важкими металами (свинцем, цинком, кадмієм). Ваша група – це незалежна комісія геохіміків, яка має оцінити поточний стан ґрунтів та спрогнозувати, чи зможе природне середовище «самоочиститися» або заблокувати потенційні викиди.

Завдання для груп

Група 1. «Аналітики кларків»

- **Завдання:** Використовуючи формулу $KK = k_i/K_i$, обчисліть кларк концентрації для **Цинку (Zn)** та **Кадмію (Cd)** у Вінницькій області.
- **Питання:** Чи спостерігається вже зараз природна або техногенна концентрація цих елементів ($KK > 1$)?
- **Мета:** Визначити, які елементи є найбільш критичними для моніторингу.

Група 2. «Майстри бар'єрів»

- **Завдання:** Спроектуйте систему штучних «геохімічних бар'єрів» навколо заводу.
- **Питання:** Які типи бар'єрів (механічні, фізико-хімічні чи біогеохімічні) ви б використали, щоб зупинити міграцію свинцю (Pb) та міді (Cu)?
- **Підказка:** Розгляньте використання карбонатного бар'єру (вапнування) або висадку спеціальних дерев-фільтрів.

Група 3. «Детективи ізоморфізму»

- **Завдання:** Дослідіть ризик «прихованої» міграції токсичних елементів.
- **Питання:** Знаючи, що радіус йона Кадмію (Cd^{2+}) близький до радіуса Кальцію (Ca^{2+}) (різниця $< 15\%$), поясніть, як закон ізоморфізму може призвести до того, що Кадмій потрапить у сільськогосподарські культури замість корисних мінералів.
- **Мета:** Пояснити небезпеку заміщення елементів у кристалічній решітці.

Питання для спільного обговорення (мозковий штурм)

1. Як зміна фізико-хімічних умов середовища (наприклад, кислотні дощі, що знижують рН) може «зруйнувати» вже існуючі геохімічні бар'єри та активувати водна міграцію?

2. Чому важливо враховувати внутрішні фактори (валентність, потенціал іонізації) при прогнозуванні поширення забруднювачів?

Кожна група має представити «**Геохімічний паспорт безпеки регіону**», де коротко (тезисно) описано:

- Рівень поточного забруднення (через КК).
- Механізм можливого поширення токсинів (через ізоморфізм або дифузію).
- План захисту (через систему бар'єрів).

Завдання

Обчислити кларки концентрації хімічних елементів (на прикладі ґрунтів Вінницької області), використовуючи дані вмісту елементів у ґрунтах області та кларки елементів у літосфері. Оформити таблицю «Кларки концентрації елементів ґрунтів». Аналогічно зробити обчислення й для інших областей, зробивши літературний пошук відповідних концентрацій хімічних елементів.

Кларк концентрації (КК) обчислювали за формулою:

$$KK = ki/Ki,$$

де ki – вміст (кількість) i -го елемента у n -компоненті,

Ki – кларк i -го елемента в літосфері.

Якщо $KK > 1$, то показник характеризує ступінь концентрації i -го елемента, у випадку $KK < 1$ свідчить про розсіювання його в компоненті певної природної системи.

Приклад розрахунку Кларка концентрації (КК) для Плюмбуму (Pb)

Дані: Фоновий вміст Pb у ґрунтах Вінницької області 20 мг/кг.

- Кларк Pb у літосфері: $1,6 \cdot 10^{-3}\%$.

Крок 1. Приведення до спільних одиниць вимірювання

Оскільки 1% дорівнює 10 000 мг/кг (або 10^4), переведемо кларк літосфери у мг/кг:

$$K_{Pb} = 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4 = 1,6 \cdot 10 = 16 \text{ мг/кг.}$$

Крок 2. Обчислення за формулою, використовуючи формулу:

$$KK_{pb} = 20 / 16 = 1,25.$$

Висновок: Оскільки $KK > 1$, це свідчить про те, що Плюмбуми концентрується у ґрунтах даної системи.

Кларки хімічних елементів у літосфері

Елемент	Кларк, %	Елемент	Кларк, %
Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	Cr	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Mn	0,1
Be	$3,8 \cdot 10^{-4}$	Fe	4,65
B	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Co	$1,8 \cdot 10^{-3}$
C	$2,3 \cdot 10^{-2}$	Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$
N	$1,9 \cdot 10^{-3}$	Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$
O	47	Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$
F	$6,6 \cdot 10^{-2}$	As	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Na	2,6	Se	$5 \cdot 10^{-6}$
Mg	1,87	Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Hg	$8,3 \cdot 10^{-6}$	Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Al	8,05	Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Si	29,5	Y	$2,9 \cdot 10^{-3}$
P	$9,3 \cdot 10^{-2}$	Zr	$1,7 \cdot 10^{-2}$
S	$4,7 \cdot 10^{-2}$	Nb	$2 \cdot 10^{-3}$
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	Mo	$1,1 \cdot 10^{-4}$
K	2,6	W	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Ca	2,96	Ag	$7 \cdot 10^{-6}$
Sc	$1 \cdot 10^{-3}$	Cd	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Ti	0,45	Sn	$2,5 \cdot 10^{-4}$
V	$1,9 \cdot 10^{-3}$	Sb	$5 \cdot 10^{-5}$
Tl	$1 \cdot 10^{-4}$	Bi	$9 \cdot 10^{-7}$

Фоновий вміст хімічних елементів у ґрунтах Вінницької області

Елемент	Фоновий вміст, мг/кг
Pb	20
Zn	100
Cu	30
Hg	0,05
Ni	35
Co	12
V	50
Mn	800
Sr	120
Mo	2
Sn	3
Cr	80
Be	3,5
W	7
Cd	1,5
Ti	1,22
Ag	2



ТЕМА 2.2. ЗАКОНОМІРНОСТІ ІЗОМОРФІЗМУ



Про що ви дізнаєтесь в цій темі:

- 2.2.1. Ізоморфізм. Закон розсіяння Вернадського-Кларка.
- 2.2.2. Ряди ізоморфізму В. Вернадського. Кристалохімічні чинники, що впливають на процес ізоморфізму. Правила полярності Гольдшмідта.
- 2.2.3. Гетеровалентний ізоморфізм. Закономірності та механізми гетеровалентного ізоморфізму.
- 2.2.4. Ізоморфізм як чинник, що визначає закономірності розподілу мікроелементів.

Ключові поняття

<i>Ряди ізоморфізму Вернадського</i>	<i>Vernadsky' series of isomorphism</i>
<i>Гетеровалентний ізоморфізм</i>	<i>Heterovalent isomorphism</i>
<i>Критерій Гольдшмідта</i>	<i>Goldschmidt's criterion</i>
<i>Діагональні ряди Ферсмана</i>	<i>Fersman's diagonal rows</i>

2.2.1. Ізоморфізм. Закон розсіяння Вернадського - Кларка

Ізоморфізм – властивість, що виражає однаковість будови певних сукупностей елементів, незалежно від природи цих елементів. Взаємна однозначність між системами або об'єктами, що розглядаються.

Строго доведений ізоморфізм для систем різної природи дозволяє переносити знання з однієї галузі на іншу.

1. Властивість речовин, аналогічних за хімічним складом, подібних за будовою і близьких за розмірами елементарних комірок, кристалізуватися в однакових формах.

2. Властивість атомів, йонів чи молекул взаємно заміщуватись у кристалах з утворенням кристалів мішаного складу – твердих розчинів заміщення. Ізоморфізм проявляється,

зокрема, в кристалах галунів. Ізоморфізм дуже поширений у природі. Ізоморфізм є основною причиною наявності у рудах легко- і важко флотованих різновидів одного й того ж мінералу.

Поняття про стан розсіювання було запропоновано В. Вернадським, під яким він розумів «всюдність» хімічних елементів. Як зазначалось раніше, хімічні елементи, які містяться у земній корі у відносно великій кількості, називають головними; а елементи, які містяться у малих кількостях, називають розсіяними. Умовною границею між групами головних та розсіяних елементів у земній корі служить 0,1 %, хоча концентрація у земній корі розсіяних елементів значно менша та вимірюється тисячними і навіть меншими долями відсотка. Але існуючі сьогодні аналізи не достатньо чутливі для того, щоб виявити елементи, які знаходяться у дуже малих концентраціях.

Закон розсіювання Вернадського – Кларка: У будь-якому природному об'єкті Землі містяться всі хімічні елементи, які знаходяться в її корі.

З закону Вернадського – Кларка слідує висновок: усі живі організми у процесі свого розвитку та еволюції існували за умов, які визначалися наявністю всіх хімічних елементів, що містяться у земній корі.

Концентрація різних елементів у середовищі існування цих організмів могла коливатися у широких межах. За цих умов організми «звикли» до певних концентрацій, а також форм знаходження хімічних елементів у навколишньому середовищі. Однак не буває елементів «корисних» і «некорисних». Для нормального розвитку організмів потрібні всі елементи, але у певних концентраціях.

2.2.2. Ряди ізоморфізму В. Вернадського

Для систематизації знань про здатність елементів заміщувати один одного, В. Вернадський запропонував концепцію ізоморфних рядів, що об'єднують хімічно споріднені йони. Ці ряди дозволяють прогнозувати, які саме елементи будуть накопичуватися разом у кристалічних структурах мінералів залежно від їхніх фізико-хімічних властивостей та координаційного числа.

КЧ	Ряд ізоморфного заміщення йонів
6	$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{V}^{4+}$
6	$\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$
4	$\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$
6–8	$\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^{+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Fe (REE)}, \text{Th}, \text{U}$
12	$\text{NH}_4^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}, \text{Cs}^{+}, \text{Rb}^{+}, \text{Li}^{+}$
4	V^{4+}
3	$\text{Sb}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{B}^{3+},$
4	$\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$
2–3	$\text{Ag}^{+}, \text{Cu}^{+}$
6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$
6	$\text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$
4	$\text{W}^{4+}, \text{Mo}^{4+}$
	$\text{Br}^{-}, \text{I}^{-}, \text{Cl}^{-}$
	$\text{O}^{2-}, \text{F}^{-}, \text{OH}^{-}, \text{Cl}^{-}$
	$\text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}, \text{As}^{3-}$
	$\text{Pt}, \text{Fe}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Rh}$
	$\text{Os}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$
	$\text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Hg}$

На процес ізоморфізму впливають такі кристалохімічні чинники:

Розмір йонів, що заміщують один одного (табл. 2.2.1).

Критерій Гольдшмідта із уточненнями О. С. Поваренних (правило Поваренних):

- дуже досконалий ізоморфізм $\Delta r = 0\text{--}5\%$ при всіх температурах;
- досконалий $\Delta r = 4\text{--}5$ до $8\text{--}10\%$, існують неперервні розчини при великих та середніх температурах;
- обмежений $\Delta r = 8\text{--}10$ до $14\text{--}16\%$ неперервні розчини тільки при високих температурах, із зниженням температури розчин втрачає гомогенність, відбувається розпад на фази, близькі за складом до кінцевих членів ряду.
- недосконалий ізоморфізм $\Delta r = 14\text{--}16$ до $20\text{--}25\%$, спостерігається втрата гомогенності розчину навіть при високих температурах. Згідно з уточненим критерієм Гольдшмідта–Поваренних, такий значний розрив у розмірах радіусів йонів

призводить до того, що кристалічна решітка стає занадто напруженою. Навіть за умов високої енергії (високої температури), яка зазвичай сприяє змішуванню, система не може сформувати єдину стабільну фазу

- дуже недосконалий ізоморфізм $\Delta r > 25\%$ – відсутність області гомогенності.

Таблиця 2.2.1

Класифікація ізоморфної заміненості

Тип ізоморфізму	Різниця радіусів (Δr)	Термічна стабільність та стан розчину
Дуже досконалий	0–5 %	Утворюються стабільні суміші при всіх температурах.
Досконалий	5 до 8–10/%	Неперервні розчини існують при високих та середніх температурах.
Обмежений	8–10 до 14–16 %	Неперервні розчини лише при високих Т; при охолодженні розпадаються на окремі фази.
Недосконалий	4–16 до 20–25 %	Втрата гомогенності (однорідності) спостерігається навіть при високих температурах.
Дуже недосконалий	> 25 %	Область гомогенності повністю відсутня (заміщення практично неможливе).

Вказані межі залежать від валентності йона і зменшуються при зростанні валентності.

Різниця електронегативності заміщуючих один одного атомів

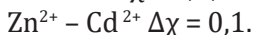
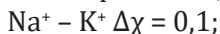
Різниця значень електронегативностей не повинна перевищувати більше 0,4 за шкалою Л. Полінга.

Відомо, що навіть при близькості розмірів (А) йони Na^+ ($r=0,95$) і Cu^+ ($r=0,96$), K^+ ($r=1,33$) і Ag^+ ($r=1,26$), Ca^{2+} ($r=0,99$) і Hg^{2+} ($r=1,10$) не утворюють ізоморфних

сумішей із-за великої різниці електронегативностей, іншими словами, із-за відмінності характеру хімічного зв'язку.

Приклад:

$\text{Ca}^{2+} - \text{Cd}^{2+} \Delta\chi = 0,6$ – дуже недосконалий ізоморфізм; порівнюємо із зразками досконалого ізоморфізму



Правила полярності Гольдшмідта

- йон з меншим радіусом має переваги перед йоном з більшим радіусом при входженні в одну і ту ж кристалографічну позицію.

- йон з більшим зарядом має переваги перед йоном з меншим зарядом при входженні в одну і ту ж кристалографічну позицію.

О. Є. Ферсман склав ряд пар елементів, в якому кожен верхній елемент легше заміщується нижнім, ніж навпаки:

K		Ca		Ti		TR		Sc	Fe	Mg
Ba	Pb	U	Th	Y	Nb	Ta	Th	Zr	Sc	Sc

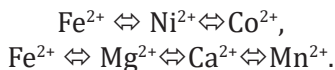
2.2.3. Гетеровалентний ізоморфізм.

Діагональні ряди Ферсмана

Ізовалентний ізоморфізм

Якщо заміщення в межах однієї кристалохімічної позиції відбувається тільки між катіонами з однаковою валентністю, то такий ізоморфізм називається **ізовалентним**.

Ізовалентна схема ізоморфізму типова для піриту:



Прикладами ізовалентних заміщень є всі заміщення між атомами однієї і тієї ж групи Періодичної системи, наприклад K–Rb у польових шпатах і слюдах, Ca–Sr в арагоніті та апатиті, Ti–Sn в титаніті та перовськіті, Mo–W в ряді шееліт $\text{Ca}[\text{WO}_4]$ – $\text{Ca}[\text{MoO}_4]$.

Якщо заміщення в межах однієї кристалохімічної позиції відбувається тільки між катіонами з різною валентністю, то такий ізоморфізм називається **гетеровалентним**.

Гетеровалентний ізоморфізм може охоплювати одну, дві або більше кристалохімічних позицій і здійснюється так, щоб сума зарядів йонів, що заміщуються, дорівнювала сумі зарядів йонів, що заміщують.

Візьмемо для прикладу епідот $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3\text{O}(\text{OH})[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Уявимо, що замість двовалентного йону Ca^{2+} в структуру епідоту ізоморфно входить тривалентний йон Fe^{3+} . Якщо він повністю замістить Ca, тобто займе всі позиції в кристалі, зайняті раніше катіонами Ca, а кількість $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})$ при цьому не зміниться, то електронеутральність кристалу порушиться. Сумарний позитивний заряд стане рівний $2 \cdot 3 + 3 \cdot 3 = +15$, тоді як сумарний негативний заряд збережеться -13 . Кристал став би позитивно зарядженим, проте, така сполука існувати не може.

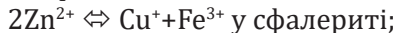
Чи означає це, що заміщення двовалентного Ca на тривалентний Fe взагалі неможливе? Ні, не означає, існує декілька способів компромісного виходу з цієї ситуації.

По-перше, це парне заміщення між йонами, що мають заряд однакового знаку, коли одночасно відбувається заміщення на більш високовалентний йон і йон з нижчою валентністю. Скажімо, при заміщенні Ca^{2+} на Fe^{3+} у структуру одночасно замість Fe^{3+} ізоморфно входить йон Fe^{2+} . Електронеутральність кристалу в цьому випадку зберігається.

Гетеровалентний ізоморфізм може відбуватися за такими механізмами:

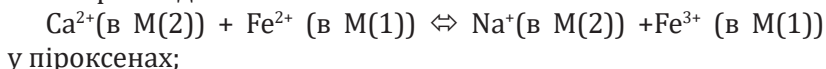
- заміщення двох йонів одного виду однієї кристалохімічної позиції на два із різними зарядами.

Наприклад:



- заміщення двох різних йонів з однаковими зарядами в двох різних позиціях на два з різними зарядами.

Наприклад:



– спряжене заміщення в катіонній та аніонній частині.

Наприклад:

$\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-} \Leftrightarrow \text{Ga}^{3+}\text{As}^{3-}$ в сфалериті.

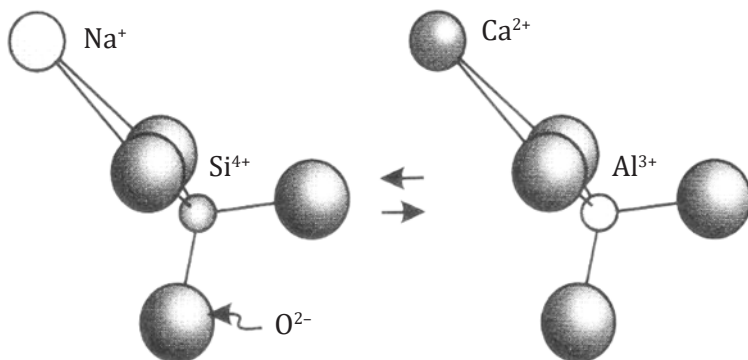


Рис. 2.2.1. Схема гетеровалентного ізоморфізму
 $\text{Na}^{+} + \text{Si}^{4+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ в плагіоклазах

2.2.4. Ізоморфізм як чинник, що визначає закономірності розподілу мікроелементів

Ізоморфізм є одним із найважливіших геохімічних процесів, який визначає «долю» хімічних елементів у земній корі. Особливо критичну роль він відіграє для мікроелементів (або розсіяних елементів), концентрація яких у природних об'єктах зазвичай не перевищує 0,1 %. Завдяки здатності атомів, йонів чи молекул взаємно замінюватися у кристалічних структурах, мікроелементи не утворюють власних мінералів, а «ховаються» у решітках головних елементів.

Розподіл мікроелементів через ізоморфізм підпорядковується певним кристалохімічним законам. Головним інструментом тут виступають правила полярності Гольдшмідта.

Маскування (Isomorphous Masking). Відбувається, коли мікроелемент має такий самий заряд і близький радіус, як і головний елемент. Наприклад, гафній (Hf) завжди супроводжує цирконій (Zr) у мінералі цирконі. Через ідентичність властивостей їх надзвичайно важко розділити.

Захоплення (Capture). Якщо мікроелемент має вищий заряд або менший радіус порівняно з головним елементом, він легше входить у кристалічну структуру. Згідно з правилом Гольдшмідта, такий йон має перевагу при входженні в кристалографічну позицію.

Виштовхування (Admission). Якщо мікроелемент має менший заряд або більший радіус, він входить у структуру неохоче і накопичується в залишкових розплавах (наприклад, у пегматитах).

Залежно від того, як саме відбувається заміщення, змінюється і характер розподілу мікроелементів. Це дозволяє мікроелементам з «незручними» зарядами (наприклад, рідкісноземельним елементам REE або урану U) входити в структури поширених мінералів, таких як апатит або епідот.

Розуміння ізоморфізму пояснює фундаментальний закон розсіяння: у будь-якому природному об'єкті Землі присутні всі хімічні елементи, що є в її корі. Завдяки «всюдності» ізоморфізму, навіть якщо концентрація елемента вимірюється мільйонними частками відсотка, він знайде собі місце в решітці якогось мінералу. Це має величезне значення для еволюції: живі організми розвивалися в середовищі, де завжди були присутні всі елементи, і «звикли» до їхніх певних концентрацій.

Отже, ізоморфізм – це головний «сортувальник» елементів у природі. Він визначає, чи залишиться мікроелемент розсіяним у товщі порід, чи зможе сконцентруватися в родовище. Без знання рядів ізоморфізму Вернадського та правил Гольдшмідта неможливо спрогнозувати наявність цінних супутніх компонентів у рудах.

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення ізоморфізму.
2. Сформулюйте закон розсіяння Вернадського – Кларка.
3. У чому полягає суть рядів ізоморфізму В. Вернадського?
4. Які кристалохімічні чинники впливають на процес ізоморфізму.
5. Сформулюйте правило полярності Гольдшмідта.

6. Що називають гетеровалентним ізоморфізмом?
7. Опишіть закономірності гетеровалентного ізоморфізму.
8. Які механізми гетеровалентного ізоморфізму ви знаєте?
9. Як ізоморфізм впливає на закономірності розподілу мікроелементів?

Практичне заняття

ЗАКОНОМІРНОСТІ ІЗОМОРФІЗМУ

Мета: Формування знань про закономірності та механізми ізоморфізму елементів, вмінь пояснювати можливі ізоморфні заміщення, що відбуваються під час формування мінералів.

Питання та завдання

1. Ізоморфізм. Закон розсіяння Вернадського-Кларка.
2. Ряди ізоморфізму В. Вернадського. Кристалохімічні фактори, що впливають на процес ізоморфізму.
7. Правила полярності Гольдшмідта.
8. Гетеровалентний ізоморфізм. Закономірності та механізми гетеровалентного ізоморфізму.
6. Ізоморфізм як чинник, що визначає закономірності розподілу мікроелементів.

Практичні кейси для роботи в міні-групах (2 особи)

Кейс № 1. «Енергетична вигода заміщення»

Завдання: Використовуючи таблицю рядів ізоморфізму Вернадського та правила полярності Гольдшмідта, проаналізуйте пару йонів Mg^{2+} та Fe^{2+} у структурі олівіну.

1. Визначте, який з цих йонів має менший радіус (скористайтеся довідником або правилом полярності).
2. Згідно з рядом Ферсмана, який елемент буде легше заміщуватися іншим?
3. Сформулюйте висновок: як змінюватиметься склад мінералу при кристалізації з магми, де присутні обидва елементи?

Кейс № 2. «Детективи електронейтральності»

Завдання: Приклад гетеровалентного заміщення в плагіоклазах: $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$.

1. Розрахуйте сумарний заряд лівої та правої частини заміщення.
2. Поясніть, чому неможливе просте заміщення Na^+ на Ca^{2+} без участі алюмінію та кремнію, спираючись на приклад з епідотом.
3. Запропонуйте свій варіант «парного заміщення» для будь-якої іншої системи, щоб зберегти електронейтральність кристалу.

Кейс № 3. «Прогноз розпаду твердого розчину»

Завдання: Використовуючи критерій Гольдшмідта – Поваренних, оцініть можливість утворення ізоморфної суміші.

1. Дано: Система $\text{Na}^+ - \text{K}^+$. Різниця радіусів складає приблизно 28 %, а різниця електронегативностей $\Delta = 0,1$.
2. Визначте тип ізоморфізму за шкалою Поваренних.
3. Зробіть прогноз: за яких температурних умов (високих чи низьких) ця система буде гомогенною, і що станеться з мінералом при повільному охолодженні?



ТЕМА 2.3. ГЕОХІМІЯ ІЗОТОПІВ



Про що ви дізнаєтесь в цій темі:

- 2.3.1. Ізотопи і радіоактивність. Стабільні ізотопи як індикатори геохімічних процесів.
- 2.3.2. Визначення абсолютного віку: радіовуглецевий; калій-аргоновий; уран-торій-свинцевий методи.
- 2.3.3. Штучні радіоактивні ізотопи, їх походження та джерела постачання в навколишнє середовище.
- 2.3.4. Глобальні випадіння Цезія-137, Стронція-90, закономірності їх розподілу.

Ключові поняття

<i>Радіоактивність</i>	<i>Radioactivity</i>
<i>Період напіврозпаду</i>	<i>Half-life</i>
<i>Радіовуглецевий метод</i>	<i>Radio-carbon method</i>
<i>Калій-аргоновий метод</i>	<i>Potassium-argonovij method</i>
<i>Уран-торій-свинцевий метод</i>	<i>Uranium-thorium-lead method</i>

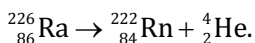
2.3.1. Ізотопи і радіоактивність.

Стабільні ізотопи як індикатори геохімічних процесів

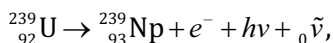
Радіоактивністю називається самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента на ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок. Радіоактивність, яку виявляють ізотопи елементів, що існують у природі, називається **природною радіоактивністю**. Джерелом природної радіоактивності є – космічні промені, діяльність вулканів, деякі гірські породи (наприклад, граніт). Тривалість життя радіоактивного нукліда характеризують **періодом напіврозпаду**, тобто таким проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості цього нукліда. Наприклад, період напіврозпаду Радону становить 3,85 доби, Радію – 1620 років, Урану – 4,5 мільярда років.

Відомо такі типи радіоактивних перетворень: α -розпад, β -розпад, спонтанний (самочинний) поділ ядер. Ці типи радіоактивних перетворень супроводжуються випусканням α -частинок, електронів, позитронів, γ -проміння.

У процесі α -розпаду ядро атома радіоактивного елемента випускає ядро атома Гелію, внаслідок чого заряд ядра атома вихідного радіоактивного елемента зменшується на дві одиниці, а масове число – на чотири. Наприклад:



Ядерну реакцію β -розпаду, що супроводжується випусканням електронів, позитронів або захопленням орбітальних електронів, також можна записати рівнянням:

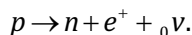


де e^{-} – електрон; $h\nu$ – квант γ -випромінювання; ${}_0^1\bar{\nu}$ – антинейтрино (елементарна частинка, маса спокою якої і заряд дорівнюють нулю).

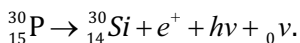
*Якщо ядро атома радіоактивного елемента випускає одну α -частинку, утворюється ядро атома нового елемента з протонним числом на дві одиниці меншим, а при випусканні β -частинки – ядро нового атома з протонним числом на одиницю більшим, ніж у вихідного. У цьому і полягає суть **закону зміщення Содді – Фаянса**.*

Ядра атомів деяких нестабільних ізотопів можуть випустити частинки, що мають позитивний заряд +1 і масу, близьку до маси електрона. Ця частинка називається *позитроном*. Отже, можливе перетворення протона на нейтрон згідно зі схемою:

Протон $\rightarrow$ Нейтрон + Позитрон + Нейтрино,
або:



Перетворення протона на нейтрон спостерігається лише в тому разі, коли нестабільність ядра викликана надлишковим вмістом у ньому протонів. Наприклад:



Такий тип радіоактивного розпаду називається *позитронним β^+ -розпадом* (β^+ -розпадом).

Елементи, розміщені наприкінці періодичної системи елементів, не мають стабільних ізотопів. Вони зазнають радіоактивного розпаду і перетворюються на нові елементи. Якщо новоутворений елемент також радіоактивний, він розпадатиметься з утворенням третього, четвертого та ін., доки не утворяться атоми стабільного нукліда. Результатом спонтанного, самочинного поділу ядер атомів важких елементів є два і більше ядер атомів елементів, розміщених у середній частині періодичної системи. Ряд елементів, що утворилися один з одного внаслідок такого розпаду, називається **радіоактивним рядом**. Наприклад, ряд Урану починається з $^{238}_{92}\text{U}$ ($T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ років) і закінчується стабільним нуклідом $^{206}_{82}\text{Pb}$. Проміжними продуктами є: $^{230}_{90}\text{Th}$, $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{222}_{86}\text{Rn}$, $^{218}_{84}\text{Po}$, $^{210}_{84}\text{Po}$.

Відомо чотири радіоактивних ряди: ряд Торію; ряд Нептунію; ряд Урану – Радію; ряд Урану – Актинію.

У мінералах, гірських породах і водах (розчинах) завдяки тривалим однобічно спрямованим процесам, які повторюються протягом геологічного розвитку, хімічні елементи, які мають незначні розбіжності у масах ядер і однаковий заряд, розподіляються відповідні ізотопи. Такий розподіл, який має назву ізотопне фракціонування, для легких елементів часто сягає кількох відсотків.

Вивчаючи фізико-хімічними методами процеси розподілу ізотопів елементів (включно зі ступенем розподілу у природних речовинах) можна отримати відомості про умови утворення цих речовин і процеси у земній корі, що призвели до певного розподілу ізотопів. Ізотопними методами можна визначити температури утворення мінералів і гірських порід, джерела речовини забруднення, визначити пошукові критерії корисних копалин та інше.

Ці методи можуть надати інформацію про процеси, що перебігають у земній корі і глибинних зонах планети, яку неможливо отримати іншими способами. Вивчення у природному матеріалі співвідношень кількостей близьких за властивостями хімічних елементів використовується

у геохімії для визначення параметрів швидкоплинних геохімічних процесів.

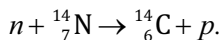
Стабільні ізотопи елементів унаслідок особливої близькості їх хімічних властивостей та обмеженої кількості процесів їх суттєвого розподілу у природі успішно використовуються як індикатори тривалих геологічних процесів.

2.3.2. Визначення абсолютного віку: радіовуглецевий; калій-аргоновий; уран-торій-свинцевий методи

Радіовуглецевий метод – метод датування органічних речовин, заснований на визначенні відносного вмісту ізотопу ^{14}C в природних об'єктах (найчастіше – вугіллі, деревині, залишках кісток тощо).

Застосовується в геохімії, археології. Запропонований Віллардом Ліббі в 1946 році (Нобелівська премія з хімії, 1960).

Суть методу. Рослини поглинають вуглекислий газ і зберігають його у своїх тканинах, деякі містять радіоактивний ізотоп вуглецю ^{14}C . Упродовж життя організму вміст ^{14}C в ньому весь час поновлюється, і співвідношення ^{14}C до ^{12}C залишається сталим. Після загибелі обмін із середовищем припиняється, тому відносна частка нестабільного ізотопу зменшується з часом. Стала концентрація ізотопу ^{14}C в повітрі підтримується за рахунок ядерної реакції, яка відбувається при бомбардуванні Землі космічними променями:



Оскільки період напіврозпаду ^{14}C відомий (~5730 років), відповідно, час з моменту загибелі рослини можна встановити в лабораторії. Тварини накопичують ^{14}C в організмі, поїдаючи рослини, таким чином і залишки тварин можна датувати тим же методом.

Радіовуглецеве датування реалізується через вимірювання радіоактивності радіоактивного вуглецю (радіометричне) або співвідношення мас ізотопів Карбону (маспектрометричне). Перше реалізоване газовими пропорційними або рідинно-сцинтиляційними лічильниками, друге

масспектрометрами. Для всіх наявних методів їх чутливість та неможливість відділити домішки обмежують реальне застосування радіовуглецевого датування до 50–60 тисяч років. Після проходження 120 тис. років залишається так мало ^{14}C , що виміри стають неможливими.

При застосуванні радіовуглецевого методу можливі помилки. Тому одна ізольована дата, отримана з його допомогою, не може служити основою для серйозних історико-археологічних висновків («одна дата – не дата»). Тільки перевірка одних дат іншими, отриманими в різних лабораторіях і на різних матеріалах, тільки наявність серій відповідних один одному радіовуглецевих дат, підкріплених стратиграфією палеолітичних пам'яток, дозволяє вважати їх з великою ймовірністю правильними і будувати на цьому висновки.

Яке відношення має радіовуглецевий метод датування до турінської плащаниці?

Карбон – унікальний хімічний елемент. Мабуть жоден інший із Періодичної таблиці елементів не наділений такими неймовірними можливостями до перевтілення і здатністю вибудовувати із іншими елементами сполуки, кількість як з можна виміряти сотнями тисяч.

Завдяки одному лише Карбону (C, вуглець) сформувалася одна із найважливіших галузей хімії – органічна хімія, яка вивчає численні його сполуки, за винятком карбонатної кислоти та її солей. Однак Карбон унікальний ще й тим, що деякі його ізотопи навіть допомагають із точністю визначати вік речей органічного походження, у яких завжди був і залишається вуглець (дерево, тканина, залишки тварин, шкіра, кістки, тощо). Віднайдений метод такого датування здійснив справжню революцію в науці і породив чимало дискусій та суперечок (рис. 2.3.1).

У 1955 році в Женеві (Швейцарія) відбулася міжнародна конференція з мирного використання атомної енергії. На ній із доповіддю виступав відомий американський фізик Вілларду Франку Ліббі (1908–1980), виступ якого розпочався досить незвично. Вийшовши на трибуну з великою валізою, він вийняв із неї старе взуття, і оголосив що його

носив вождь інків 800 років тому. Потім він дістав із валізи уламок весла, і сказав що це весло виготовлене в Давньому Єгипті 3000 років тому.

Яким чином вдалося це визначити? Теоретичні основи радіовуглецевого методу датування досить прості. Проте для їх практичного використання довелося провести дуже велику роботу, яку не можна вважати закінченою навіть зараз, як це було видно з наведених прикладів.

Для початку потрібно встановити чи насправді вміст ^{14}C у звичайному Карбоні однаковий для всіх живих організмів. Із цією метою досліджували зразки деревини зі свіжозрубаних дерев у різних місцях земної кулі. Як з'ясувалося, вміст ^{14}C у них однаковий: у кожному грамі Карбону, виділеного із зовнішнього шару деревини цих дерев, протягом однієї хвилини розпадається приблизно 16 атомів ^{14}C , і цей розпад супроводжується слабким радіоактивним випромінюванням. Але його інтенсивність настільки мала, що частинки які утворюються внаслідок розпаду, затримуються алюмінієвою фольгою завтовшки лише 0.1 мм. Тому для вимірювання слабкої радіоактивності газ, що містить ^{14}C (наприкладі вуглекислого газу або метану) запускають безпосередньо в середину вимірювального приладу – лічильника Гейгера, або використовують чутливі сцинтиляційні лічильники, у яких число розпадів фіксується за числом світлових спалахів (осциляцій) у спеціальній речовині.

Вимірювання радіоактивності – це дуже важливий і чутливий метод визначення кількості речовини. Наприклад якщо штучно у ядерному реакторі добути вуглекислий газ у якому всі атоми Карбону – це атоми ^{14}C , то навіть після розбавлення в кілька декілька мільйонів разів Нітрогену, у газі все одно можна буде виявити радіоактивність. Вік зразка встановлюють наступним чином: беруть певну його частину, спалюють і вимірюють радіоактивність вуглекислого газу що утворився. Якщо у цьому газі з розрахунку на 1 г Карбону відбувається за одну хвилину 8 розпадів (кожен із них реєструється лічильником), то такому зразку 5730 років, а якщо 4 розпади то 11 460 років. За спеціальною формулою можна обчислити вік зразка за будь-якої його активності, і не

важливо, чи буде число розпадів за хвилину цілим чи дробовим, адже важливе інше – визначити цю активність якомога точніше. Саме тут і полягає одна із головних проблем застосування радіовуглецевого методу датування. Оскільки активністю зразків дуже мала, і значно менша від фонового випромінювання, потрібний спеціальний захист від зовнішньої радіації, і дуже тривале вимірювання (іноді протягом багатьох діб). Ще порівняно нещодавно для надійного аналізу зразка, вік якого орієнтовно обчислюється декількома тисячоліттями, потрібно було не менше ніж 20 грамів Карбону. Якщо це були вуглини із вогнища давніх людей, або старі дерев'яні предмети, то тут проблем зазвичай не виникало, адже Карбону для досліджень було достатньо. Наприклад у Північній Америці під час розкопок знайшли рештки повалених дерев, усі верхівки яких були спрямовані в один бік. Це явище здавалося б мало залишитися не з'ясованим, адже кому, а головне навіщо знадобилися валити скільки дерев, та ще й усі в один бік. Радіовуглецевий метод аналізу деревини цих дерев показав що вони росли приблизно 11 тисяч років тому саме в той час, коли на землі був останній льодовиковий період. Стало зрозуміло що дерева повалив льодовик, який повільно рухався. Уточнення часу останнього льодовикового періоду на землі вважається головним результатом досліджень за методом Ліббі.

Але якщо зразок – це унікальний виріб наприклад, стара картина, то звісно нікому не спало б на думку спалити її значну частину щоб установити вік, хоча теоретично це можливо, оскільки картини писали на полотні, а полотно зроблене з рослинних волокон, де присутньою багато ^{14}C . Труднощі виникали в тих випадках, коли вік зразка перевищував кілька десятків тисяч років. У них так мало залишилося атомів ^{14}C , що їх важко з достатньою точністю визначити навіть за допомогою найкращих лічильників. Проблеми виникають із надто молодими зразками, вміст радіовуглецю у яких мало відрізняється від складу сучасних зразків.

У 1970-х роках відбулася розробка нового методу визначення радіовуглецю із використанням прискорювача йонів яка дозволила збільшити чутливість вимірювань більше

ніж у тисячу разів. Цей метод ґрунтується на перетворенні атомів Карбону-14 на пучок юні в який за допомогою електричних і магнітних полів відокремлюється від решти атомів що дозволяє з високою точністю вимірювати число атомів ^{14}C . Тепер замість десятків грамів для аналізу буде достатньо усього декількох міліграмів, а іноді й частки міліграма зразка.

Під час розробки радіовуглецевого методу вченим довелося зіштовхнутися з іншими труднощами, часто досить несподіваними. Так, для перевірки й коригування методу було проведено аналіз річних кілець деяких дерев, вік яких обчислюється тисячами років (остиста сосна, секвоя, деякі баобаби). Між річними кільцями обмін вуглецем практично відсутній, тому можна було чекати закономірного зниження вмісту ^{14}C від краю стовбура до його центру у точній відповідності до формули радіоактивного розпаду. Проте з'ясувалося, що кількість радіовуглецю в атмосфері не завжди була такою самою, як зараз. Тоді довелося вводити спеціальні поправки.

Масові випробування ядерної зброї в 50-х та 60-х роках ХХ століття також змінили вміст ^{14}C у повітрі.

Дуже серйозною проблемою є забруднення аналізованого зразка. При цьому потрапляння «старого» Карбону (приміром у вигляді крейди) в «сучасній» не таке але й небезпечне, адже похибка в такому разі буде мізерною. Але якщо в старий зразок, у якому вміст радіовуглецю за час його існування зменшився (наприклад у 100 разів), і потрапить хоча б 1 % домішків сучасно вуглецю, то загальна кількість ^{14}C у даному зразку подвоїться, що призведе до дуже великої помилки у визначенні віку. Аналіз покаже вік у 6000 років! Із такими забрудненнями досліджуваних об'єктів доводиться зіштовхуватися дуже часто. Наприклад, коли в штаті Орегон (США) під час прокладання гірської дороги знайшли у печері 300 пар стародавнього взуття, археологи вирішили для кращого збереження покрити їх шаром спеціального лаку. Нащастя лаку вистачило лише на 294 пари такого взуття, а тому шість пар взуття, які залишилися придатними для в значення їхнього віку радіовуглецевим методом, оскільки

в лаку був присутній «свіжий» нуклід ^{14}C , який спотворив би всю картину.

Із ще однією загадкою вчені зіштовхнулися, коли за допомогою радіовуглецевого методу вони спробували визначити приблизний вік трави, що росла обабіч жвавої автомобільної дороги. Вийшло так, що траві кілька тисяч років. Розгадка такого на перший погляд феномену виявилася досить простою, але повчальною для вчених. Вся справа в тому, що придорожня трава поглинала вуглекислий газ, джерелом якого були вихлопи автомобілів. Ці гази виділялися через згоряння пального, яке робили із нафтопродуктів (нафти), де вміст ^{14}C за мільйони років не зберігся. Ось чому вміст ^{14}C виявився у придорожній траві дуже низьким, що «збільшило» в сотні разів її справжній вік.

Радіовуглецевий метод перевірявся на зразках, вік яких був достеменно відомий науковцям завдяки археологічним та історичним джерелам. Це були шматочки дерева із гробниць фараонів (3900–5600 років тому), або з руїн міста Помпеї (2000 років тому). Результати вимірювань підтвердили точність радіовуглецевого методу.

Як останній приклад використання радіовуглецевого методу було визначення віку знаменитої Турінської плащаниці, яка згідно із переказами покривала тіло Ісуса Христа, і на якій ніби то залишився відбиток його обличчя. Суперечки про її історичну достовірність точилися століттями. У 1390 році папа Климент VII оголосив її піддробкою, а вже через шість століть інший папа – Іоанн Павло II оголосив Турінську плащаницю найважливішою реліквією в історії християнства.

Серед науковців не було єдиної точки зору із цього приводу. Відповідь на це питання могла дати хімія. Але вона лише заплутала все, і породила ще більше суперечок серед вчених, адже добавила аргументів тим, хто виступав за її історичну достовірність, і тим, хто виступав проти такої. Радіовуглецевий аналіз був єдиним, хто міг би розставити всі крапки над «і». Однак тривалий час архієпископ Туріна не давав дозволу на його проведення для плащаниці, мотивуючи це тим, що йому шкода відрізати від неї шматочки для аналізу. Хоча матеріал для проведення дослідження був дуже

хороший: полотнище було лляне, тобто рослинного походження, де вміст ^{14}C дозволяв визначити точний його вік. Згодом архієпископ Туріна (саме в цьому італійському місті зберігали плащаницю) дозволив провести дослідження, і рано вранці 21 квітня 1988 року в його присутності, а також у присутності інших кардиналів, великої групи вчених та журналістів, групою спеціалістів було відрізано від плащаниці смужку завширшки 1 см і довжиною 7 см, яку потім розділили на три частини, маса кожної із яких складала близько 50 мг. Потім вони загорнули кожен фрагмент плащаниці в алюмінієву фольгу, і врахували у пронумеровані капсули із хромованої нержавіючої сталі. Ці капсули разом із зразками були передані трьом групам вчених із Арізони (США), Цюріха (Швейцарія) та Оксфорда (Велика Британія). Робітники лабораторій не знали що міститься у капсулах, адже все трималося в строгій секретності. У контрольних зразках лежала тканина із нубійського поховання XI–XII століття, тканина знята із мумії Клеопатри (поч. II ст. н. е.) та нитки із старовинної ризи, виготовленої за часів правління французького короля Філіппа IV (1290–1310 pp.).

В усіх трьох лабораторіях зразкам зробили перш за все мікроскопічне дослідження і ретельне очищення, аби видалити можливі домішки. Потім зразки спалювали, а вуглекислий газ, що утворився, перетворювали на чистий Карбон – графіт, у якому і визначали вміст ^{14}C за допомогою маспектрометра. Звіти були зібрані в одному місці – Британському музеї, де їх проаналізували, а результати аналізу опублікували в одному із найскладніших наукових журналів світу – “Nature” (буквально «Природа»).

Величезна кількість науковців, що працювали над звітом (у статті був аж 21 автор). У підсумку дослідження трьох лабораторій дані несуттєво відрізнялися, і вказували на те, що плащаниці на момент дослідження було 690 років, тобто вона була створена приблизно в 1300 році. Добре узгоджувалися дані й інших контрольних зразків, а саме – тканина із нубійського поховання – 937 років (1052 рік), тканина із мумії Клеопатри – 1064 роки (приблизно 25 рік н. е.), а французька риза – 724 роки (приблизно 1265 рік).

Після введення поправок щодо зміни вмісту ^{14}C в атмосфері у минулі століття, вчені винесли ухвалу, згідно із якою, відхилення може становити не більше 5 %, тобто сама плащаниця була виготовлена між 1265 і 1390 роками. Отже, папа Климент VII мав рацію, коли оголосив її підробкою. Саме так радіовуглецевий аналіз дозволив з точністю визначити вік тканини. Однак це не поставило крапку в дискусії стосовно віку та історичної достовірності плащаниці. Ще навпаки, лише підлило «масла у вогонь». Одні вважали що похибка може бути і в «інший бік», адже пожежа, яка частково пошкодила плащаницю в 1552 році могла змінити хімічне середовище навколо неї, і вплинути на тканину на молекулярному рівні. Тобто коли вона просочилася димом, відмити тканину перед аналізом від його часточок було майже не можливо, адже вони знаходилися у тканині понад 430 років, а Карбон, що міститься в частинках диму має той самий вік, що й дерево, яке горіло тоді.

Деякі вчені провели в 1993 році модельний експеримент, що відтворював умови середньовічної пожежі. Звісно, вони взяли не плащаницю, а зовсім іншу тканину. Як з'ясувалося, за умов пожежі співвідношення атомів стабільного і нестабільного Карбону в тканині помітно змінюється, що своєю чергою вносить похибку в результати радіовуглецевого аналізу. Таке забруднення «старого» Карбону часів Христа могло спокійно замінитися новим Карбоном, виділеним під час пожежі, що могло призвести до «омолодження» самої плащаниці, якщо судити про її вік за кількістю радіовуглецю, що не розпався.

Ще одне дослідження американського хіміка із Каліфорнійського університету Раймонда Роджерса у 2005 році теж підлило масла у вогонь. Він опублікував сенсаційну статтю, у якій йшлося про те, що в 1988 році для дослідження було взято виключно невдалий зразок: латочку, яка була сотні років тому пришита до обгорілої плащаниці, і потім підфарбована настільки майстерно, що не відрізнялася від більш старішого фрагменту. Тому він вважав, що клопітка дослідження було даремним. Сам Роджерс проводив дослідження хімічних змін у тканині.

Отримані результати спонукали його до висновку про те, що вік Туринської плащаниці коливався в межах від 1300 до 3000 років, а тому вона цілком могла бути виготовлена у I столітті, коли жив Ісус Христос. Історія Туринської плащаниці залишається суперечливою і суперечливий є також і результати наукових досліджень. Але це цілком нормально для наукової спільноти, яка часто полюбить повторювати крилатий вислів «Істина народжується у суперечках».

Калій-аргоновий метод, або К-Аг датування – геохронологічний метод, що використовується у багатьох науках. Метод засновується на вимірюванні продуктів радіоактивного розпаду калію (K), звичайного складового елементу таких мінералів як слюда, глинисті мінерали, тефра і евапорити.

Радіоактивність Калію було виявлено в 1906 р., але те, що радіоактивним є ізотоп з 40 масою – з'ясувалося тільки в 1935 р. Двома роками пізніше Вайцзеккер установив, що Калій-40 має подвійний ланцюг розпаду на Аргон-40 і Кальцій-40. Незважаючи на те, що безпосередньо застосування цієї схеми розпаду для датування тим методом, що ми сьогодні називаємо К-Аг, почалося пізніше, звичайно саме Вайцзеккеру віддається пріоритет першовідкривача. Слід зазначити, що сьогодні існує кілька варіантів калій-аргонових методів і окремо аргон-аргоновий метод, що хоч і використовує все ту ж схему розпаду Калію на Аргон, але є принципово іншим.

Уран-торій-свинцевий метод – один з методів радіоізотопного датування. Застосовується до геологічних об'єктів, що містять Уран, та

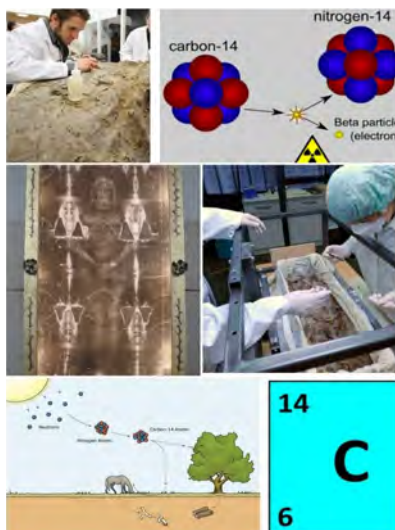


Рис. 2.3.1. Радіовуглецевий метод визначення віку

заснований на визначенні того, яка його частка встигла розпастися за час існування об'єкта (точніше, з моменту кристалізації мінералів у ньому). Використовуються два ізотопу Урану, ланцюжки розпаду яких закінчуються різними ізотопами Плюмбуму; це сильно підвищує надійність метода. Цей метод вважається «золотим стандартом» геохронології.

Даний метод – один з найдавніших и найретельніше розроблених способів радіоізотопного датування та, за якісного виконання, – найнадійніший метод для зразків з віком порядку сотень мільйонів років. За такого віку може бути досягнена точність порядку 0,1 %. Дозволяє визначити навіть вік зразків, лише трохи молодших за Землю, внаслідок великого періоду напіврозпаду ізотопів Урану, які використовуються. Велика надійність і точність досягається завдяки тому, що використовуються дані по двох ланцюжках розпаду, а також завдяки деяким властивостям циркону – мінералу, що зазвичай використовується для уран-свинцевого датування.

Використовуються такі перетворення ізотопів:

$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ з періодом напіврозпаду 4,47 млрд років;

$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ з періодом напіврозпаду 704 млн років.

Іноді в доповнення до них використовують розпад Торію-232 (уран-торій-свинцевий метод):

$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ з періодом напіврозпаду 14,01 млрд років (ряд торію).

Усі ці перетворення йдуть у багато стадій, але проміжні нукліди розпадаються набагато швидше за материнські.

Періоди напіврозпаду ізотопів Урану визначено з дуже великою точністю (більшою, ніж, наприклад, для ^{40}K).

Уран-свинцевий метод – метод визначення віку геологічних об'єктів заснований на явищі розпаду нуклідів ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , який завершується утворенням ізотопів свинцю ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . У зв'язку з цим уран-торій-свинцевий метод застосовують для широкого кола природних об'єктів, які містять Уран і Торій. Такими об'єктами можуть бути як радіоактивні і акцесорні мінерали (ураніт, настуран, торит, монацит, апатит, ортит, сфен, циркон, баделеїт), так і породи карбонатного і силікатного (від основних до кислих та лужних) складу.

2.3.3. Штучні радіоактивні ізоотопи, їх походження та джерела постачання в навколишнє середовище

Природні ізоотопи – це ті, що є у природі. Штучні – це такі, що не трапляються в природі, а утворюються під час ядерних реакцій. Взагалі відомо природні ізоотопи 94 природних елементів. Є штучні ізоотопи всіх 118 елементів, тобто поняття «штучні ізоотопи» та «штучні елементи» не завжди збігаються. У штучних елементів усі ізоотопи штучні. Їх можна одержати для всіх природних елементів.

Радіоактивні – це нестійкі ізоотопи, що спонтанно перетворюються на інші нукліди, виділяючи енергію. Всі штучні та частина природних ізоотопів – радіоактивні. Вони називаються *радіонуклідами*. Внаслідок Чорнобильської катастрофи утворилося багато штучних радіонуклідів, дуже небезпечних для людей: Cs, Sr, I, Pu. Існує понад 2 тисяч радіонуклідів 118 елементів. Відомо 273 стабільних нуклідів природних елементів.

Джерелами радіоактивного опромінення людини, крім природної (фонові) радіації, можуть бути: природні радіоізоотопи високої концентрації; радіоактивні осадки (як природного, так і антропогенного походження); викиди і відходи ядерних реакторів; випробування ядерної зброї; робота підприємств хімічної переробки ядерного палива (наприклад, уранових руд).

Радіоактивні ізоотопи застосовуються в наукових дослідженнях (як мічені атоми, що дозволяють стежити за перебігом хімічних та біологічних перетворень), у промисловості, медицині, сільському господарстві.

Відомо, що, на відміну від м'яса, сало не забруднюється радіонуклідами. Тому в Англії вирощуванні свиней для одержання бекону час від часу контролюють товщину шарів сала та м'яса, даючи тваринам короткоживучі радіонукліди та вимірюючи радіоактивність м'яса тварин.

Для атомної енергетики важливою сировиною є Уран, особливо ^{235}U , вміст якого у природній урановій руді досягає 0,7 %. Захоплюючи нейтрони, ядра атомів Урану-235 розпадаються на два осколки з приблизно однаковими масами.

Під час цього розпаду випускаються кілька нейтронів (вторинні нейтрони), і виділяється величезна кількість енергії:

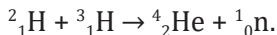


Під час розпаду 1 г Урану-235 виділяється $75 \cdot 10^9$ Дж енергії. За наявності критичної маси Урану-235 реакція набуває ланцюгового характеру. Для підтримання безперервного процесу розпаду маса шматка ^{235}U повинна бути не меншою, ніж критична маса. У невеликому шматку урану ланцюгова реакція може обірватися, оскільки вторинні нейтрони вилітатимуть за межі шматка, не встигнувши зіткнутися з ядром атом нукліда.

У разі неконтрольованого розпаду Урану ланцюговий процес може набутися характеру вибуху (на цьому ґрунтується дія атомних бомб). Для керування реакцією розпаду Урану слід регулювати швидкість і число вторинних нейтронів. Для цього застосовуються спеціальні стержні, що поглинають зайві нейтрони.

Джерелом ядерної енергії для промислових цілей використовують Плутоній-239, Уран-233, Уран-235.

Джерелом енергії може бути **термоядерний синтез**:



Один грам суміші ізотопів Гідрогену виділяє $35 \cdot 10^{10}$ Дж енергії, що в 5 разів більше, ніж при поділу 1 г Урану. Проте, щоб забезпечити перебіг цієї реакції, потрібно досягти температури більше 1 млн. градусів. Нині вдалося здійснити тільки неконтрольовану термоядерну реакцію.

У багатьох країнах світу останнім часом ведуться дослідження з метою розробки керованого процесу термоядерного синтезу.

2.3.4. Глобальні випадіння Цезія-137, Стронція-90, закономірності їх розподілу

У радіоактивного забруднення повітря продукти розподілу розповсюджуються у нижніх шарах тропосфери на відстанях, котрі вимірюються десятками та сотнями кілометрів.

Після вибухів ядерної зброї розповсюдження дрібнодисперсних радіоактивних часток набуває глобального характеру, особливо при повітряних вибухах великої потужності. Під час таких вибухів радіоактивна хмара захоплюється стратосферними повітряними течіями і переноситься переважно удовж паралелі зі швидкістю близько 100 км/год. Можливий перенесення радіоактивних часток із повітряних мас стратосфери до тропосфери, звідки вони випадають разом із осадами на поверхню Землі.

Поведінка радіоізотопів у водоймах значно складніша, ніж у атмосфері, тому що тут на швидкість їх переміщення, спрямованість та характер розповсюдження впливає значно більша кількість факторів. Окрім того, у водоймах ще відбувається і концентрування радіоактивних речовин.

Розповсюдження радіоізотопів у воді здійснюється під впливом двох факторів:

- 1) фізико-хімічних: адсорбція, йонний обмін, осадження, седиментація (осад), флокуляція;
- 2) біотичних: поглинення водними організмами із води, накопичування деяких із них як у організмах, так і у ґрунті (табл. 2.3.1).

Вода, яка займає за масою 85 % планети, містить 27 % радіоізотопів, а біомаса, що охоплює 0,1 % маси, містить 28 % радіоізотопів.

На поведінку радіоактивних речовин у річках значно впливає хімічний склад води, ступінь її мінералізації, кількість та характер суспендованих часток. У річках, де суспендовані тверді частинки мають тенденцію до осадження в окремих місцях, більша частина радіоактивних продуктів затримується саме у таких місцях, утворюючи локальні осередки забруднення.

Поведінка радіоактивних речовин у ґрунті значно залежить від гідрологічного режиму ґрунту, властивостей йонів, які контактують із ґрунтом, наявності в ґрунті мікрокількостей хімічних елементів, які споріднені радіоактивним елементам у хімічному відношенні. Наприклад, Кальцій споріднений Стронцію-90, Калій – Цезію-137.

Таблиця 2.3.1

Розподіл радіоактивних ізотопів у водоймищах

Ізотоп	Вода	Ґрунт	Біомаса	Ізотоп	Вода	Ґрунт	Біомаса
³² P	10	28	62	⁹⁵ Nb	0	85	15
³⁵ S	93	3	4	¹⁰⁵ Ru	27	40	33
⁵¹ Cr	76	12	12	¹¹⁵ Cd	35	13	52
⁵⁹ Fe	3	8	17	¹³¹ I	58	13	29
⁶⁰ Co	21	58	21	¹³⁷ Cs	6	90	4
⁶⁵ Zn	4	78	18	¹⁴⁴ Ce	9	40	51
⁷¹ Ge	70	25	5	²⁰³ Hg	8	22	77
⁸⁶ Rb	23	29	48	⁹¹ V	0	92	8
⁹⁰ Sr	48	27	25	-----			
⁹⁵ Zr	4	77	19	Середнє	27	45	28

Будь-яке переміщення радіоізотопів у ґрунті до їх асиміляції живими організмами здійснюється за участю води. Найменша сорбційна ємність характерна для піщаних ґрунтів. Глини, суглинки, чорноземи мають високу сорбційну ємність, в результаті чого переміщення в них радіоактивних речовин здійснюється дуже повільно. Сорбційні властивості чорноземних ґрунтів визначаються наявністю в них гумусу, котрий містить високомолекулярні речовини у колоїдному стані, які мають добру обмінну поглинальну місткість.

На інтенсивність та повноту поглинення радіоактивних речовин та тривалість закріплення їх твердою фракцією ґрунту впливає рН середовища. Тривалість закріплення ⁹⁰Sr у ґрунті тим вище, чим більше в ній обмінних основ. Чим більше обмінного Кальцію міститься у ґрунті, тим більше затримується в ній Стронцію-90. Добре адсорбується ґрунтом і Цезій-137.

Глобальні випадіння зумовили незначне забруднення рослин радіоактивними речовинами (табл. 2.3.2). Наведені в таблиці дані свідчать, що радіоактивне забруднення культур, які вирощуються на території країн Східної Європи, не перевищує допустимих норм радіаційної безпеки.

Однак екологічні дослідження тварин, які живляться багаторічними рослинами та мають відносно велику поверхню тіла (що визначає здатність організму сорбувати

радіоактивні аерозолі), виявили значний вміст ^{90}Sr та ^{137}Cs у їхніх організмах. Це зумовлено властивістю живих організмів до біоаккумуляції шкідливих радіоактивних речовин.

Таблиця 2.3.2

Середній вміст ^{90}Sr і ^{137}Cs у рослинах, які культивуються на території Східної Європи (Бк/кг сухої маси)

Культура	^{90}Sr	^{137}Cs
Пшениця (зерно)	2,849	10,730
Жито (зерно)	2,701	7,400
Ячмінь (зерно)	3,101	6,210
Морква	0,555	1,887
Капуста	0,469	2,109
Картопля	0,185	1,406
Буряк	0,666	1,702
Яблука	0,333	1,998

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення поняттям «ізотопи», «радіоактивність». Що таке стабільні ізотопи?
2. Чому стабільні ізотопи використовуються як індикатори геохімічних процесів?
3. Дайте порівняльну характеристику радіовуглецевий; калій-аргоновий; уран-торій-свинцевий методам визначення геологічного віку мінералів.
4. Опишіть джерела штучних радіоактивних ізотопів.
5. З якими процесами пов'язані глобальні випадіння Цезію-137, Стронцію-90?
6. Охарактеризуйте закономірності розповсюдження Цезію-137, Стронцію-90.

Практичне заняття

ГЕОХІМІЯ ІЗОТОПІВ

Мета: Формування знань про методи визначення віку мінералів, умінь пояснювати закономірності радіоактивних перетворень елементів у природі.

Питання та завдання

1. Дайте визначення поняттям «ізотопи», «радіоактивність».

2. Що таке стабільні ізотопи?

3. Чому стабільні ізотопи використовуються як індикатори геохімічних процесів?

4. Дайте порівняльну характеристику радіовуглецевий; калій-аргоновий; уран-торій-свинцевий методам визначення геологічного віку мінералів.

5. Опишіть джерела штучних радіоактивних ізоотопів.

6. З якими процесами пов'язано глобальні випадіння Цезію-137, Стронцію-90?

7. Охарактеризуйте закономірності розповсюдження Цезію-137, Стронцію-90.

8. Сформулюйте закон зміщення Содді – Фаянса.

9. Які особливості накопичування радіоактивних речовин водою, ґрунтом, біомасою?

10. Які види ґрунтів мають найбільшу поглинальну місткість?

11. Як впливає на міцність затримання ґрунтом радіоіотопів кількість обмінних основ у ґрунті? Наведіть приклад.

12. Закінчити рівняння реакцій радіоактивного розпаду:

а) ${}_{90}^{232}\text{Th}$ (α -розпад) $\rightarrow$

б) ${}_{93}^{239}\text{Np}$ (β^- -розпад) $\rightarrow$

в) ${}_{27}^{55}\text{Co}$ (β^+ -розпад) $\rightarrow$

г) ${}_{19}^{40}\text{K}$ (β -захоплення) $\rightarrow$

14. Який тип радіоактивного розпаду спостерігається під час таких перетворень: а) ${}_{88}^{226}\text{Ra} \rightarrow {}_{86}^{222}\text{Rn}$; б) ${}_{93}^{239}\text{Np} \rightarrow {}_{94}^{239}\text{Pu}$; в) ${}_{62}^{152}\text{Sm} \rightarrow {}_{60}^{148}\text{Nd}$; г) ${}_{46}^{111}\text{Pd} \rightarrow {}_{47}^{111}\text{Ag}$.

15. Ядро атома іотопу ${}_{92}^{238}\text{U}$ в результаті радіоактивного розпаду перетворюється на ядро ${}_{88}^{226}\text{Ra}$. Скільки α - і β^- -частинок випустило у такому випадку вихідне ядро?

16. Що таке період напіврозпаду?

17. Який відсоток від початкового числа атомів у зразку іотопу ${}^{128}\text{I}$ ($T_{1/2} = 25$ хвилин) не зазнає розкладу після його зберігання протягом 2,5 години? (Відповідь: 1,56 %).

18. Знайти масу іотопу ${}^{81}\text{Sr}$ ($T_{1/2} = 8,5$ години), що залишиться за 25,5 годин зберігання. Якщо початкова маса його складала 200 мг. (Відповідь: 25 мг).

✂ Практичні кейси для роботи в міні-групах

Кейс № 1. «Детективи минулого: Таємниця Туринської плащаниці»

Мета: Оцінити можливості та обмеження радіовуглецевого методу.

Контекст: У 1988 році три незалежні лабораторії (Арізона, Цюріх, Оксфорд) провели датування лляної тканини Туринської плащаниці. Результати показали вік близько 690 років (створена приблизно у 1300 році). Однак пізніші дослідження Р. Роджерса (2005 р.) припустили, що зразок міг бути пізнішою латкою, а сама тканина може мати вік від 1300 до 3000 років.

Завдання:

1. Поясніть, чому для аналізу плащаниці обрали саме радіовуглецевий метод (враховуючи тип матеріалу).
2. Проаналізуйте чинники, які могли призвести до помилки в 1988 році: як пожежа 1552 року або забруднення «свіжим» вуглецем могли «омолодити» зразок? Зробіть висновок: чи можна вважати одну серію дат остаточним доказом у науці? Обґрунтуйте відповідь словами з лекції («одна дата – не дата»).

Кейс № 2. «Лабораторія геохронології: Обираємо «Золотий стандарт»

Мета: Навчитися підбирати метод датування залежно від об'єкта та його віку.

Контекст: Ваша група – експерти-геохіміки. Вам надіслали три різні зразки для визначення їхнього абсолютного віку:

Зразок А: Фрагмент дерев'яного човна, знайдений під час археологічних розкопок античного міста.

Зразок Б: Кристал циркону з гранітної породи, яка, ймовірно, утворилася на світанку формування земної кори.

Зразок В: Мінерал слюда з вулканічного попелу.

Завдання для групи:

1. Який метод датування ви оберете для кожного зразка (радіовуглецевий, калій-аргоновий чи уран-торій-свинцевий)? Поясніть свій вибір, спираючись на періоди напіврозпаду ізотопів.

2. Чому уран-свинцевий метод вважається «золотим стандартом» для дуже давніх об'єктів?.

3. Визначте тип розпаду (α чи β), за яким Уран-238 перетворюється на Свинць-206, якщо відомо, що масове число зменшується на 4, а заряд на 2.

Кейс № 3. «Закон зміщення та радіоактивні ланцюги»

Мета: Відпрацювати навички складання рівнянь ядерних реакцій та розуміння закону Содді – Фаянса.

Контекст: У природі існують цілі «радіоактивні ряди», де один елемент перетворюється на інший, доки не стане стабільним. Найвідоміший – ряд Урану-238, що закінчується Свинцем-206.

Завдання для групи:

1. Робота з рівнянням: Запишіть реакцію α -розпаду Радію-226 ($^{226}_{88}\text{Ra}$). Який елемент утвориться в результаті (підказка: його протонне число зменшиться на 2)?

2. Аналіз ланцюга: В лекції згадується ряд Нептунію як один із чотирьох основних рядів. Поясніть, що відбувається з ядром при β -розпаді: чому протонне число збільшується на одиницю, хоча масове число залишається незмінним?

3. Дискусія: Обговоріть, чим природна радіоактивність відрізняється від штучної, та які джерела постачання штучних ізотопів у навколишнє середовище ви знаєте?

Примітка: Для виконання кейсів студентам знадобляться дані про періоди напіврозпаду та схеми розпадів, наведені у тексті лекції.



МОДУЛЬ III

ГЕОХІМІЯ ЕНДОГЕННИХ І ЕКЗОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

ТЕМА 3.1. ГЕОХІМІЯ МАГМАТИЧНОГО ПРОЦЕСУ



Про що ви дізнаєтесь в цій темі:

- 3.1.1. Диференціація елементів.
- 3.1.2. Роль летких компонентів на мобільність та концентрацію речовини в магмі.
- 3.1.3. Специфічні закономірності притаманні рідкісним та розсіяним елементам під час формування різних типів вивержених порід.
- 3.1.4. Зміна тиску та температури в магматичній камері, що визначає послідовність виділення мінералів та еволюцію складу розплаву.
- 3.1.5. Металогенічна спеціалізація.

Ключові поняття

Магматична диференціація	Magmatic differentiation
Фракційна кристалізація	Fractional crystallization
Коефіцієнт розподілу	Partition coefficient
Несумісні елементи	Incompatible elements
Леткі компоненти (волатили)	Volatile components (volatiles)
Ліквация (незмішуваність)	Liquation (Liquid immiscibility)
Металогенічна спеціалізація	Metallogenic specialization
Дегазація	Degassing

3.1.1. Диференціація елементів

Магматична диференціація є ключовим процесом, що визначає хімічну неоднорідність земної кори та формування різноманітних типів вивержених порід. У сучасній геохімії цей процес розглядається не просто як осадження кристалів у статичній камері, а як динамічна взаємодія між розплавом, кристалічним каркасом ("mush") та флюїдами в умовах мінливих термодинамічних параметрів.

Диференціація магми – це сукупність фізико-хімічних процесів, які призводять до розділення первинно гомогенного розплаву на фази з різним хімічним складом. Основними механізмами, що забезпечують цей перерозподіл, є:

- **Кристалізаційна диференціація та фракціонування**

Це найбільш значущий процес, в основі якого є послідовне виділення твердих фаз із розплаву при зниженні температури. Згідно з класичним рядом Боуена, кристалізація починається з найбільш високотемпературних мінералів (олівін, анортит), що призводить до систематичної зміни складу залишкового розплаву.

Сучасні моделі вносять суттєві корективи в це розуміння:

- **Концепція «mush-резервуарів»**, коли замість великих об'ємів чистої магми, резервуари часто представлені «кристалічною кашею» (mush), де розплав розподілений у порах між кристалами. Диференціація тут відбувається через відтискання (filter pressing) або реакційного пористого потоку (reactive porous flow, RPF).

- **Фракціонування в граничному шарі**, коли кристалізація часто зосереджена біля холодних стінок камери. Це створює композиційні потоки плавучості, що стимулюють хаотичну конвекцію та ефективне розділення речовини.

- **Реакційний пористий потік (RPF)**. Доведено, що перколяція (проціджування) розплаву крізь існуючий кристалічний каркас у нижній корі є домінуючим механізмом еволюції магм від базальтових до андезитових.

Наступним механізмом є **ліквація (рідинна незмішуваність)** – процес розшарування гомогенного розплаву на дві незмішувані рідини (наприклад, силікатну та сульфідну

або силікатну та карбонатну). Ліквіація зазвичай характерна для еволюційованих або специфічних лужних систем і є основним механізмом формування магматичних сульфідних родовищ Ni-Cu-PGE.

Існує ще механізм через **асиміляцію та змішування магм (Open-system processes)**. Магматичні системи рідко є закритими. Взаємодія з породами (асиміляція) або впорскування нових порцій примітивної магми (mixing) радикально змінюють траєкторію диференціації та ізотопні характеристики розплаву.

Поведінка хімічних елементів під час диференціації описується законом Генрі, оскільки більшість із них присутні в магмі у розсіяному стані (trace elements).

Основним кількісним параметром є коефіцієнт розподілу, що визначається як відношення концентрації елемента в мінералі (C_s) до його концентрації в розплаві (C_l):

$$D_i = C_{is} / C_{il}$$

За цим показником елементи поділяються на дві групи:

1. **Сумісні (Compatible)** ($D > 1$): Елементи, що легко входять у структуру ранніх мінералів (наприклад, Ni та Cr в олівіні та хроміті). Їхня концентрація в розплаві стрімко падає під час диференціації.

2. **Несумісні (Incompatible)** ($D < 1$): Елементи, що через великий заряд або радіус не вписуються в кристалічні ґратки головних мінералів і накопичуються в залишковому розплаві.

Розуміння того, чому елемент є сумісним чи несумісним, сьогодні базується на пружних властивостях кристалічної ґратки. Модель Бланді – Вуда дозволяє передбачити D_i , виходячи з різниці іонного радіуса домішки та оптимального розміру «сайту» в мінералі. Наприклад:

- У клинопіроксенах сайти M1 та M2 визначають селективність до рідкісноземельних елементів (PЗЕ / REE), де коефіцієнти розподілу загалом зростають від легких до важких REE. Сайти M1 та M2 – це специфічні кристалографічні позиції (вузли) у структурі породотвірних силікатів (насамперед піроксенів та олівінів), де розташовуються катіони

металів. Розуміння будови цих сайтів є критичним для геохімії, оскільки їхній розмір, форма та координаційне число визначають, які саме мікроелементи зможуть увійти до кристалічної ґратки мінералу.

Наявність води в розплаві змінює оптимальний валентний стан сайтів, що суттєво впливає на ефективність диференціації.

Процес диференціації призводить до формування чітких геохімічних трендів, які можна спостерігати на прикладі різних магматичних серій.

- **Толейтова серія** (характерна для серединно-океанічних хребтів та трапів): Диференціація супроводжується накопиченням заліза на ранніх стадіях (феннерівський тренд) через низьку фугитивність кисню, що затримує кристалізацію магнетиту.

- **Вапняно-лужна серія** (характерна для зон субдукції): Високий вміст води стимулює ранню кристалізацію Fe-Ti оксидів та амфіболу, що призводить до збагачення розплаву кремнеземом без значного накопичення заліза.

Ефективність диференціації елементів критично залежить від фізичних умов у магматичній системі. Послідовність виділення мінералів не завжди строго слідує термодинамічній рівновазі. Ступінь переохолодження визначає морфологію кристалів: при великому переохолодженні формуються видовжені, голчасті кристали, що змінює швидкість їхнього розділення з розплавом і, як наслідок, ефективність диференціації.

На Українському щиті процеси диференціації чітко простежуються у формуванні дайкових комплексів. Так, Прутівський та Кам'янський комплекси демонструють толейтову тенденцію з накопиченням Ti та P, що типово для мантійних розплавів, які пройшли фракціонування в умовах низького тиску. Коростенський плутон є класичним прикладом анортозит-рапаківігранітної формації, де диференціація призвела до гігантського накопичення Ti, P (апатитові родовища) та специфічної спеціалізації на рідкісні елементи в залишкових фазах (табл. 3.1.1).

Таблиця 3.1.1

Стадії диференціації мантії

Стадія диференціації	Головні мінерали	Елементи, що накопичуються в розплаві	Елементи, що вилучаються (Compatible)
Рання (ультраосновна)	Олівін, хроміт	K, Na, REE, Zr, Th, U	Ni, Cr, Mg
Середня (основна)	Піроксени, плагіоклаз	Si, Rb, Cs, Ba, Li	Ca, Al, Sr, Sc
Пізня (кисла)	Калієвий польовий шпат, кварц	F, Cl, B, Sn, W, Mo	Se, Ti, Mn
Гідротермальна	Сульфіди, карбонати	Au, Ag, Hg, Sb	Sr, Hf, REE (за винятком лужних систем)

3.1.2. Роль летких компонентів на мобільність та концентрацію речовини в магмі

Леткі компоненти (волатили) – це справжні «диригенти» магматичних процесів. Попри те, що їхня частка в розплаві зазвичай не перевищує кількох відсотків, вони кардинально змінюють фізико-хімічні властивості магми.

Основними є вода (H_2O), вуглекислий газ (CO_2), сполуки Сульфур (SO_2 , H_2S), хлор (Cl) та фтор (F).

Леткі компоненти впливають на мобільність магми, яка визначається її в'язкістю. Чим нижча в'язкість, тим легше магма рухається крізь земну кору.

Вода діє як потужний флюс. Вона розриває міцні зв'язки Si–O–Si у силікатному каркасі магми. Замість довгих ланцюжків утворюються коротші фрагменти з гідроксильними групами (Si–OH). Завдяки руйнуванню структури розплав у в'язкість кислій (гранітної) магми при насиченні водою може впасти на кілька порядків. Це дозволяє «лінійній» магмі ставати рухливою. Леткі компоненти знижують температуру плавлення гірських порід. Це означає, що магма залишається рідкою (мобільною) за значно нижчих температур, ніж «сухий» розплав.

Леткі компоненти керують тим, які елементи залишаються в розплаві, а які – випадають в осад або перейдуть у розчин. Коли магма піднімається, тиск падає, і леткі компоненти виділяються у вигляді бульбашок (процес дегазації). Ці бульбашки захоплюють із собою певні хімічні елементи (мідь, золото, срібло, цинк). Це основний механізм формування **гідротермальних родовищ**. Присутність води змінює стабільність мінералів. Наприклад, вона може затримати кристалізацію плагіоклазу, але прискорити появу олівіну або піроксену. Це змінює хімічний склад залишку магми (процес фракціонування). Бульбашки газу можуть фізично переносити кристали або легкі компоненти у верхні частини магматичної камери, створюючи зони з аномально високою концентрацією певних речовин (табл. 3.1.2).

Якщо H_2O знижує в'язкість, то CO_2 майже не впливає на структуру розплаву, але сильно впливає на тиск, при якому починається дегазація.

Таблиця 3.1.2

Характеристика впливу летких компонентів на диференціацію магми

Параметр	Вплив летких компонентів	Наслідок
В'язкість	Різко знижується (особливо H_2O , F)	Швидке підняття магми, полегшення виверження
Температура плавлення	Знижується на 200–300 °C	Магма довше залишається в рідкому стані
Хімізм	Екстракція металів флюїдами	Формування рудних концентрацій (Cu, Au, Sn)
Динаміка	Збільшення внутрішнього тиску	Вибуховий (експлозивний) характер вивержень

3.1.3. Специфічні закономірності притаманні рідкісним та розсіяним елементам під час формування різних типів вивержених порід

Процес формування вивержених гірських порід можна розглядати як глобальну систему сепарації хімічних елементів. Хоча основну масу магми складають вісім петрогенних елементів (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti), саме рідкісні та розсіяні елементи виступають найбільш чутливими індикаторами термодинамічних умов та глибинності процесів.

Етап I. Первинні розплави та «кристалохімічний відбір».

Коли в мантиї або глибоких горизонтах кори виникає первинна магма, рідкісні елементи знаходяться в стані розчину. Проте, як тільки починається зниження температури та кристалізація перших мінералів (олівіну, піроксенів), вступає в дію закон кристалохімічного розподілу.

Елементи, чії характеристики (заряд та йонний радіус) подібні до головних елементів цих мінералів, миттєво вилучаються з розплаву. Так, Ніколь (Ni) та Кобальт (Co), маючи параметри, близькі до Магнію (Mg), інтегруються в кристалічну ґратку олівіну. У результаті перші порції вивержених порід (ультрабазити) виявляються збагаченими цими металами, тоді як залишковий розплав стає щодо них дефіцитним.

Етап II. Фракціонування та накопичення «несумісних» компонентів.

Більшість рідкісних елементів, таких як Рубідій (Rb), Цирконій (Zr) або Уран (U), мають занадто великі іони або занадто високі заряди, щоб увійти в структуру ранніх мінералів. Їх називають несумісними. Оскільки вони не можуть стати частиною кристалів, вони змушені залишатися в рідкій фазі.

У міру того, як магма «скидає» баласт у вигляді кристалів базальтового складу, концентрація несумісних елементів у залишку розплаву геометрично зростає. Саме тому кислі породи (граніти) містять у десятки разів більше рідкісних металів, ніж вихідні мантийні розплави. Це фундаментальна закономірність: ступінь накопичення РРЕ прямо пропорційний ступеню диференціації (зрілості) магматичної системи.

Етап III. Специфічні аномалії як «пам'ять» системи.

Однією з найцікавіших закономірностей є поведінка Європію (Eu). У більшості випадків він поводить себе як інші рідкісноземельні елементи, але за певних умов Eu^{2+} починає імітувати Кальцій Ca. Коли в системі починає масово кристалізуватися плагіоклаз, він «викрадає» Європій із розплаву.

Для еколога та геохіміка це слугує маркером: якщо в аналізі граніту ми бачимо різкий провал на графіку вмісту Європію (негативна аномалія), це означає, що порода сформувалася з розплаву, який уже пройшов етап видалення плагіоклазу. Це дозволяє точно реконструювати шлях магми до поверхні.

Етап IV. Фінальна стадія та роль флюїдів.

На заключних етапах, коли основна маса розплаву вже закристалізувалася, концентрація рідкісних елементів та летких компонентів досягає максимуму. Утворюється агресивний, перенасичений металами флюїд.

Ці леткі компоненти розривають силікатні зв'язки та утворюють з РРЕ мобільні комплекси. Саме в цей момент елементи, які були розсіяні в величезних об'ємах магми, концентруються у вузьких зонах – пегматитах та гідротермальних жилах. З точки зору екології, це зони природного геохімічного ризику, де концентрація потенційно токсичних елементів (наприклад, Берилію або Фтору) може в тисячі разів перевищувати фонову.

Розуміння цих закономірностей дозволяє усвідомити, що розподіл рідкісних елементів у земній корі не є випадковим. Він підпорядкований суворій ієрархії:

1. Геохімічна спорідненість: елементи мігрують групами залежно від своїх фізико-хімічних параметрів.

2. Типоморфізм: еевні типи порід є закономірними носіями конкретних груп елементів (базальти – Ni, Cr; граніти – Li, Rb, Sn, REE).

3. Міграційна здатність: елементи, що накопичуються в фінальних флюїдах, є найбільш мобільними в зоні гіпергенезу (вивітрювання) і найшвидше потрапляють у біосферу.

3.1.4. Зміна тиску та температури в магматичній камері, що визначає послідовність виділення мінералів та еволюцію складу розплаву

Магматична камера – це не просто резервуар з розплавленим каменем, а складна фізико-хімічна лабораторія, де головними «директорами» процесів виступають **Температура (Т)** та **Тиск (Р)**. Саме їхня невинна зміна визначає, які мінерали з'являться на світ першими, а які залишаться у вигляді розчину до самого фіналу.

1. Температурний вектор: ряд Боуена

Уявіть собі розплав як складний розчин багатьох компонентів. При зниженні температури він не застигає миттєво, як чиста вода. Замість цього відбувається **фракційна кристалізація** – послідовне випадіння мінералів у чітко визначеному порядку (рис. 3.1.1). Цей порядок описав американський петрограф Норман Боуен. Його «реакційні ряди» демонструють еволюцію розплаву:

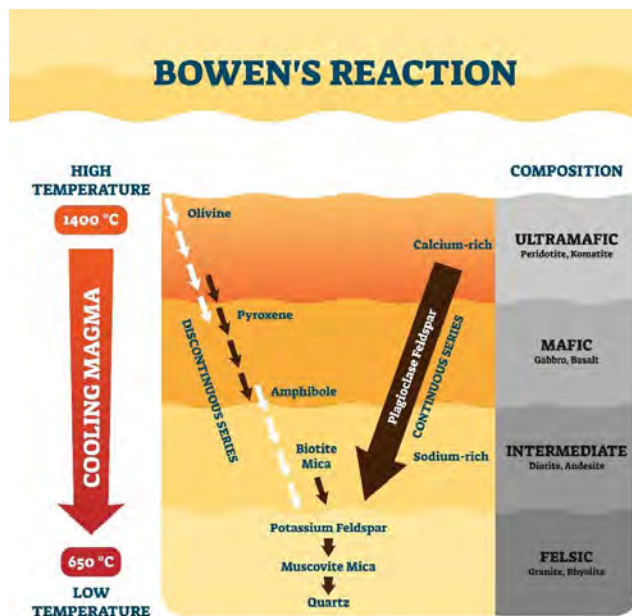


Рис. 3.1.1. Фракційна кристалізація

• **Безперервний ряд**, коли плагіоклази змінюють свій склад від кальцієвих (анортит) до натрієвих (альбіт). Оскільки кальцій – це «будівельний матеріал» ранніх стадій, перші кристали забирають його собі, збіднюючи залишок магми.

• **Переривчастий ряд** починається з високотемпературного олівіну, який при зниженні температури змінюється піроксеном, потім амфіболом і, нарешті, біотитом.

На кожному температурному кроці магма змінює свій хімічний склад. Ранні «гарячі» мінерали забирають із розплаву магній, залізо та нікель. Таким чином, магма, що залишається, стає дедалі багатшою на силіцій (SiO_2), калій та алюміній. Це пояснює, чому базальти (продукт ранніх стадій) фізично і хімічно відрізняються від гранітів (продукту пізніх стадій).

Тиск у магматичній системі виконує дві протилежні ролі, залежно від того, чи він зростає, чи падає.

А. Літостатичний тиск та плавлення

Високий тиск у надрах Землі «стискає» атоми, заважаючи їм руйнувати кристалічну ґратку. Тому під великим тиском породи залишаються твердими навіть при температурах вище 1000°C .

Коли магма починає підніматися до поверхні, тиск падає. Це явище називається **декомпресією**. Саме вона часто стає причиною плавлення порід без додаткового нагрівання – атоми отримують свободу руху, і тверда речовина перетворюється на рідину.

Б. Тиск і розчинність газів (Волатильність)

Це критичний момент для екологічної безпеки. Магма містить розчинені гази (H_2O , CO_2 , SO_2 , Cl_2). Їхня розчинність прямо залежить від тиску. На великій глибині (високий P) гази повністю розчинені в магмі, як вуглекислий газ у закритій пляшці газованої води. Під час підняття (низький P) тиск падає, розчинність газів зменшується, і вони починають виділятися у вигляді бульбашок. Цей процес дегазації різко змінює склад розплаву. Виділення пари води підвищує температуру кристалізації, змушуючи магму буквально «миттєво» застигати. Крім того, гази захоплюють із собою хлор,

фтор та сполуки сірки, створюючи агресивні флюїди, які пізніше сформують рудні жили або спричинять забруднення ґрунтових вод.

Комбінована дія температури та тиску веде до **магматичної диференціації**. Розплав проходить шлях трансформації:

1. **Ультраосновна магма:** гаряча, рідка, багата на Mg та Fe. Тут народжуються родовища платини та хрому.

2. **Середня магма:** зі зниженням T та P в осад випадають піроксени та середні плагіоклази. Склад зміщується в бік збільшення лугів.

3. **Кисла (гранітна) магма:** це фінальний етап. Залишковий розплав перенасичений кремнієм та рідкісними елементами (Li, Be, U, Th).

Гранітні масиви, що утворилися внаслідок глибокої диференціації, часто мають підвищений природний радіоактивний фон через накопичення урану та торію на фінальних стадіях кристалізації.

Всередині самої камери зміна P та T відбувається нерівномірно. Біля стінок камери температура нижча, що запускає кристалізацію раніше, ніж у центрі. Під дією гравітаційного осадження важкі кристали (наприклад, магнетит або олівін) тонуть, накопичуючись на дні камери. Під час конвекційного перемішування тепла магма піднімається, холодна опускається, що створює неоднорідність складу в межах одного тіла.

Це призводить до формування шаруватих інтрузій, де нижні горизонти можуть бути екологічно нейтральними, а верхні – збагаченими фтором, бором або важкими металами.

Отже, зміна тиску та температури – це механізм, який «сортуює» хімічні елементи по різних гірських породах. Зниження T змушує магму змінювати склад від металічного (базальтового) до силікатного (гранітного). Падіння P провокує дегазацію, перетворюючи магму на джерело хімічно активних флюїдів. Еволюція розплаву визначає, де в земній корі виникнуть зони природного накопичення небезпечних елементів, а де – родючі ґрунти на базальтових основах.

3.1.5. Металогенічна спеціалізація

Якщо уявити Земну кору як величезну мозаїку, то кожен її фрагмент (магматичний масив) має свій унікальний хімічний «паспорт». **Металогенічна спеціалізація** – це здатність певних магматичних комплексів накопичувати специфічні рудні чи рідкісні елементи у концентраціях, що значно перевищують середні значення (кларки). Для екологічного моніторингу це означає, що присутність, наприклад, ртуті або урану в підземних водах не завжди є результатом промислового забруднення. Часто це «голос» самої породи, зумовлений її походженням.

Спеціалізація магми не виникає випадково. Вона формується під впливом трьох основних чинників:

- **Склад вихідної речовини (Субстрат).** Якщо магма утворюється шляхом плавлення океанічної кори, вона успадкує «набір» мантійних елементів (Ni, Cr, Cu, Pt). Якщо ж плавиться давня континентальна кора, розплав буде збагачений «коровими» елементами (Sn, W, Li, Be, U).

- **Ступінь плавлення.** При низькому ступені плавлення породи в розплав переходять насамперед найбільш рухливі, «несумісні» елементи. При повному розплавленні склад магми стає більш усередненим.

- **Взаємодія з доквіллям (Асиміляція).** Піднімаючись крізь товщу кори, гаряча магма може розчиняти в собі навколишні породи (наприклад, вапняки або багаті на органіку сланці), радикально змінюючи свій металогенічний профіль.

У сучасній геохімії виділяють кілька ключових типів спеціалізації, кожен з яких формує специфічне екологічне середовище.

А. Базитова (Мантійна) спеціалізація. Характерна для базальтових магм, що піднімаються з великих глибин. Типові елементи: Ніколь (Ni), Кобальт (Co), Хром (Cr), Купрум (Cu), Платиноїди (PGE). Території, складені такими породами, часто мають природні геохімічні аномалії важких металів. Ґрунти на базальтах родючі, але можуть містити підвищені концентрації хрому, що впливає на склад рослинності.

Б. Гранітоїдна (Корова) спеціалізація. Властива розплавам, що формуються в межах материкової кори. Це найскладніший і найрізноманітніший тип. Типові елементи: Станум (Sn), Вольфрам (W), Молібден (Mo), Літій (Li), Берилій (Be). Саме з гранітоїдами пов'язані найбільші концентрації радіоактивних елементів (U, Th) та Флуору (F). Вивітрювання таких масивів може призводити до природного забруднення питної води фторидами.

В. Лужна спеціалізація. Це рідкісний, але дуже важливий тип магм, перенасичених лугами (Na, K). **Типові елементи:** Цирконій (Zr), Ніобій (Nb), Тантал (Ta), Фосфор (P), Рідкісноземельні елементи (REE). Лужні масиви часто є джерелом підвищеного фосфору та специфічних рідкісних металів у річкових системах.

Чому одна магма залишається просто «каменем», а інша створює родовище? Тут ключову роль відіграє **фракціонування**.

Під час кристалізації спеціалізація магми може бути «прихованою» (елементи розсіяні в мінералах) або «явною» (елементи концентруються у флюїді).

1. **Накопичувальна стадія**, коли елементи-супутники (наприклад, Аурум в мідних магмах) поступово концентруються у залишковій рідині.

2. **Флюїдна екстракція**, коли в магмі виділяється вода та гази, вони діють як розчинник, «вимиваючи» спеціалізовані метали з розплаву і переносячи їх у тріщини, де формуються жильні родовища.

Для екологічних досліджень розуміння спеціалізації регіону є критичним для: оцінки фоновому стану. Знаючи, що регіон спеціалізований на ртуті (наприклад, Донецький басейн), еколог не буде помилково трактувати природний фон як техногенну катастрофу, хоча й враховуватиме ризики для населення. Також набуває значимості прогнозування міграції токсикантів. Елементи-супутники в спеціалізованих магмах часто є токсичними, наприклад Арсен, Стибій, Кадмій. При руйнуванні гірських порід вони переходять у рухомі форми. Гранітна спеціалізація автоматично означає

підвищений ризик накопичення радону в підвальних приміщеннях будівель, зведених на таких масивах.

Отже, металогенічна спеціалізація – це «схильність» магми до накопичення певних металів залежно від її походження. Її причиною є неоднорідність складу Землі та особливості процесів плавлення. Маркерами є коефіцієнти концентрації елементів відносно кларку. Геологічне середовище диктує хімічний склад біосфери. Знання спеціалізації дозволяє відокремити природні аномалії від антропогенних.

Питання для самоперевірки

1. У чому полягає принципова різниця між сумісними та несумісними елементами під час магматичної диференціації?

2. Як саме вода впливає на в'язкість та мобільність кислотої (гранітної) магми?

3. Який геохімічний процес є основним механізмом формування магматичних сульфідних родовищ Ni-Cu-PGE?

4. Поясніть сутність «європейської аномалії». Про що свідчить її наявність у складі граніту для еколога?

5. Як падіння тиску (декомпресія) впливає на агрегатний стан гірських порід та процес дегазації магми?

6. Згідно з рядом Боуена, які мінерали кристалізуються першими і як це змінює хімічний склад залишкового розплаву?

7. У чому полягає концепція “mush-резервуарів” і як вона доповнює класичне розуміння кристалізаційної диференціації?

8. Які три основні чинники визначають металогенічну спеціалізацію магматичного масиву?

9. Чому території, складені гранітоїдами, можуть мати підвищений природний радіоактивний фон?

10. Яке практичне значення має знання металогенічної спеціалізації регіону для екологічного моніторингу?

Практичне заняття

ГЕОХІМІЯ МАГМАТИЧНОГО ПРОЦЕСУ

Мета: вивчення фізико-хімічних механізмів диференціації магми, впливу летких компонентів на мобільність розплаву та специфічних закономірностей розподілу рідкісних елементів для формування навичок прогнозування природних геохімічних аномалій та оцінки екологічного стану територій.

Питання для обговорення

1. Що таке магматична диференціація і до чого призводить цей процес?
2. Які основні фізико-хімічні механізми забезпечують перерозподіл речовини в магмі?
3. У чому полягає суть концепції “mush-резервуарів» на відміну від класичних моделей?
4. Які два ряди мінералів виділяють згідно з класичною схемою Боуена?
5. Як визначається коефіцієнт розподілу елемента і на які групи він поділяє елементи?
6. Яку роль відіграє вода як флюс у силікатному розплаві?
7. Як зміна тиску впливає на процес дегазації магми під час її підняття?
8. Які елементи є типовими маркерами мантіїної (базитової) спеціалізації?
9. Що називають «негативною європієвою аномалією» і про що вона свідчить?
10. Які три основні чинники формують металогенічну спеціалізацію магми?

Вправи

1. Користуючись даними про йонні радіуси та модель Бланді – Вуда, поясніть, чому Ніколь (Ni) є сумісним елементом для олівіну ($D > 1$), а Уран (U) – несумісним ($D < 1$) для більшості раних мінералів.

2. Спираючись на ряд Боуена, опишіть, як зміниться хімічний склад розплаву (вміст SiO_2 , MgO , CaO , K_2O), якщо з нього повністю вилучити кристали олівіну та анортиту.

3. Використовуючи таблицю 9.1, визначте, на якій стадії (ранній, середній чи пізній) відбувається максимальне накопичення рідкісних металів, таких як Олово (Sn) та Вольфрам (W). Поясніть зв'язок цього процесу з леткими компонентами.

4. Складіть логічну схему: «Зниження тиску в магматичній камері → Дегазація → Наслідки для навколишнього середовища». Вкажіть, які саме токсичні компоненти можуть мігрувати у ґрунтові води на фінальних етапах.

5. **Діагностика металогенічної спеціалізації.** Дано два зразки порід: один збагачений Хромом (Cr) та Ніколем (Ni), інший – Ураном (U), Торієм (Th) та Флуором (F). Визначте тип спеціалізації для кожного зразка (базитова чи гранітоїдна) та оцініть потенційні екологічні ризики для територій, де поширені такі породи.



ТЕМА 3.2. ГЕОХІМІЯ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ



Про що ви дізнаєтесь в цій темі:

- 3.2.1. Генезис гідротермальних розчинів та джерела речовини.
- 3.2.2. Транспортування елементів у гідротермальних флюїдах.
- 3.2.3. Геохімічні бар'єри: Механізми випадання мінералів.
- 3.2.4. Метасоматоз та хімічна взаємодія флюїду з породою.
- 3.2.5. Концентрування речовини: Критичні умови промислового рудоутворення.
- 3.2.6. Екологічні аспекти та сучасний погляд на гідротермальні системи.

Ключові поняття

<i>Гідротермальний процес</i>	<i>Hydrothermal process</i>
<i>Геохімічний бар'єр</i>	<i>Geochemical barrier</i>
<i>Метасоматоз</i>	<i>Metasomatism</i>
<i>Магматичний флюїд</i>	<i>Magmatic fluid</i>
<i>Фазове розділення</i>	<i>Phase separation</i>

Гідротермальні процеси представляють собою складну сукупність фізико-хімічних явищ, що відбуваються в земній корі за участю гарячих водних розчинів. Ці процеси є визначальними для глобального перерозподілу хімічних елементів, формування найбільших у світі родовищ кольорових, благородних і рідкісних металів, а також відіграють критичну роль у геотермальній енергетиці та екологічній стабільності регіонів з активним вулканізмом. Для майбутніх екологів розуміння геохімії гідротермальних систем є необхідним не лише з огляду видобутку ресурсів, але й для оцінки міграції токсичних компонентів, таких як Арсен, Меркурій та Плюмбум, у природних водах та ґрунтах. Дана лекція розкриває механізми народження флюїдів, способи їхнього «вантажоперевезення» металів, умови осадження речовини на

геохімічних бар'єрах та наслідки агресивної взаємодії розчинів із гірськими породами.

3.2.1. Генезис гідротермальних розчинів та джерела речовини

Походження гідротермальних розчинів – це питання про те, звідки береться вода, що стає розчинником, і яким чином вона насичується мінеральними компонентами. Сучасна геохімія розглядає гідротермальні системи як полігенні утворення, де можуть змішуватися води різного генезису: магматичні, метеорні, морські, метаморфогенні та седиментогенні. Кожне з цих джерел вносить свій внесок у хімічний склад флюїду та визначає потенційну металоносність системи.

Магматичні флюїди вважаються первинними для багатьох рудних систем, особливо для порфірових, скарнових та епітермальних родовищ, генетично пов'язаних із субвулканічними інтрузіями. Процес їхнього формування розпочинається з насичення летючими компонентами силікатного розплаву під час його підйому та кристалізації. Коли вміст води в магмі перевищує її межу розчинності при поточному тиску, відбувається відділення самостійної флюїдної фази – так зване флюїдне насичення. У міру подальшої кристалізації інтрузиву концентрація води та інших летких речовин (CO_2 , S, Cl, F, B, N) у залишковій фазі зростає. Коли внутрішній тиск пари перевищує міцність навколишніх порід, відбувається гідравлічний розрив, і магматичний флюїд спрямовується в тріщини, несучи з собою концентровані метали, які не увійшли до складу кристалічних решіток силікатних мінералів (таблиця 10.1).

Метеорні води відіграють критичну роль у формуванні величезних конвективних осередків навколо гарячих інтрузивних масивів. Поверхневі води проникають на глибину кількох кілометрів через зони дроблення та розломи, де нагріваються від тепла магматичного тіла. При нагріванні щільність води падає, що створює висхідну тягу. Такий цикл конвекції дозволяє метеорним водам взаємодіяти

з величезними об'ємами вмісних порід, вилуговуючи з них розсіяні метали. Хоча початково метеорна вода є прісною і бідною на реагенти, після контакту з глибинними «кислотними» еманаціями або тривалої взаємодії з польовими шпатами вона стає агресивним рудоносним розчином.

Морська вода є домінуючим розчинником у гідротермальних системах океанічного дна. Циркулюючи через тріщини в базальтах океанічної кори поблизу серединно-океанічних хребтів, вона нагрівається до 350–400°C і зазнає кардинальних хімічних трансформацій. Зокрема, відбувається майже повна втрата магнію та сульфатів, які осаджуються у вигляді мінералів (ангідриту та магнезійальних силікатів), а натомість розчин збагачується залізом, міддю, цинком та сіркою з базальтів. Результатом є вихід на морське дно «чорних курців» – високотемпературних струменів, що формують масивні поклади сульфідів.

Таблиця 3.2.1

Основні характеристики гідротермального флюїду

Тип гідротермального флюїду	Основне джерело води	Характерна мінералізація	Типові ізотопні мітки (δD , ‰)	Геологічне середовище
Магматичний	Охолоджувана магма	100–700 г/л (Cl, Na, K, S)	40–80	Острівні дуги, континентальні окраїни
Метеорний	Атмосферні опади	<10 г/л (вилуговування)	Залежить від широти	Епітермальні зони, периферія інтрузій
Морський	Світовий океан	~35 г/л (Cl, SO_4^{2-} , Mg)	Близько 0	Серединно-океанічні хребти
Метаморфічний	Дегідратація мінералів	10–50 г/л (CO_2 , CH_4 , H_2S)	–20 до –60	Орогенні пояси, зони стиснення
Похований (Connate)	Осадкові басейни	50–300 г/л (Br, Cl, Ca)	Варіює	Платформні чохла (типу MVT)

Джерело речовини у цих системах часто є подвійним. З одного боку, магма безпосередньо постачає метали (Cu, Mo, Au, W, Sn) та ліганди (Cl^- , S^{2-}). З іншого боку, термальні води можуть екстрагувати елементи з самих вмісних порід (так званий процес лечингу або вилуговування). Наприклад, у родовищах свинцю та цинку в осадових басейнах металоносність флюїдів забезпечується за рахунок розчинення мікродомішок металів із глин та пісковиків на шляху міграції розсолів.

3.2.2. Транспортування елементів у гідротермальних флюїдах

Одне з центральних питань геохімії гідротермального процесу – як розчини здатні утримувати величезні маси металів, якщо їхня чиста розчинність у воді навіть при високих температурах є нікчемною. Відповідь полягає в утворенні комплексних сполук.

Гідротермальний флюїд – це не просто гаряча вода, а складний електроліт. Найбільш значущими лігандами, що «пакують» метали для транспортування, є хлориди та бісульфіди. Хлоридне комплексоутворення домінує для більшості базових металів, таких як залізо, марганець, цинк, свинець та мідь. Наприклад, при високих температурах і тисках мідь існує переважно у формі стабільного дихлоридного комплексу. Зі зміною густини розчину, наприклад під час підйому або кипіння, ці заряджені комплекси можуть асоціювати з катіонами натрію, утворюючи нейтральні молекули, що дозволяє міді залишатися мобільною навіть у паровій фазі.

Золото та срібло, навпаки, виявляють більшу спорідненість до сірки. У відновлених, помірно кислих розчинах золото транспортується у формі бісульфідних комплексів, таких як $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. Стабільність цього комплексу настільки велика, що навіть невелика кількість розчиненої сірки дозволяє флюїду нести золото у промислових концентраціях.



Ця реакція ілюструє, що розчинність золота залежить від кислотності, окисно-відновного потенціалу та активності сірководню. Будь-яка дія, що знижує концентрацію сірководню, наприклад, осадження піриту або виділення газу під час кипіння – призводить до миттєвого руйнування комплексу та випадання самородного золота (табл. 3.2.2).

Окремої уваги заслуговує роль фазового стану флюїду. При температурах вище критичної точки води (374 °C для чистої води, але вище для сольових розчинів) флюїд переходить у надкритичний стан, де зникає межа між рідиною та паром. У таких умовах розчинність речовин стає надзвичайно чутливою до густини. Невелике розширення флюїду може призвести до масового осадження кварцу, що пояснює формування гігантських кварцових жил. Останні дослідження також підтверджують можливість транспортування металів у вигляді колоїдних суспензій або наночастинок сульфідних розплавів, які механічно переносяться потоком флюїду. Це дозволяє пояснити «бонанцові» накопичення металів, де їхня концентрація значно перевищує теоретичну межу розчинності.

Таблиця 3.2.2

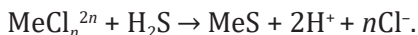
Характеристики осадження металів

Елемент	Основна форма транспорту (комплекс)	Сприятливі умови	Чинники осадження
Ферум	FeCl_2 , FeCl_4^{2-}	Кислий pH, висока солоність	Окиснення, підвищення pH
Купрум	CuCl_2^- , $\text{CuCl}(\text{HS})^-$	Висока температура	Охолодження, змішування
Цинк	ZnCl_4^{2-}	Висока концентрація Cl^-	Зниження температури
Аурум	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$, AuCl_2^-	Відновне середовище, H_2S	Дегазація H_2S , кипіння
Уран	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	Окисне середовище	Відновний бар'єр (органіка)

3.2.3. Геохімічні бар'єри: Механізми випадання мінералів

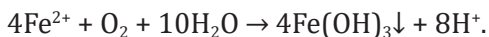
Геохімічний бар'єр – це зона різкої зміни фізико-хімічних умов міграції елементів, що зумовлює їхнє осадження із розчину. У гідротермальному процесі бар'єри відіграють вирішальну роль у формуванні рудних тіл. О. І. Перельман розробив класифікацію таких бар'єрів, яка залишається фундаментальною для розуміння генезису родовищ.

Кислотно-основні бар'єри (pH) відіграють ключову роль у осадженні сульфідів металів. Більшість гідротермальних флюїдів, особливо магматогенних, мають кислу реакцію через присутність HCl, HF, H₂SO₄. Коли такий флюїд потрапляє у вапняки або доломіти, відбувається реакція нейтралізації. Підвищення pH призводить до дестабілізації хлоридних комплексів базових металів:



Підвищення pH зсуває цю рівновагу вправо, змушуючи сульфід металів випадати в осад. Саме так формуються багаті поклади свинцю та цинку в карбонатних товщах.

Окисно-відновні бар'єри (Eh) є критичними для елементів, чия розчинність залежить від ступеня окиснення. Класичним прикладом є залізо та марганець. У відновленому середовищі вони мігрують у формі двовалентних йонів Fe²⁺ та Mn²⁺. При зустрічі з кисневмісними підземними водами або при виході на денну поверхню вони швидко окиснюються:



Це призводить до формування залізистих вохр у місцях виходу сучасних терм та утворення залізорудних капелюхів над сульфідними покладами. Навпаки, для урану або міді «відновний бар'єр» є місцем концентрування. Окисні пластові води, що несуть розчинний U⁶⁺, при зустрічі з лінзами органіки або графітовими сланцями відновлюють уран до U⁴⁺, який осаджується у вигляді UO₂.

Термічні та баричні бар'єри пов'язані з падінням температури та тиску під час руху розчину до поверхні. Температурний

градієнт є найбільш універсальним чинником; для більшості рудних мінералів розчинність експоненціально падає з охолодженням розчину. Однак у глибоких горизонтах тиск може діяти у зворотний бік: зниження тиску іноді підвищує розчинність металів, що дозволяє їм «проскакувати» гарячі зони без осадження і накопичуватися лише у верхніх частинах кори.

Сорбційні бар'єри виникають там, де розчини контактують із породами, багатими на глинисті мінерали або оксиди заліза, які мають величезну поверхневу енергію і здатні поглинати (сорбувати) іони металів із розчину. Це особливо важливо для розсіяних елементів та благородних металів, які можуть концентруватися в «невидимій» формі всередині кристалічних решіток мінералів-сорбентів.

3.2.4. Метасоматоз та хімічна взаємодія флюїду з породою

Метасоматоз – це процес заміщення мінералів гірської породи новими мінералами під впливом гідротермального розчину, що відбувається при збереженні породою твердого стану. На відміну від звичайної кристалізації в порожнечях (жил), метасоматоз передбачає активну хімічну взаємодію між агресивним флюїдом та «гостинною» породою.

Так, існує теорія метасоматичної зональності, згідно з якою навколо рудопідвідного каналу формується послідовність зон, що відрізняються ступенем зміни породи (табл. 3.2.3). Флюїд, просочуючись крізь породу, поступово втрачає свою агресивність, оскільки він витрачає свої реакційноздатні компоненти на перетворення первинних мінералів. Це призводить до виникнення чітких зон, де одні мінерали стійкі, а інші – ні.

Метасоматоз має вирішальне значення для екологів, оскільки він демонструє, як порода може слугувати природним фільтром або буфером. Наприклад, при взаємодії кислих шахтних вод із вапняками відбувається нейтралізація кислоти і осадження важких металів у формі карбонатів та гідроксидів безпосередньо в тілі породи. У природних умовах цей процес створює ореоли змінених порід навколо родовищ,

які є набагато більшими за самі рудні тіла. Ці ореоли слугують пошуковими ознаками для геологів, але також є зонами потенційного довготривалого вивільнення елементів у підземні води при зміні умов.

Таблиця 3.2.3

Характеристика основних зон метасомальної зональності

Тип зміни порід	Ключові мінерали	Хімічна сутність процесу	Рудна асоціація
Калієва (Potassic)	К-польовий шпат, біотит	Привнос K, фіксація Al, Si	Cu-Mo порфіри
Філізитова (Phyllic)	Кварц, серицит	Кислотний гідроліз польових шпатів	Au, Cu-Mo
Аргілітова (Argillic)	Каолініт, іліт, дікіт	Глибоке вилугування основ (Ca, Na, K)	Epithermal Au-Ag
Пропілітова (Propylitic)	Хлорит, епідот, кальцит	Гідратация, привнос CO ₂	Периферія багатьох систем
Скарнування (Skarn)	Гранат, піроксен, воластоніт	Взаємодія флюїду з карбонатами	Cu, W, Sn, Fe

Специфічним видом метасоматозу є альбітизація, широко розповсюджена в межах Українського щита. Під дією високо-температурних натрієвих розчинів гранітоїди перетворюються на альбітити. У ході цього процесу з решіток породоутворюючих мінералів вивільняються рідкісні елементи та уран, які потім концентруються у центральних зонах метасоматичних тіл, утворюючи промислові поклади.

3.2.5. Концентрування речовини: критичні умови промислового рудоутворення

Для формування родовища недостатньо просто мати металоносний флюїд; необхідно, щоб величезна маса металу, розсіяна у великому об'ємі розчину або породи, була сфокусована у невеликому об'ємі. Основними механізмами такого

екстремального концентрування є кипіння (фазове розділення) та змішування флюїдів.

Кипіння (або дегазація) відбувається за стрімкого зниження тиску під час висхідного руху розчину. При цьому флюїд розділяється на рідку фазу (солоний розсіл) та парову фазу, збагачену летючими компонентами (CO_2 , H_2S , SO_2). Оскільки багато металів (зокрема золото) транспортуються у формі комплексів із цими летючими сполуками, втрата останніх миттєво спричиняє пересичення розчину. В епітермальних золотих родовищах існує поняття «горизонту кипіння» – вузької вертикальної зони, де осаджується основна маса золота.

Змішування флюїдів є ще одним потужним тригером. Це може бути змішування гарячих магматичних флюїдів із холодними метеорними водами або солоних басейнових розсолів із пластовими водами іншого складу. Змішування викликає каскад реакцій:

- Різке охолодження, що знижує розчинність.
- Зміна pH та Eh.
- Розведення лігандів, що руйнує комплекси.

У системах «чорних курців» на дні океану змішування 350-градусного флюїду з 2-градусною придонною водою призводить до вибухового осадження сульфідів, що формують рудні труби за лічені роки. Моделювання показує, що такі процеси часто мають самоорганізований характер: випадання мінералів змінює проникність порід, що переспрямовує потоки флюїду і призводить до ще більшого концентрування речовини в одній точці – так званий ефект фокусування потоку (табл. 3.2.5).

3.2.6. Екологічні аспекти та сучасний погляд на гідротермальні системи

З екологічної точки зору, гідротермальні системи є природними джерелами забруднення навколишнього середовища токсичними елементами. Активні термальні джерела виносять на поверхню значні кількості миш'яку, ртуті, сурми та селену. Наприклад, у багатьох вулканічних регіонах концентрація миш'яку в підземних водах природним чином

перевищує норми ВООЗ у десятки разів, що створює ризики для здоров'я населення.

Таблиця 3.2.5

Вплив різних чинників на рудоутворення

Параметр	Критичне значення для рудоутворення	Приклад впливу
Температурний градієнт	> 100°C на 100 м	Масове випадання кварцу та сульфідів
Фазове розділення	Перетин кривої кипіння	Формування «бонанцових» золотих руд
Хімічна контрастність	Флюїд (pH = 2) Порода (pH = 8)	Скарноутворення, осадження Zn-Pb
Гідродинамічний бар'єр	Зона розлому (висока проникність)	Локалізація рудних жил та брекчій

Окрім того, гідротермальні флюїди відіграють ключову роль у вулканічній безпеці. Циркуляція гарячих кислих розчинів призводить до інтенсивного аргілітового перетворення порід вулканічної споруди. Тверді базальти перетворюються на м'яку глину, що робить вулкан нестабільним і може спричинити катастрофічні зсуви та селеві потоки (лахари) навіть без безпосереднього виверження магми.

Вивчення геохімії цих систем також є фундаментом для розвитку геотермальної енергетики. Розуміння того, як змінюється розчинність мінералів при видобутку гарячої води, дозволяє уникати забивання свердловин сольовими відкладеннями та мінімізувати корозію обладнання. Сучасні дослідження також фокусуються на унікальних екосистемах гідротермальних джерел, де життя існує за рахунок хемосинтезу – використання енергії хімічних реакцій окиснення сірки та метану, що дає ключі до розуміння виникнення життя на Землі та пошуку його на інших планетах.

Геохімія гідротермального процесу демонструє Землю як величезний хімічний реактор, де під впливом тепла та тиску відбувається безперервний рух речовини. Від народження розчину в надрах магматичної камери до формування

блискучих кристалів золота в тріщині земної кори – кожен крок підпорядкований суворим законам термодинаміки. Розуміння цих законів дозволяє людині не лише ефективно шукати корисні копалини, але й гармонійно співіснувати з активними геологічними силами нашої планети.

Питання для самоперевірки

1. Які основні типи вод беруть участь у формуванні гідротермальних систем і чим метеорні води відрізняються від магматичних за своїм початковим складом?

2. Поясніть роль хлоридних та бісульфідних комплексів у перенесенні металів. Як зміна солоності розчину впливає на його здатність утримувати метали?

3. Як різке підвищення рН (наприклад, при контакті з вапняками) призводить до масового осадження сульфідів металів?

4. Як зміна Eh (окисно-відновного потенціалу) впливає на міграцію заліза, марганцю та урану в підземних водах?

5. Чому процес кипіння флюїду вважається одним із найпотужніших механізмів концентрування золота в епітермальних родовищах?

6. У чому полягає головна відмінність метасоматичного заміщення від звичайного осадження мінералів у відкритих тріщинах (жилах)?

7. Опишіть принцип формування метасоматичних зон навколо рудопідвідних каналів. Яке практичне значення мають ці ореоли для геологів та екологів?

8. Які специфічні умови (температурний градієнт, змішування розчинів) є критичними для того, щоб розсіяні метали утворили промислове родовище?

9. Які токсичні елементи найчастіше транспортуються гідротермальними флюїдами та які загрози вони створюють для поверхневих водотоків у вулканічних регіонах?

10. Як взаємозв'язок між тиском та температурою впливає на розчинність металів під час підйому флюїду до поверхні?

Практичне заняття

ГЕОХІМІЯ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

Мета: набуття практичних навичок аналізу процесів міграції, концентрування та осадження хімічних елементів у гідротермальних системах, а також оцінка їхнього впливу на екологічний стан геологічного середовища та поверхневих екосистем.

Питання для обговорення

1. На основі сучасних даних проаналізуйте, чи є магматичний флюїд «головним архітектором» рудних тіл, чи він лише забезпечує тепло для конвекції метеорних вод, які вилуговують метали з навколишніх порід?

2. Чому при підйомі флюїду падіння температури зменшує розчинність металів, а падіння тиску – навпаки, може її збільшувати? Який із факторів зазвичай переважає в реальних системах?

3. Чому нейтральні комплекси (наприклад, $\text{NaCuCl}_2(\text{aq})$) стають критично важливими для перенесення Купруму саме за умов низької густини флюїду (пара/газ), порівняно з зарядженими іонами в розсолах.

4. Чому вапняки та доломіти вважаються найбільш «сприятливими» (susceptible) породами для осадження металів? Які екологічні наслідки має висока реакційна здатність карбонатів при контакті з кислими розчинами?

5. Як процес кипіння призводить до фракціонування елементів (розподілу на летючі та іонні форми) і чому це створює хімічно різні типи джерел навіть у межах одного вулканічного центру?

6. Обговоріть, як інтенсивне аргілітове перетворення (заміщення мінералів глинами) впливає на механічну стабільність вулканічних споруд та виникнення катастрофічних селевих потоків (лахарів).

7. Чому змішування екстремально гарячого флюїду з холодною морською водою спричиняє миттєве випадання сульфідів? Яку роль відіграє цей процес у регулюванні хімічного складу Світового океану?

8. Як органічні сполуки в осадових породах можуть виступати в ролі відновного бар'єра для урану або золота і як гідротермальні умови прискорюють утворення вуглеводнів?

9. Обговоріть концепцію «гідрологічного фронту». Як випадання мінералів у порах породи змінює її проникність і як цей зворотний зв'язок допомагає фокусувати розсіянні елементи в промислові поклади?

10. Як знання про гідротермальні бар'єри та комплексоутворення можна використати для нейтралізації токсичних стоків гірничих підприємств або для запобігання корозії на геотермальних електростанціях?

Вправа 1. Аналіз геохімічних бар'єрів (за О. І. Перельманом).

Завдання: Дано склад кислювального гідротермального розчину ($\text{pH} = 3$, $\text{Eh} > 0$), що містить йони Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} та U^{6+} . Опишіть послідовність осадження цих елементів та назвіть типи бар'єрів, якщо розчин на своєму шляху:

1. Потрапляє у пласт вапняків CaCO_3 .
2. Зустрічає зону, збагачену органічною речовиною (вугільні сланці).
3. Виходить у кисневмісні поверхневі води.

Вправа 2. Моделювання руйнування рудоносних комплексів.

Завдання: Використовуючи рівняння реакції для бісульфідного комплексу Ауруму:



Визначте, як зміститься рівновага (осадження чи розчинення золота) у наступних випадках:

- **Випадок А:** Інтенсивне кипіння розчину, що призводить до видалення газу H_2S у парову фазу.
- **Випадок Б:** Змішування з кислими метеорними водами (зниження pH).
- **Випадок В:** Взаємодія з породою, багатію на Ферум, що призводить до осадження піриту (FeS_2) і споживання сульфу з розчину.

Вправа 3. Інтерпретація метасоматичної зональності.

Завдання: На основі польових даних виділено три зони змінених порід навколо кварцової жили:

- **Зона 1 (внутрішня):** Кварц + серицит + пірит.
- **Зона 2 (проміжна):** Іліт + каолінит + кварц.
- **Зона 3 (зовнішня):** Хлорит + епідот + кальцит.

Визначте типи метасоматичних перетворень (аргілізація, пропілітізація, філізитизація). Оцініть, у якій зоні флюїд був найбільш агресивним (кислим) і де відбулася повна нейтралізація його кислотності.

Вправа 4. Розрахунок фазового розділення та фракціонування

Завдання: Гідротермальний флюїд із температурою 380 °C піднімається по розлому і перетинає криву кипіння на глибині 1,5 км. Знаючи, що йонні сполуки (Cl^- , Na^+ , Cu^{2+}) залишаються в рідкій фазі, а летючі компоненти (H_2S , CO_2) переходять у пару :

1. Спрогнозуйте, де (вище чи нижче горизонту кипіння) сформується мідне заціпеніння (купрум сульфід), а де – зони кислотного вилуговування через конденсацію пари з H_2S у верхніх горизонтах.

2. Поясніть, чому над зоною кипіння часто спостерігаються ореоли «невидимого» золота.

Вправа 5. Екологічний моніторинг гідротермального розвантаження

Завдання: У районі діючого вулкана джерело термальних вод розвантажується у річку. Хімічний аналіз показав: $\text{As} = 500$ мкг/л (норма – 10), $\text{Hg} = 5$ мкг/л, $\text{pH} = 3,5$.

1. Запропонуйте метод створення штучного геохімічного бар'єра для очищення річкової води (наприклад, використання вапнякового фільтру або сорбційного бар'єра з оксидів феруму).

2. Обґрунтуйте, які зміни хімічного стану Арсену (As) відбудуться при нейтралізації кислотності води до $\text{pH} = 7$.



ТЕМА 3.3. ГЕОХІМІЯ АТМОСФЕРИ І ГІДРОСФЕРИ



Про що ви дізнаєтесь в цій темі:

- 3.3.1. Еволюція атмосфери.
- 3.3.2. Глобальні геохімічні механізми, які підтримують стабільність газового складу повітряної оболонки Землі в сучасну епоху. Взаємодія океан-атмосфера.
- 3.3.3. Цикл масообміну речовиною (зокрема Карбоном) між світовим океаном та нижніми шарами атмосфери.
- 3.3.4. Хімізм гідросфери.
- 3.3.5. Природні фактори, які є визначальними для формування сольового складу та розподілу мікроелементів у морських і прісних водах.
- 3.3.6. Техногенний вплив.
- 3.3.7. Вплив циклів Оксигену, Нітрогену та Карбону на підтримку життя та регуляцію глобального клімату Землі.

Ключові поняття

<i>Киснева катастрофа</i>	<i>Great Oxidation Event (GOE)</i>
<i>Карбонатний буфер</i>	<i>Carbonate buffer system</i>
<i>Закон Дітмара</i>	<i>Dittmar's principle</i>
<i>Закиснення океану</i>	<i>Ocean acidification</i>
<i>Співвідношення Редфілда</i>	<i>Redfield ratio</i>
<i>Біогеохімічний цикл</i>	<i>Biogeochemical cycle</i>
<i>Біогеохімічна помпа океану</i>	<i>Ocean biogeochemical pump</i>

3.3.1. Еволюція атмосфери

Сучасна газова оболонка Землі є результатом тривалого розвитку, який тривав понад чотири з половиною мільярди років. Еволюційний шлях атмосфери відображає фундаментальні зміни у планетарній речовині, де хімічні та біологічні чинники взаємодіяли з геологічними процесами. Геохімічна

наука розділяє історію формування повітряної оболонки на три основні етапи: первинний (протоатмосфера), вторинний (відновний) та третинний (сучасний кисневий).

Первинна атмосфера виникла під час акреції планети безпосередньо з протопланетної туманності. Вона складалася переважно з легких газів – водню (H_2) та гелію (He), з незначними домішками метану (CH_4) та амоніаку (NH_3). Через низьку гравітацію молодої Землі та інтенсивне сонячне випромінювання ці гази швидко дисипували у космічний простір.

Наступний етап ознаменувався формуванням вторинної атмосфери, яка виникла внаслідок масштабної дегазації надр планети під впливом тектонічної активності та вулканізму. Основними компонентами вулканічних газів були водяна пара (H_2O), карбон(IV) оксид (CO_2), карбон(II) оксид (CO), азот (N_2), а також кислі гази, такі як сірководень (H_2S) та хлорид водню (HCl). Поступове охолодження планети призвело до конденсації водяної пари, що дало початок первинній гідросфері та кардинально змінило геохімічну міграцію багатьох сполук. Величезні об'єми діоксиду карбону почали розчинятися у водному середовищі, де вони взаємодіяли з катіонами металів, вилученими під час хімічного вивітрювання літосфери, й утворювали перші карбонатні відклади (табл. 3.3.1).

Третинна атмосфера почала формуватися з появою перших фотосинтезуючих організмів. Визначальною подією в історії планети стала Киснева катастрофа (Great Oxidation Event), що відбулася приблизно 2,4–2,0 мільярди років тому. Нагромадження біогенного кисню (O_2), який продукували ціанобактерії, призвело до окиснення розчинених у воді сполук двовалентного заліза (Fe^{2+}) та сульфідів, після чого вільний кисень почав виділятися в атмосферу. Це зумовило перехід планети від відновного режиму до окисного. Наслідком цього стало інтенсивне хімічне вилуговування алюмосилікатів, окиснення сульфідів і сірки на материках, поява сульфатних та нітратних іонів у воді, а також утворення відкладів гіпсу в мілководних басейнах, що висихали. Нарешті, накопичення кисню дозволило сформувати озоновий шар (O_3), який

надійно захистив живі організми від руйнівного сонячного ультрафіолету.

Таблиця 3.3.1

Характеристика атмосфери різних часів.

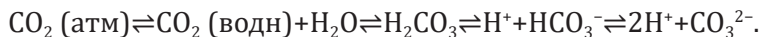
Ера / Період еволюції	Гази в атмо-сфері	Характерні геохімічні умови	Головні осадові та мінеральні індикатори
Архейський еон (>2,5 млрд років)	CO ₂ , N ₂ , H ₂ O, CH ₄	Відновне середовище, відсутність вільного кисню	Неокиснені уранініти, пірити у конгломератах
Ранній протерозой (2,4–2,0 млрд років)	N ₂ , CO ₂ , O ₂ (поява вільного кисню)	Перехідні умови, Киснева катастрофа	Поява смугастих залізистих кварцитів (джеспілітів)
Середній протерозой (2,0–1,0 млрд років)	N ₂ , O ₂ , CO ₂	Окисне середовище на суходолі та в поверхневих водах	Червоноколірні відклади, перші осади гіпсу та ангідриту
Фанерозойський еон (0,54 млрд років – дотепер)	N ₂ , O ₂ , Ar, CO ₂	Стабільне високоокисне середовище	Карбонатні товщі, вугільні пласти, евапорити

3.3.2. Глобальні геохімічні механізми, які підтримують стабільність газового складу повітряної оболонки Землі в сучасну епоху. Взаємодія океан-атмосфера

Сучасна атмосфера Землі виконує роль планетарного щита: вона створює атмосферний тиск, поглинає метеороїди та ультрафіолетове випромінювання, згладжує температурні контрасти між днем і ніччю та утримує тепло завдяки природному парниковому ефекту. Стабільність цього динамічного стану забезпечується складною мережею взаємодій між атмосферою, океаном та сушею.

Головним фізико-хімічним буфером, що стабілізує газовий склад атмосфери, є Світовий океан. Взаємодія між цими двома геосферами регулюється процесами тепло- та масообміну. Водяна пара, яка постійно надходить в атмосферу внаслідок випаровування з поверхні водойм, вологих ґрунтів та транспірації рослин під впливом сонячного нагріву, є основним природним парниковим газом. Вона затримує до 60 % теплового випромінювання, що піднімається від земної поверхні. Водночас зважені тверді частинки та мікроскопічні кристали солей, які потрапляють у повітря як аерозолі з океану або пил із суходолу, частково екранують сонячну енергію, сприяють швидкій конденсації водяної пари й утворенню хмар.

Стабільність вмісту діоксиду карбону в атмосфері підтримується через розчинення газу у воді, де він вступає в хімічні реакції з утворенням вугільної кислоти та її дисоційованих форм:



Ця рівноважна карбонатна система миттєво реагує на будь-які зміни парціального тиску CO_2 в атмосфері. Якщо концентрація газу в повітрі зростає, океан поглинає його надлишок; якщо ж падає – вода вивільняє накопичений газ.

У довгих геологічних масштабах часу стабільність атмосфери підтримується за рахунок взаємодії літосфери з іншими геосферами. Вулканічна діяльність постачає в атмосферу свіжі порції вуглекислого та інших газів. На противагу цьому процеси хімічного вивітрювання та розчинення поверхневими водами вапняків, гіпсів і силікатних порід зв'язують надлишковий вуглекислий газ, переводячи його у розчинні бікарбонати, які згодом виносяться річками в океан і депонуються у вигляді осадів.

3.3.3. Цикл масообміну речовиною (зокрема Карбоном) між світовим океаном та нижніми шарами атмосфери

Масообмін між нижніми шарами атмосфери та Світовим океаном є наріжним каменем глобального циклу Карбону. Цей колообіг забезпечує безперервний рух речовини між біосферою, гідросферою, літосферою та атмосферою. За швидкістю перебігу процесів та тривалістю депонування елемента весь цикл Карбону поділяють на два взаємопов'язані субцикли.

Біологічний (швидкий) вуглецевий цикл триває від кількох років до століть. Його основою є процеси фотосинтезу, під час яких фітопланктон у поверхневих освітлених шарах океану поглинає розчинений діоксид карбону і перетворює його на органічну речовину. Зворотний процес відбувається через дихання морських організмів та окиснення відмерлих решток мікроорганізмами, що повертає неорганічний вуглець у воду та атмосферу. В анаеробних умовах глибоководних осадових або застійних зон розкладання органіки супроводжується продукуванням метану (CH_4), який також може потрапляти у воду та атмосферу.

Геологічний (повільний) вуглецевий цикл триває мільйони років (табл. 3.3.2). Вуглець вилучається з активного колообігу шляхом відкладення карбонатів кальцію та поховання органічної речовини в глибоких океанічних осадах. Вивітрювання гірських порід на суходолі вививає карбонати, які з річковим стоком знову потрапляють в океан, замикаючи цей глобальний рух речовини.

Перенесення Карбону в глибини океану здійснюється за допомогою двох основних систем, які називають «океанічними помпами»:

- **Фізико-хімічна (розчинна) помпа**, яка ґрунтується на різниці температур. Холодна вода полярних широт розчиняє значно більше CO_2 , ніж тепла. Занурюючись у зонах субдукції та полярного даунвелінгу, ці холодні й густі води забирають розчинений газ із поверхні та консервують його на океанічному дні на сотні років. Повернення Карбону в атмосферу відбувається у зонах апвелінгу, де глибинні води піднімаються й прогріваються біля екватора.

Таблиця 3.3.2

Біологічний цикл Карбону

Характеристика	Біологічний (швидкий) цикл Карбону	Геологічний (повільний) цикл Карбону
Основні резервуари	Атмосфера, біомаса океану та суходолу, гумус	Гірські породи (вапняки, доломіти), викопне паливо, мантія
Часовий масштаб	Дні, місяці, роки, десятиліття	Сотні тисяч та мільйони років
Провідні процеси	Фотосинтез, дихання біоти, деструкція органіки	Вивітрювання мінералів, седиментація, тектоніка плит, вулканізм
Геохімічна роль	Швидке постачання енергії та регулювання добового / сезонного складу повітря	Довготривала стабілізація клімату планети, накопичення паливних ресурсів

• **Біологічна помпа**, яка охоплює вилучення Карбону фітопланктоном під час фотосинтезу та побудову скелетних часток (CaCO_3) коколітофоридами чи форамініферами. Відмираючи, ці організми формують потік «морського снігу», що осідає на дно. Цей процес забезпечує постійний відтік Карбону з поверхневих шарів у глибоководні осади літосфери.

3.3.4. Хімізм гідросфери

Гідросфера – це цілісна і динамічна система водних ресурсів планети. Хімічний склад природних вод є результатом постійної взаємодії з атмосферою (звідки надходять гази й пил) та літосферою (яка постачає розчинені солі) під безпосереднім контролем сонячної енергії та біотичних процесів. Головною геохімічною особливістю гідросфери є чіткий поділ на солоні води Світового океану та прісні води континентів.

Морська вода є високомінералізованим розчином із середньою солоністю близько 35 г/л. Хімічний склад океану

дивовижно постійний: незважаючи на коливання солоності в різних географічних широтах, співвідношення між головними іонами залишається незмінним (закон Дітмара). Це свідчить про високу інтенсивність глобального перемішування водних мас.

Прісні води (річки, прісні озера, більшість підземних вод) мають низьку мінералізацію (менше 1 г/л). Хімізм континентальних вод формується внаслідок руйнування та розчинення гірських порід (крейди, вапняків, гіпсу, силікатів). На відміну від океану, склад прісних вод дуже мінливий і залежить від ландшафтних умов території (табл. 3.3.3).

Таблиця 3.3.3

Хімізм атмосфери

Основні йони	Середній вміст в океані (мг/л)	Середній вміст у річкових водах (мг/л)	Головне геохімічне джерело та поведінка
Хлорид-йон (Cl^-)	19 350	7,8	Вулканічні ексталяції, морські аерозолі; слабо сорбується
Натрій (Na^+)	10 760	6,3	Вивітрювання плагіоклазів, розчинення соленосних товщ
Сульфат-йон (SO_4^{2-})	2710	11,2	Окиснення сульфідів, розчинення покладів гіпсу
Магній (Mg^{2+})	1290	4,1	Руйнування ультраосновних порід, доломітів та магнезитів
Кальцій (Ca^{2+})	412	15,0	Розчинення вапняків та кальциту; основний катіон річок
Гідрокарбонат-йон (HCO_3^-)	142	58,4	Взаємодія води з атмосферним CO_2 та карбонатними породами

Фізико-хімічні властивості водних систем визначаються двома фундаментальними показниками:

1. **Водневий показник (pH).** Морська вода має стійку слаболужну реакцію ($\text{pH} = 7,9\text{--}8,2$) завдяки потужності карбонатної буферної системи. Прісні води континентів демонструють значні коливання – від кислих болотних вод ($\text{pH} < 5$) до лужних озерних систем аридних регіонів ($\text{pH} > 9$).

2. **Окисно-відновний потенціал (Eh).** Визначає форми міграції хімічних елементів із змінною валентністю. У добре аерованих поверхневих водах панує окисне середовище ($Eh > +400$ мВ), де залізо та марганець існують у вигляді нерозчинних гідроксидів ($\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$). В анаеробних умовах донних осадів або застійних басейнів формується відновне середовище ($Eh < 0$ мВ), де мігрують розчинні форми металів ($\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) та накопичується сірководень.

3.3.5. Природні чинники, які є визначальними для формування сольового складу та розподілу мікроелементів у морських і прісних водах

Формування хімічного профілю водних об'єктів підпорядковане дії кількох глобальних факторів, які можна звести до трьох головних природних процесів (відповідно до класифікації Гіббса):

- **Панування атмосферних опадів.** Властиве для регіонів із надмірним зволоженням та низькою інтенсивністю вивітрювання порід. Води таких екосистем характеризуються ультрапрісним складом, а їхній сольовий профіль повторює склад дощової води, де переважають іони Na^+ та Cl^- , принесені вітрами з океанів.

- **Панування процесів вивітрювання.** Це провідний механізм для більшості річкових систем планети. Вода розчиняє мінерали гірських порід (крейду, вапняки, гіпс, силікатні мінерали). У результаті річковий стік збагачується іонами кальцію та гідрокарбонату.

- **Панування процесів випаровування та кристалізації.** Спостерігається в посушливих (аридних) кліматичних зонах. Інтенсивне випаровування води призводить

до прогресуючого концентрування солей. При досягненні ліміту розчинності починається послідовне випадання в осад карбонатів кальцію (CaCO_3), сульфатів (гіпсу, ангідриту) і, нарешті, легкорозчинних хлоридів, що радикально змінює хімічний клас води.

Розподіл мікроелементів у гідросфері регулюється процесами сорбції, біологічного поглинання та бар'єрними ефектами. За характером своєї міграції мікроелементи поділяються на три основні групи:

1. **Консервативні мікроелементи** (наприклад, U, Li, Rb): Практично не вилучаються біотою та не адсорбуються на мінеральних суспензіях, тому їхній розподіл в океані чітко пропорційний солоності води.

2. **Біогенні мікроелементи** (наприклад, Fe, Zn, Cu, Cd): Використовуються живими організмами як мікронутриєнти. Їхня концентрація різко знижується у поверхневих освітлених водах, де активний фітопланктон, та зростає на глибині, де відбувається деструкція органіки. Цей біологічний контроль узгоджується зі співвідношенням Редфілда, яке встановлює взаємозв'язок між біопродуктивністю, енергетичним потенціалом водних екосистем та накопиченням біомаси. Наприклад, зміни солоності та хімічного складу середовища безпосередньо впливають на ріст макрофітів і продуктивність вищих ланок харчового ланцюга.

3. **Елементи-гідролізати** (наприклад, Al, Pb, Th): Мають високу схильність до адсорбції на зважених частинках глини та органічного детриту. Вони швидко вилучаються з товщі води під час седиментації.

Особливим геохімічним вузлом є гирлові ділянки річок (естуарії, дельти), які називають маргінальними фільтрами. При змішуванні прісної води, багатой на органічні колоїди та залізо, з лужною солоною водою океану відбувається масова коагуляція. Це призводить до осадження до 90 % розчиненого заліза, марганцю та багатьох важких металів на геохімічному бар'єрі, захищаючи відкритий океан від надмірного надходження мікроелементів.

Закон Дітмара (принцип Марсе – Дітмара) стверджує, що процентне співвідношення основних розчинених солей

у водах Світового океану залишається практично незмінним, попри те, що загальна солоність води може змінюватися в різних регіонах (рис. 3.3.1).

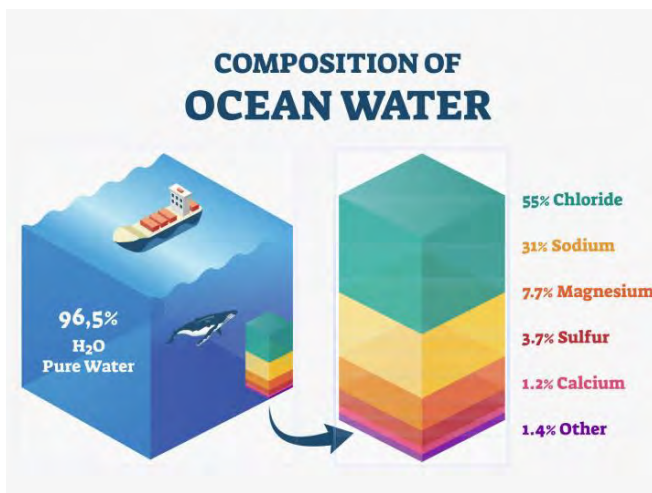


Рис. 3.3.1. Закон Дітмара (принцип Марсе – Дітмара)

Співвідношення Редфілда – це фундаментальне співвідношення атомів Карбону, Нітрогену та Фосфору в органічній речовині морського фітопланктону та у розчиненому вигляді в глибинних водах океану. Це поняття було вперше запропоновано американським океанографом Альфредом Редфілдом у 1934 році.

У молярному вираженні співвідношення хімічних елементів у морському фітопланктоні становить: $C:N:P = 106:16:1$. Це означає, що на кожну молекулу Фосфору (P) у середньому припадає 16 атомів Нітрогену (N) та 106 атомів Карбону (C).

Співвідношення Редфілда показує, як океан поглинає Карбон із атмосфери. Фітопланктон споживає Карбон, Нітроген і Фосфор у цих пропорціях для побудови своїх клітин. Коли ці організми відмирають і опускаються на дно, вони виносять Карбон із поверхні океану в глибинні шари. У багатьох частинах океану продуктивність екосистеми

обмежена доступністю Нітрогену або Фосфору. Якщо екологічне співвідношення цих елементів у воді відхиляється від норми Редфілда, це може призвести до зміни видового складу фітопланктону або «цвітіння» води.

Співвідношення Редфілда – «золотий стандарт» для біогеохімії океану. Використовуючи це співвідношення, вчені можуть оцінювати запаси поживних речовин та передбачати продуктивність океанічних екосистем. Хоча співвідношення $106 : 16 : 1$ є глобальним середнім показником, варто враховувати наступне: за реальних умов це співвідношення може змінюватися залежно від доступності нутрієнтів, температури води та фізіологічного стану планктону; якщо закон Дітмара описує сталість неорганічних солей, то співвідношення Редфілда описує динаміку органічного життя в океані. Разом ці дві концепції дають повну картину хімічної та біологічної рівноваги Світового океану.

Біогеохімічна помпа океану (часто її називають **біологічною помпою**) – це процес перенесення Карбону з поверхневих шарів океану в глибоководні шари та на океанічне дно за допомогою біологічних процесів. Саме цей механізм дозволяє океану поглинати значні обсяги вуглекислого газу з атмосфери, відіграючи ключову роль у регулюванні клімату Землі.

Процес можна розділити на кілька послідовних етапів:

1. **Фотосинтез.** У верхніх, освітлених сонцем шарах океану (фотична зона) фітопланктон засвоює розчинений вуглець (CO_2) та поживні речовини, перетворюючи їх на органічну речовину.

2. **Споживання.** Фітопланктон споживається зоопланктоном та іншими дрібними організмами, які далі передають вуглець по харчовому ланцюгу.

3. **Седиментація.** Відмерлі рештки організмів, фекальні пелети та інші частинки органічного детриту («морський сніг») під дією сили тяжіння опускаються в глибокі шари океану.

4. **Секвестрація (захоронення).** Частина цього вуглецю досягає морського дна і накопичується в донних відкладах, де може зберігатися протягом геологічних періодів.

Співвідношення Редфілда (106 : 16 : 1) є «молекулярним шаблоном» помпи. Він визначає, скільки саме Карбону переноситься в глибини разом з азотом і фосфором, що поглинаються планктоном. Без сталості цього співвідношення в біомасі функціонування помпи було б непередбачуваним.

Хоча закон Дітмара стосується неорганічних іонів, він забезпечує стабільне середовище (хімічний фон), у якому біологічна помпа працює ефективно. Глобальне перемішування океану, яке підтримує цей закон, також допомагає розподіляти нутрієнти, необхідні для відновлення біомаси фітопланктону на поверхні.

Без дії біологічної помпи концентрація CO₂ в атмосфері була б значно вищою, що призвело б до швидшого глобального потепління. Океан діє як «сточище» (sink) для антропогенних викидів карбону, але ефективність цього процесу залежить від того, наскільки багатими на поживні речовини є води та як швидко вони циркулюють.

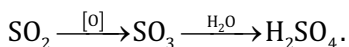
3.3.6. Техногенний вплив

У сучасну геологічну епоху людина виступає потужним геохімічним чинником, що суттєво деформує природні цикли атмосфери та гідросфери. Антропогенна діяльність призвела до виникнення цілої низки глобальних екологічних криз.

Викиди забруднюючих речовин в атмосферу супроводжуються серйозними наслідками для планети:

- **Руйнування озонового шару.** Викиди хлорфторвуглеводнів (фреонів) призвели до каталітичного руйнування стратосферного озону, збільшуючи надходження шкідливого ультрафіолетового випромінювання на поверхню Землі.

- **Формування кислотних опадів.** Спалювання високосірчистого вугілля та робота металургійних підприємств вивільняють гігантські об'єми діоксиду сірки (SO₂) та оксидів нітрогену (NO_x). В атмосфері ці гази піддаються фотохімічному окисненню й утворюють краплі сірчаної (H₂SO₄) та азотної (HNO₃) кислот:



Випадання кислотних дощів закислює ґрунти та прісні водойми, руйнуючи біоту і переводячи токсичний алюміній (Al^{3+}) та важкі метали у рухливі форми.

Антропогенні зміни в гідросфері безпосередньо пов'язані із забрудненням повітряного басейну та нераціональним землекористуванням:

- **Закиснення океану (Ocean acidification).** Поглинання Світовим океаном надлишкового вуглекислого газу, що утворюється внаслідок спалювання викопного палива, призводить до зсуву карбонатної рівноваги та зниження рН води. Це ускладнює процес побудови скелетів та черепашок із карбонату кальцію (CaCO_3) для коралів, молюсків та планктонних організмів, що загрожує руйнацією морських трофічних ланцюгів.

- **Антропогенна евтрофікація.** Масштабне вимивання мінеральних добрив (нітратів та фосфатів) із сільськогосподарських угідь у річки та озера провокує бурхливе «цвітіння» води. Подальше гниття величезної маси водоростей витрачає весь розчинений кисень, викликаючи масові замори риби й утворення анаеробних зон, де починає виділятися токсичний сірководень.

- **Забруднення ксенобіотиками та важкими металами.** Промислові стічні води насичують гідросферу ртуттю (Hg), кадмієм (Cd), свинцем (Pb) та стійкими органічними сполуками. Ці речовини включаються у харчові ланцюги й біоакуються в тканинах риб та інших гідробіонтів, досягаючи смертельно небезпечних концентрацій для кінцевих консументів, зокрема людини.

3.3.7. Вплив циклів Оксигену, Нітрогену та Карбону на підтримку життя та регуляцію глобального клімату Землі

Глобальна кліматична система та саме існування життя на Землі базуються на тонкому балансі біогеохімічних циклів трьох ключових елементів-органогенів: Карбону, Оксигену та Нітрогену. Ці цикли об'єднані єдиним процесом біогенного

метаболізму та формують глобальні механізми зворотного зв'язку.

Карбоновий цикл є головним терморегулятором планети. Зміна концентрації його парникових форм – вуглекислих газів (CO_2) та метану (CH_4) – в атмосфері безпосередньо визначає тепловий баланс Землі. Швидкий біологічний кругообіг оперативно перерозподіляє Карбон між атмосферою та живою речовиною, тоді як повільний геологічний цикл на мільйони років консервує надлишок вуглецю у надрах планети, рятуючи її від перегріву.

Оксигеновий цикл забезпечує енергетичну основу для життєдіяльності аеробних організмів та формує хімічні умови середовища. Вільний кисень (O_2) контролює окисно-відновний потенціал ландшафтів і бере участь у нейтралізації токсичних відновних газів (таких як метан та сірководень). Наявність озонового шару (O_3), що утворюється з кисню під дією сонячної радіації, робить можливим життя на суходолі.

Нітрогеновий цикл виступає основним обмежувальним чинником для росту біомаси на планеті. Молекулярний азот (N_2), який становить основу атмосфери, є хімічно інертним і стає доступним для рослин лише після його фіксації азотфіксуючими бактеріями або під дією грозових розрядів. Водночас проміжний продукт циклу – оксид азоту (N_2O) – є сильним парниковим газом (його парниковий ефект у 300 разів вищий, ніж у CO_2), а також бере участь у руйнуванні стратосферного озону (табл. 3.3.4).

Взаємодія цих трьох циклів утворює складну систему авторегуляції. Наприклад, підвищення вмісту CO_2 в атмосфері викликає потепління, що стимулює вегетацію рослин та фітопланктону. Це прискорює фотосинтез, у результаті чого зв'язується надлишок Карбону та виділяється додатковий O_2 . Однак цей процес лімітується наявністю доступного Нітрогену. Антропогенне порушення хоча б одного з цих циклів (наприклад, через масове використання азотних добрив або спалювання викопного вугілля) запускає ланцюгову реакцію дестабілізації клімату, що підкреслює

необхідність глибокого розуміння біогеохімічних закономірностей для збереження рівноваги в біосфері.

Таблиця 3.3.4

Характеристика елементів-органогенів.

Елемент-органоген	Провідна екологічна роль	Кліматично активні газові сполуки	Механізм регуляції клімату та біосфери
Карбон (C)	Складає основу органічної речовини	CO ₂ , CH ₄	Регуляція парникового ефекту, накопичення сонячної енергії в біомасі
Оксиген (O)	Забезпечує дихання біоти, формує озоновий шар	O ₂ , O ₃	Захист від УФ-радіації, контроль окисно-відновних умов середовища
Нітроген (N)	Входить до складу білків та нуклеїнових кислот	N ₂ , N ₂ O, NO ₂	Регулювання первинної продукції екосистем, вплив на руйнування озону

Гіббс виділив три «контрольні механізми», які визначають, чому річкові та озерні води мають певний склад йонів.

Класифікація Гіббса (запропонована океанологом Рональдом Гіббсом у 1970 році) – це фундаментальна геохімічна модель, яка пояснює, які саме природні механізми визначають хімічний склад (сольовий склад та мінералізацію) природних вод на планеті.

Виділяють **три механізми класифікації Гіббса**.

1. Панування атмосферних опадів (Atmospheric Precipitation Dominance). Цей механізм характерний для регіонів із надмірним зволоженням та низькою інтенсивністю хімічного вивітрювання порід (наприклад, екваторіальні зони або деякі регіони з гранітними щитами). Вода має дуже низьку мінералізацію (ультрапрісна). Сольовий склад таких вод майже повністю повторює склад дощової води (аерозолів). Переважають йони Na⁺ та Cl⁻, принесені вітрами з океанів.

2. Панування процесів вивітрювання (Rock Weathering Dominance). Це найпоширеніший механізм для більшості

річкових систем світу, що протікають через осадові породи. Характерний помірний рівень мінералізації. Вода збагачується внаслідок руйнування та розчинення гірських порід (вапняків, доломітів, силікатів). Головними йонами є Ca^{2+} та HCO_3^- (гідрокарбонати), які утворюються при взаємодії води з гірськими породами та атмосферним CO_2 .

3. Панування процесів випаровування та кристалізації (Evaporation-Crystallization Dominance). Характерно для аридних (посушливих) кліматичних зон, де швидкість випаровування значно перевищує кількість опадів. Для таких вод характерна висока мінералізація (солоні озера, лагуни). Внаслідок випаровування концентрація солей зростає. При досягненні ліміту розчинності спочатку випадають в осад карбонати (CaCO_3), потім сульфати (гіпс), і зрештою залишаються найбільш розчинні хлориди, такі як NaCl .

Ця класифікація дозволяє вченим «читати» хімічний паспорт будь-якого водного об'єкта: за співвідношенням іонів наприклад, $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ проти TDS – загальної мінералізації) можна точно сказати, звідки вода «взяла» свої солі: з опадів, з породи чи внаслідок випаровування. Зокрема, на діаграмі чітко розмежовуються три головні доміни формування складу вод: область атмосферних опадів із низькою мінералізацією, зона активної взаємодії в системі «вода–порода» та область випаровувального концентрування. Для підвищення точності діагностики, крім катіонного співвідношення, у гідрохімії застосовують аналогічний аніонний показник $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{HCO}_3^-)$. Це дає змогу простежити просторову еволюцію сольового складу водних мас під час їхнього руху вздовж річкового басейну або водоносного горизонту. Якщо ми знаємо, який фактор домінує, ми можемо передбачити, як зміняться властивості води за зміни клімату (наприклад, за посилення посухи механізм вивітрювання може змінитися на механізм випаровування). Класифікація допомагає зрозуміти, чи є зміна хімічного складу води природною, чи це результат техногенного втручання (наприклад, скидів стічних вод, які порушують природну «лінію» Гіббса). Отже, модель Гіббса слугує не лише класифікаційною схемою, а й потужним прогностичним інструментом екологічного моніторингу водних ресурсів. Діаграму Гіббса подано на рис. 3.3.2.

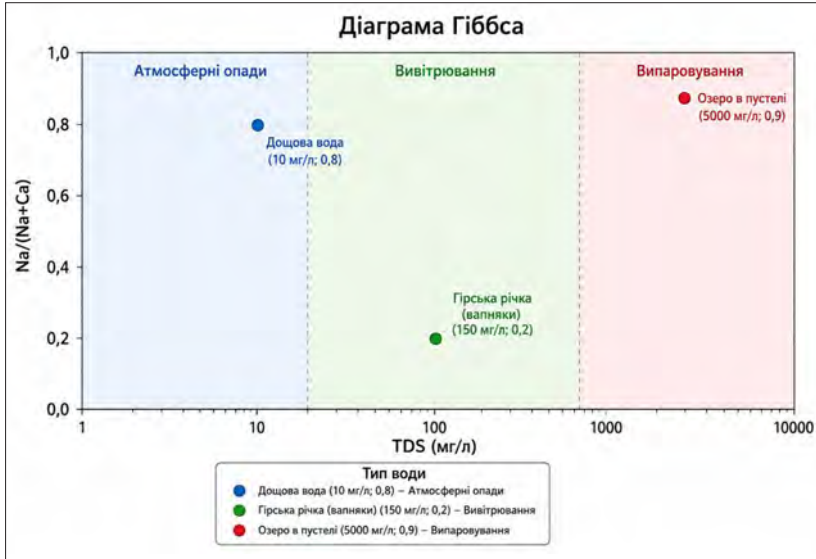


Рис. 3.3.2. Діаграми Гіббса

Питання для самоперевірки

1. Які геохімічні та мінералогічні індикатори вказують на безкисневий характер ранньої атмосфери Землі?
2. Поясніть роль ціанобактерій у розвитку Кисневої катастрофи. Які глобальні геохімічні наслідки мав цей процес?
3. Завдяки яким механізмам хмари та атмосферні аерозолі регулюють надходження сонячної енергії до земної поверхні?
4. Як саме закон Генрі описує газообмін між атмосферою та океаном при зміні температури води?
5. Охарактеризуйте відмінності між біологічним (швидким) та геологічним (повільним) циклами Карбону за масштабом часу та механізмами акумуляції речовини.
6. Які процеси відбуваються в океанічних «помпах» (розчинній та біологічній) і як вони впливають на вміст атмосферного CO₂?
7. Чому закон Дітмара не діє для прісних вод суходолу? Які чинники викликають високу хімічну мінливість річкових вод?

8. Опишіть три головні процеси за класифікацією Гіббса, які визначають сольовий склад природних вод.

9. Як надлишок CO_2 в атмосфері призводить до закислення океану і до яких екологічних наслідків це веде?

10. Поясніть, як цикли Карбону, Оксигену та Нітрогену взаємодіють між собою для підтримки кліматичної стабільності нашої планети.

Практичне заняття

ГЕОХІМІЯ АТМОСФЕРИ І ГІДРОСФЕРИ

Мета: Вивчити механізми взаємодії атмосфери та Світового океану, засвоїти методи визначення хімічного складу вод та оцінити роль біологічних процесів у формуванні хімічного балансу планети.

Питання та задачі для обговорення

1. Чи можна вважати Кисневу катастрофу екологічною кризою чи глобальним еволюційним «проривом»? Обґрунтуйте свою думку через зміну геохімічних умов середовища.

2. Яка з «помп» океану – фізико-хімічна (розчинна) чи біологічна – має більший вплив на довготривалу стабілізацію клімату, і чому?

3. Чому Закон Дітмара, що описує сталість сольового складу океану, є настільки важливим для розуміння глобальної циркуляції вод, на відміну від прісних вод, які характеризуються високою мінливістю?

4. Як антропогенне евтрофування вод (надлишок нітратів та фосфатів) порушує «золотий стандарт» Редфілда (106:16:1) і до яких наслідків для харчових ланцюгів це призводить?

5. Чому закиснення океану вважається небезпечнішим для морських екосистем, ніж просте підвищення температури води? Як воно впливає на карбонатний буфер?

6. Поясніть роль дельт та естуарій як «геохімічних бар'єрів». Що станеться з океаном, якщо цей фільтр перестане працювати через антропогенне забруднення?

7. Як обмеженість азотного циклу (лімітуючий фактор для біомаси) впливає на ефективність вуглецевого циклу в океані?

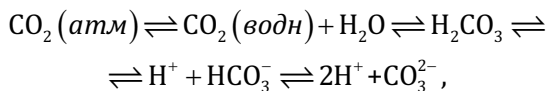
8. У чому полягає принципова різниця між природними коливаннями складу атмосфери в геологічному масштабі та сучасним антропогенним впливом?

9. У ділянці океану фітопланктон засвоїв 10 моль фосфору (P) для побудови своєї біомаси. Скільки моль карбону (C) та нітрогену (N) було вилучено фітопланктоном з води для створення цієї біомаси, згідно зі «золотим стандартом» Редфілда (C : N : P = 106 : 16 : 1)?

10. Відомо, що в зразку океанічної води концентрація хлорид-йонів становить 19,0 г/л. Використовуючи закон сталості складу океану, поясніть, чи достатньо цього показника для визначення загальної солоності води, і чому це стає неможливим у гирлах річок (естуаріях)?

11. Після масового відмирання фітопланктону в результаті «цвітіння» води, органічна речовина («морський сніг») почала осідати на дно. Як процес розкладання цього детриту бактеріями на глибині впливає на вміст розчиненого кисню O_2 та окисно-відновний потенціал придонного шару води? Чи може цей процес призвести до утворення сірководню?

12. На основі рівняння хімічної рівноваги карбонатної системи в океані:



поясніть, що відбувається з концентрацією йонів гідрогену при підвищенні парціального тиску CO_2 в атмосфері (закинення океану). Як зміна концентрації карбонат-йонів впливає на організми, що будують вапнякові мушлі?

13. Ви аналізуєте два типи водних об'єктів: вода високогірного озера, що живиться виключно талими льодовиковими водами та вода річки, що тече через потужні відклади вапняків та доломітів.

Використовуючи класифікацію Гіббса, визначте, який із цих факторів (атмосферні опади чи вивітрювання порід)

є визначальним для формування сольового складу кожного з об'єктів. Які іони будуть переважати в кожному з випадків?

Практичні кейси

Кейс № 1. Аналіз стану екосистеми після «цвітіння»

Контекст: У великій затоці через стік сільськогосподарських добрив (нітрати та фосфати) відбулося масове «цвітіння» фітопланктону.

Завдання: Використовуючи співвідношення Редфілда, поясніть, чому виснаження цих поживних речовин та подальша деструкція біомаси призводять до виникнення анаеробних зон. Які зміни відбудуться в хімічному складі води (pH, Eh) при розкладанні органіки в анаеробних умовах?

Кейс № 2. Геохімічний детектив

Контекст: Вам надано два зразки води: один із центральної частини Атлантичного океану, інший – із річки, що протікає через вапнякові породи.

Завдання: Спрогнозуйте, який із цих зразків підпорядковується Закону Дітмара. Які хімічні індикатори допоможуть вам відрізнити річкову воду від морської за класифікацією Гіббса? Як зміна солоності вплине на концентрацію біогенних елементів у цих зразках?

Кейс № 3. Кліматична модель «Повільного» та «Швидкого» циклів

Контекст: Глобальне потепління призводить до танення багаторічної мерзлоти, з якої в атмосферу вивільняється накопичений тисячоліттями вуглець (метан та CO₂).

Завдання: Класифікуйте ці процеси: чи є це переходом вуглецю з геологічного (повільного) циклу в біологічний (швидкий)? Як це вплине на «біогеохімічну помпу» океану та чи зможе океан компенсувати цей викид шляхом поглинання парникових газів згідно з карбонатною рівновагою?



ТЕМА 3.4. ГЕОХІМІЯ ОСАДОВОЇ ОБОЛОНКИ



Про що ви дізнаєтесь у цій темі:

- 3.4.1. Геохімічна класифікація осадових утворень за В. Гольдмідтом.
- 3.4.2. Осадово-седиментаційний цикл.
- 3.4.3. Типи літогенезу за М. М. Стаховим.
- 3.4.4. Зональність осадових утворень як результат диференціації.
- 3.4.5. Геохімія кір вивітрювання та континентальних відкладів.
- 3.4.6. Геохімічний баланс Оксигену та Карбону.
- 3.4.7. Органічна речовина опадів.

Ключові поняття

<i>Осадова оболонка (Стратисфера)</i>	<i>Sedimentary cover (Stratisphere)</i>
<i>Гіпергенез</i>	<i>Hypergenesis</i>
<i>Седиментогенез</i>	<i>Sedimentogenesis</i>
<i>Діагенез</i>	<i>Diagenesis</i>
<i>Літогенез</i>	<i>Lithogenesis</i>
<i>Кора вивітрювання</i>	<i>Weathering crust</i>
<i>Кероген</i>	<i>Kerogen</i>
<i>Аутигенні мінерали</i>	<i>Authigenic minerals</i>
<i>Геохімічний бар'єр</i>	<i>Geochemical barrier</i>

3.4.1. Геохімічна класифікація осадових утворень за В. Гольдмідтом

Осадова оболонка Землі (стратисфера) – це зовнішній геосферний шар літосфери, сформований у результаті три-валової взаємодії геологічних, атмосферних, гідросферних та біосферних процесів. Вона покриває близько 75 % площі сучасних континентів та практично повністю перекриває ложе Світового океану, хоча становить лише близько 5 % від загальної маси земної кори. Вивчення геохімії осадової

оболонки дає змогу розкрити закономірності міграції, диференціації, концентрування та розсіювання хімічних елементів у біогеосфері в ході екзогенних процесів.

Геохімічна класифікація осадових утворень, розроблена В. М. Гольдшмідтом, базується на фізико-хімічних закономірностях поведінки елементів та їхніх сполук у процесах вивітрювання, транспортування й осадження у водному середовищі.

Геохімічна класифікація осадових утворень за В. Гольдшмідтом – це систематизація продуктів екзогенезу, в основу якої покладено критерій розподілу хімічних елементів залежно від їхнього йонного потенціалу, ступеня окиснення та розчинності у водних фазах.

Закон йонного потенціалу Гольдшмідта: Поведінка хімічних елементів під час гідролізу та седиментації у водних розчинах поверхні Землі функціонально визначається величиною їхнього йонного потенціалу (Ph), який обчислюється як відношення валентності (заряду) йона (Z) до його йонного радіуса (r у Å):

$$\Phi = \frac{Z}{r}.$$

Залежно від величини йонного потенціалу та механізмів осадження, В. Гольдшмідт розділив усі осадові утворення та продукти вивітрювання на сім фундаментальних генетичних груп:

1. **Резистати (Resistates)** – утворення, складені мінералами, стійкими до фізичного та хімічного вивітрювання. Вони накопичуються у вигляді уламкового матеріалу (кварц, циркон, рутил, магнетит, каситерит). Основний чинник їхнього накопичення – висока механічна міцність і хімічна інертність.

2. **Гідролізати (Hydrolysates)** – продукти осадження та трансформації катіонів із проміжними значеннями йонного потенціалу ($3 \leq Ph \leq 12$). У цьому діапазоні елементи (такі як Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , S^{4+}) інтенсивно взаємодіють з водою, зв'язують гідроксильні групи (OH^-) і випадають у осад у вигляді нерозчинних гідроксидів та глинистих мінералів (каолінит, іліт, смектит, боксити).

3. Оксидати (Oxidates) – осадові утворення, утворення яких контролюється окисно-відновним потенціалом (Eh) середовища. Вони формуються за рахунок переходу розчинних відновлених форм катіонів у високовалентні нерозчинні оксиди й гідроксиди (наприклад, окиснення $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ та $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ з утворенням гематиту, гетиту, піролюзиту).

4. Редуцати (Reduzates) – продукти седиментації та діагенезу, що виникають у суворо відновних умовах (низькі значення Eh, наявність H_2S або органічної речовини). До них належать сульфіди (пірит, марказит), седиментаційна сірка, а також осади, збагачені відновленими формами урану (U^{4+}) та ванадію (V^{4+}) табл. 3.4.1.

Таблиця 3.4.1

Класифікація осадових утворень за В. Гольдшмідтом

Група осадових утворень	Йонний потенціал ($\Phi = Z/r$)	Головні елементи індикатори	Домінуючі мінеральні фази та породи
Резистати	Не застосовується (інертні фази)	Si, Zr, Ti, Sn, Au, Pt	Кварц, циркон, рутил, аркози, гравеліти
Гідродізати	3,0–12,0	Al, Fe (III), Ti, Si	Каолініт, монморилоніт, боксити, глини
Оксидати	Зміна ступеня окиснення	Fe (III), Mn (IV)	Гетит, гематит, піролюзит, псиломелан
Редуцати	Знижений Eh середовище	S, Fe (II), U (IV), V (IV)	Пірит, марказит, сланці, осадова S
Преципітати	< 3,0	Na, K, Ca, Mg, Cl, S (VI)	Галіт, сильвін, гіпс, ангідрит, кальцит
Біоліти	Біоаккумуляція	C, H, O, N, P, Si, Ca	Торф, вугілля, вапняки-ракушняки, діатоміти
Експаляти	Ендегенний генезис	Fe, Mn, Si, Cu, Zn, Pb	Залізисті кварцити, яшми, металоносні осади

5. **Преципітати (Evaporates/Precipitates)** – хімічні осади, сформовані з елементів із низьким йонним потенціалом ($\text{Ph} < 3$). Ці елементи (лужні та лужноземельні катіони: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а також аніони Cl^- , SO_4^{2-}) мають високу розчинність і випадають у осад лише при підвищенні концентрації розчину внаслідок випаровування (карбонати, сульфати, галогеніди).

6. **Біоліти (Bioliths)** – осадові утворення біогенного походження. Включають *каостобіоліти* (горючі корисні копалини: торф, вугілля, горючі сланці, нафта) та *акаостобіоліти* (органогенні вапняки, крейду, діатоміти, спонгіліти).

7. **Ексгаляти (Exhalates)** – осадові утворення, вихідний матеріал яких надходить у басейни седиментації з ендегенними джерелами (вулканічні ексгаляції, підводні гідротермальні розчини).

3.4.2. Осадово-седиментаційний цикл

Осадово-седиментаційний цикл – це фундаментальна геохімічна послідовність етапів перетворення речовини в поверхневих та підповерхневих зонах Землі, яка забезпечує перерозподіл хімічних елементів між первинними магматичними чи метаморфічними породами та новоутвореними осадовими комплексами.

Седиментаційний цикл функціонує як відкрита геохімічна система, що живиться сонячною енергією, гравітаційним полем, ендегенним теплом Землі та біологічною активністю організмів. Послідовний поступ речовини в межах осадового циклу охоплює кілька ключових стадій:

- Початкова мобілізація речовини відбувається у ході гіпергенезу та вивітрювання материнських порід.
- Далі настає стадія транспортування та міграції речовини у формі суспензій, колоїдів або істинних розчинів під дією водних потоків, вітру чи льодовиків.
- Потім реалізується седиментогенез, під час якого відбувається безпосереднє осадження матеріалу у басейні седиментації.
- На наступних етапах осад піддається діагенезу (перетворенню на тверду гірську породу) та подальшому

катагенезу й метакатагенезу під дією зростаючих температур і тисків (табл. 3.4.2).

Таблиця 3.4.2

**Геохімічні етапи та механізми
осадово-седиментаційного циклу**

Стадія циклу	Головні геохімічні процеси	Форми міграції та трансформації речовини
1. Гіпергенез	Фізичне роздріблення, розчинення, гідроліз, окиснення, гідратація	Перехід елементів із кристалічних ґрат у розчини, колоїди та суспензії
2. Міграція	Механічний, водний, вітровий та біогенний перенос	Істинні розчини (Na^+ , Cl^-), колоїди (Fe , Al , Si), суспензії
3. Седиментогенез	Механічне осадження, коагуляція, садка солей, біоседиментація	Утворення первинного пухкого осаду на дні басейну
4. Діагенез	Окисно-відновні реакції, дегідратація, перекристалізація	Перерозподіл елементів, утворення аутигенних мінералів та конкрецій
5. Катагенез	Ущільнення, віджимання порних вод, термобарична трансформація	Формування твердої гірської породи, генерація вуглеводів

У міру проходження осадового циклу спостерігається перехід від валового, геохімічно розсіяного стану елементів у вихідних вивержених породах до виняткового ступеня їхнього фракціонування та селективного накопичення у вузькоспеціалізованих осадових формаціях (наприклад, утворення родовищ солей, залізняків, фосфоритів, бокситів).

Головними геохімічними рушіями циклу є зміна гідродинамічного режиму (падіння швидкості потоків викликає послідовне випадання грубоуламкових, дрібноуламкових та глинистих фракцій), зміна фізико-хімічних параметрів розчинів (рН, Eh, йонна сила, температура) та біогеохімічний фактор, у якому живі організми вибірково вилучають із води елементи (Ca, Si, P, C), прискорюючи їхнє осадження в сотні тисяч разів.

3.4.3. Типи літогенезу

Видатний геолог і геохімік М. М. Стахов розробив вчення про типи літогенезу, поклавши в основу класифікації залежність процесів осадонакопичення від кліматичної зональності та тектонічного режиму Землі.

Тип літогенезу – це якісно своєрідний комплекс процесів вивітрювання, переносу, осадження та породоутворення, що виникає у певних фізико-географічних, кліматичних та тектонічних умовах і характеризується специфічним геохімічним ландшафтом та набором осадових формацій.

За М. М. Стаховим виділяють чотири головні типи літогенезу (табл. 3.4.3):

1. **Гумідний тип літогенезу.** Процвітає за умов теплого і вологого клімату, де кількість опадів суттєво перевищує випаровуваність. Характеризується максимальними масштабами хімічного вивітрювання та розквітом рослинного світу.

○ *Геохімічні особливості:* Глибоке вилуговування лужних і лужноземельних елементів (Na, K, Ca, Mg), винесення SiO_2 ; залишкова акумуляція Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 (формування каолініту та бокситів); накопичення потужних товщ органічної речовини (вугілля, сапропелі); висока рухливість заліза та марганцю у вигляді залізоорганічних і марганецьорганічних комплексів.

2. **Аридний тип літогенезу.** Притаманний сухому та гарячому клімату, де випаровуваність значно перевищує обсяг атмосферних опадів.

○ *Геохімічні особливості:* Пригнічення хімічного вивітрювання та домінування фізичного диспергування; відсутність суцільного рослинного покриву; розчинення і галогенна диференціація солей. Послідовна кристалізація сольових мінералів у басейнах відбувається за схемою: породоутворюючі карбонати (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) → сульфати (гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангідрит CaSO_4) → галогеніди (галіт NaCl , сильвін KCl) → калійно-магнієві солі (карналіт).

3. **Нівальний (льодовиковий) тип літогенезу:** Розвивається в умовах холодного клімату високих широт

або високогір'я, де температура перешкоджає рідкому стану води більшу частину року.

○ *Геохімічні особливості.* Майже повне пригнічення хімічного та біохімічного вивітрювання; домінування механічного стирання та морозного роздрібнення гірських порід; транспортування матеріалу льодовиками та талими водами; накопичення недиференційованого, хімічно непорушеного мінерального порошку (тиліти, морени, лесоподібні суглинки).

4. Вулканогенно-осадовий тип літогенезу: Є азональним типом, який визначається сполученням екзогенних седиментаційних процесів з інтенсивним ендегенним надходженням ювенільної речовини (вулканічний попел, термальні флюїди, підводні ексгальції).

○ *Геохімічні особливості.* Приплив у басейни великих мас розчиненого силіцію (SiO_2), заліза, марганцю, фосфору та рідкісних металів (Cu, Zn, Pb, Au); швидке осадження залізисто-кремнієвих туфів, яшм, фосфоритів та металоносних мулів незалежно від кліматичної зони.

3.3.4. Зональність осадових утворень як результат диференціації

Просторовий розподіл осадових утворень на поверхні Землі підпорядкований суворим законам зональності, що виникають внаслідок диференціації осадової речовини.

Геохімічна диференціація – це процес поділу первинно неоднорідного або змішаного мінерального й хімічного матеріалу на фракції з різним хімічним складом під дією фізичних, хімічних та біологічних чинників довкілля.

Виділяють три провідні форми зональності осадових утворень:

1. Кліматична (широтна) зональність, яка зумовлена нерівномірним розподілом сонячної енергії та опадів від екватора до полюсів, що формує відповідні пояси гумідного, аридного та нівального літогенезу.

2. Фаціально-батиметрична (вертикальна та латеральна) зональність, яка визначається зміною умов

седиментації від прибережно-мілководних зон до глибоководних абісальних западин океану.

3. Тектонічна зональність, яка контролюється інтенсивністю та спрямованістю тектонічних рухів, розподілом рельєфу (платформи, геосинклінали, рифтові зони).

В основі зонального розподілу осаdів лежать три послідовні механізми диференціації:

- **Механічна диференціація** відбувається під дією гравітації та гідродинамічних сил. Частки розділяються за розміром (гранулометрія) та гідравлічною крупністю. У напрямку від берега до глибоководних частин басейну спостерігається закон послідовної зміни фацій:

Галечники / Гравеліти → Піски → Алеврити → Глини.

- **Хімічна диференціація** підпорядкована законам розчинності, pH, Eh та йонного потенціалу. Вона розгортається у міру затухання механічної диференціації. Наприклад, у сухому безстічному басейні осадження солей із розчинів контролюється їхнім добутком розчинності (K_{sp}):

Кальцит / Доломіт → Гіпс / Ангідрит → Галіт →
→ Калійно-магнієві солі.

- **Біогенна диференціація** зумовлена вибіркоким засвоєнням елементів живими організмами. У прибережних зонах висока біопродуктивність контролює накопичення органічних карбонатів (CaCO_3), а на більших глибинах – кремнієвих осаdів (діатомеї, радіолярії), доки не досягається *глибина карбонатної компенсації* (CCD, близько 4000–5000 м), нижче якої карбонати повністю розчиняються

3.4.5. Геохімія кір вивітрювання та континентальних відкладів

Формування кір вивітрювання та континентальних відкладів являє собою початкову континентальну стадію геохімічної переробки речовини літосфери. Кора вивітрювання утворюється як специфічна геохімічна формація в результаті довготривалого континентального гіпергенезу, під час якого

первинні магматичні, метаморфічні або осадові підстиляючі породи піддаються фізичному диспергуванню, глибокому хімічному гідролізу, вилуговуванню, окисненню та гідратації під дією природних вод, кисню, вуглекислого газу та метаболітів живих організмів.

Таблиця 3.4.3

Порівняльна геохімічна характеристика типів літогенезу за М. М. Стаховим

Тип літогенезу	Кліматичний / Тектонічний контроль	Провідний геохімічний процес	Індикаторні осадові формації та руди
Гумідний	Вологий, помірний/ тропічний ($P \gg E$)	Глибокий гідроліз, вилуговування, біоаккумуляція	Вугільні товщі, боксити, каоліни, оолітові залізнякаи
Аридний	Сухий, гарячий ($E \gg P$)	Галогенез, гальміроліз. кристалізація з випаровуванням	Соленосні товщі (галіт, гіпс), доломіти, червонокольорові пісковики
Нівальний	Субполярний, полярний, гірський	Фізичне / морозне роздрібнення, механічна седиментація	Льодовикові морени, тиліти. стрічкові глини
Вулканогенно-осадовий	Тектонічно активні зони, рифти, острівні дуги	Ексталяційно-гідротермальний седиментогенез	Вулканогенно-туфогенні товщі, яшми, колчеданні поклади

Зональний профіль повнорозвиненої елювіальної кори вивітрювання (що найповніше проявляється в умовах вологого й теплого гумідного клімату) формується внаслідок стадійного вилуговування катіонів і послідовної заміни первинних силікатів новоутвореними мінеральними фазами. Послідовне винесення елементів із вертикального профілю визначається закономірністю рухливості хімічних елементів Б. Б. Полинова, яка вказує, що здатність елементів до водної

міграції прямо пропорційна їхній розчинності та зворотно пропорційна сорбційній ємності й міцності зв'язку у новоутворених мінеральних ґратах.

Закономірність рухливості елементів за Б. Б. Полиновим. Швидкість та черговість винесення елементів із профілю вивітрювання контролюється їхнім коефіцієнтом водної міграції. Першими вимиваються найрухливіші аніогенні елементи (Cl^- , SO_4^{2-}), за ними слідує лужні й лужноземельні катіони (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+), далі – кремнезем (SiO_2), а у залишку накопичуються найбільш інертні оксиди й гідроксиди (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2).

Вертикальний профіль кори вивітрювання характеризується чіткою геохімічною зональністю від материнської породи до денудованої поверхні:

1. *Зона дезінтеграції (сапроліт)* – прибазальна зона, де порода роздрібнена фізичним вивітрюванням, але зберігає первинний мінеральний та хімічний склад.

2. *Гідрослюдисто-сметитова зона* – зона часткового вилугування, де за умов слаболужного або нейтрального середовища відбувається трансформація польових шпатів та слюд у гідрослюди, смектити й нонтроніти з частковим винесенням Na^+ та Ca^{2+} .

3. *Каолінітова зона* – зона глибокого гідролізу в кислому середовищі, де повністю вилуговуються лужні та лужноземельні елементи (Na , K , Ca , Mg), а також значна частина SiO_2 , що призводить до синтезу каолініту $[\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8]$.

4. *Латеритна / бокситова зона (зона кіраси/панцира)* – приповерхневий шар максимального вилугування SiO_2 , де акумулюються залишкові нерозчинні гідроксиди алюмінію (гібсит, боміт, діаспор) та заліза (гетит, гематит), формуючи руди алюмінію (боксити) або заліза.

Паралельно з корами вивітрювання формуються різноманітні континентальні відклади, геохімічні особливості яких визначаються ландшафтно-кліматичними та гідродинамічними умовами:

Алювіальні відклади характеризуються чітким механічним фаціальним сортуванням матеріалу у річкових долинах та переважанням оксидного стану заліза (Fe^{3+}) на

підвищених рельєсах і відновного (Fe^{2+}), накопичення C_{org} у старичних болотах.

Озерні відклади слугують замкненими геохімічними басейнами; у гумідному кліматі в них акумулюються органічні мули (сапропель), діатоміти та озерні залізні руди, а в аридному – спостерігається інтенсивна соленакопичувальна кристалізація (соди, глауберової солі, галіту).

Еолові відклади представлені сухими пісками та лесами; вирізняються високим ступенем хімічної та механічної однорідності, наявністю оксидних плівок Fe_2O_3 на зернах та карбонатних конкрецій.

Таблиця 3.4.6

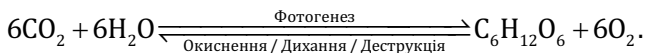
**Класифікація рухливості елементів у корах
вивітрювання за Б. Б. Полиновим**

Ряд рухливості	Елементи та аніони	Коефіцієнт водної міграції (K_x)	Характер геохімічної поведінки
I. Дуже рухливі	Cl^- , SO_4^{2-} , Br^-	$n \cdot 10^1 - n \cdot 10^2$	Вимиваються найпершими, накопичуються лише в аридних безстічних зонах
II. Рухливі	Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+	$n \cdot 10^0$	Активно вилуговуються при гумідному вивітрюванні, мігрують у річковий стік
III. Слабо-рухливі	SiO_2 (кремнезем), P, Co, Ni	$n \cdot 10^{-1}$	Повільно розчиняються, виносяться частково, перерозподіляються
IV. Інертні	Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Zr	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$	Акумулюються у залишкових корах вивітрювання (боксити, латерити)

3.3.6. Геохімічний баланс Оксигену та Карбону

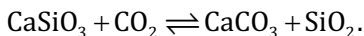
Геохімічні цикли Карбону та Оксигену є ключовими регуляторами складу атмосфери, гідросфери та осадової оболонки Землі. Вони тісно пов'язані через процеси фотосинтезу, дихання, окиснення органіки та карбонатно-силікатну рівновагу.

Рівняння фотосинтетично-окисної рівноваги:



Закон збереження біогеохімічного балансу Карбону та Оксигену: Сумарна маса вільного кисню, що накопичилася в атмосфері та гідросфері за геологічну історію Землі, еквівалентна масі органічного вуглецю (C_{org}), залученого та захованого (захороняемого) в осадовій товщі стратисфери, за вирахуванням витрат кисню на окиснення вулканічних газів та заліза в літосфері.

Контроль вмісту вуглекислого газу в атмосфері здійснюється через реакцію Юрі (карбонатно-силікатна рівновага):



У геохімічному балансі Карбон розділяється на дві головні форми в осадовій оболонці:

1. **Органічний вуглець (C_{org})** формується в результаті життєдіяльності фотосинтезуючих організмів, після відмирання яких частина вуглецю вилучається з кругообігу і захоплюється у вигляді дисперсної органічної речовини (ДОР), горючих сланців, вугілля та нафти.

2. **Карбонатний (неорганічний) вуглець (C_{inorg})** зв'язаний у формі карбонатів CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Ізотопна диференціація Карбону слугує фундаментальним геохімічним індикатором: біогенний вуглець збагачений легким ізотопом ^{12}C внаслідок ферментативного кінетичного ізотопного ефекту фотосинтезу. Карбонатний вуглець, навпаки, збагачений важким ізотопом ^{13}C .

3.4.7. Органічна речовина опадів

Органічна речовина опадів – це складна багатокомпонентна суміш біополімерів та продуктів їхньої геохімічної трансформації (геополімерів), накопичена у водному або континентальному осаді в процесі седиментогенезу.

Джерелами органічної речовини опадів є автохтонна біомаса (фітопланктон, зоопланктон, бактерії, де домінують білки, ліпіди, вуглеводи) та алохтонна біомаса (вищі наземні рослини, що виносяться річками, де домінують лігнін, целюлоза, смоли).

У процесі седиментогенезу та раннього діагенезу вихідні біополімери піддаються біохімічному розпаду (ферментативному гідролізу) до мономерів (амінокислоти, прості цукри, жирні кислоти), з яких у результаті процесів поліконденсації формуються **гумінові речовини**:

1. Фульвокислоти: розчинні у воді, лугах та кислотах; мають високу міграційну здатність та утворюють рухливі комплекси з металами.

2. Гумінові кислоти: розчинні в лугах, випадають у осад у кислому середовищі; є основними комплексоутворювачами для катіонів.

3. Гумін: нерозчинна фракція, що міцно зв'язана з мінеральною частиною осаду.

Таблиця 3.4.4

Резервуари та маси Карбону у геосферах Землі

Резервуар Карбону	Маса Карбону (10^{18} г)	Домінуюча геохімічна форма
Осадова оболонка (Карбонати)	60 000	CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Осадова оболонка (C_{org} / Кероген)	15 000	Кероген, вугілля, бітуми
Світовий океан (Розчинений)	38	HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 (розчин)
Ґрунти та біомаса континентів	2,5	Гумус, торф, живі тканини
Атмосфера	0,75	Газоподібний CO_2 , CH_4

При зануренні осаду та зростанні температури й тиску гумінові речовини втрачають кисеньвмісні функціональні групи ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) і трансформуються в кероген – геополімерну матрицю, що є головним джерелом вуглеводнів.

Дисперсна органічна речовина опадів функціонує як потужний геохімічний відновник та сорбент, який вибірково зв'язує з морської та підземної води рідкісні й розсіяні елементи (U, V, Mo, Ni, Cu, Au), формуючи чорносланцові металонасні горизонти.

Питання для самоперевірки

1. У чому полягає фізико-хімічна сутність геохімічної класифікації осадових утворень В. Гольдшміда, та яка роль йонного потенціалу ($\Phi = Z/r$) у розділенні елементів?

2. Опишіть етапи та закономірності осадово-седиментаційного циклу від гіпергенезу до катагенезу.

3. Наведіть порівняльну геохімічну характеристику чотирьох типів літогенезу за М. М. Стаховим.

4. Які основні чинники та геохімічні бар'єри обумовлюють кліматичну, батиметричну та тектонічну зональність осадових утворень?

5. Охарактеризуйте геохімічну будову профілю кори вивітрювання та розкрийте порядок винесення елементів згідно з рядами рухливості Б. Б. Полинова.

6. Які геохімічні функції виконує органічна речовина опадів у процесах формування відновних умов та концентруванні рідкісних металів?

7. Розкрийте зміст глобального геохімічного балансу між біогенно захороненим органічним вуглецем (*Corg*) та вільним киснем атмосфери.

8. Наведіть послідовність біогеохімічних окисно-відновних зон діагенезу осадів (послідовність Фреліха) та відповідні хімічні реакції.

9. Які джерела енергії живлять фізико-хімічні та біохімічні реакції під час діагенетичного перетворення осаду на гірську породу?

10. Наведіть приклади аутигенних мінералів, що слугують геохімічними індикаторами відновних та сірководневих умов діагенезу.

Практичне заняття

ГЕОХІМІЯ ОСАДОВОЇ ОБОЛОНКИ

Мета: Розвинути вміння використовувати геохімічні закони диференціації речовини для аналізу міграції важких металів, оцінки стійкості ландшафтів до хімічного навантаження та розуміння механізмів депонування Карбону в осадовій товщі.

Питання та задачі для обговорення

1. Як саме формула $\Phi = Z/r$ визначає поведінку елементів під час гідролізу та седиментації? Порівняйте механізми утворення гідролізатів та преципітатів.

2. Які головні фізико-хімічні та біогеохімічні чинники спричиняють перехід елементів від валового розсіяного стану у вивержених породах до їх селективного накопичення в осадових формаціях?

3. У чому полягають фундаментальні геохімічні відмінності між гумідним та аридним типами літогенезу? Які індикаторні руди та мінеральні фази характерні для кожного з них?

4. Особливості: Чому тип вулканогенно-осадового літогенезу є азональним і які специфічні геохімічні компоненти надходять у басейни седиментації з ендегенних джерел?

5. Чим відрізняється механічна диференціація осадів від хімічної та біогенної? Як працює закон послідовної зміни фацій?

6. Як біогенна диференціація та розчинність карбонатів контролюють розподіл осадових утворень на великих океанічних глибинах?

7. Які елементи вимиваються з кір вивітрювання найпершими, а які накопичуються в залишковому матеріалі (латеритах/бокситях)? Що таке коефіцієнт водної міграції?

8. Назвіть послідовність зон у повній елювіальній корі вивітрювання (від сапроліту до латеритної кіраси) та мінеральні трансформації, що в них відбуваються.

9. Як пов'язана загальна маса вільного кисню в атмосфері / гідросфері із захороненим у стратисфері органічним вуглецем (C_{org})? Яку роль відіграє реакція Юрі?

10. Який шлях долають біополімери під час діагенезу та катагенезу при перетворенні на кероген? Як дисперсна органічна речовина бере участь у концентруванні рідкісних металів?

11. Обчисліть йонний потенціал для наступних катіонів:

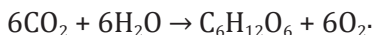
1) Na^+ ($Z = 1$, йонний радіус $r = 0,98 \text{ \AA}$).

2) Al^{3+} ($Z = 3$, йонний радіус $r = 0,57 \text{ \AA}$).

3) Zr^{4+} ($Z = 4$, йонний радіус $r = 0,79 \text{ \AA}$).

Визначте, до якої групи за Гольдшмідтом (*преципітати, гідролізати, резистати/інертні фази*) належить кожен із них та опишіть їхню геохімічну поведінку під час вивітрювання й седиментації.

12. Згідно з геохімічними даними, маса органічного вуглецю, захороненого в осадовій оболонці Землі (у формі керогену, вугілля та бітумів), становить приблизно $15000 \cdot 10^{18} \text{ г}$. Рівняння фотосинтетичної реакції має вигляд:



Припустіть, що на 1 моль зв'язаного органічного Карбону вивільняється 1 моль молекулярного Кисню O_2 . Обчисліть теоретичну загальну масу O_2 , яка була згенерована фотосинтезом за всю історію Землі під час утворення зазначеної маси *Сорг*. Поясніть, чому маса сучасного вільного кисню в атмосфері (яка становить лише близько $1,2 \cdot 10^{21} \text{ г}$ значно менша за обчислену вами масу генерованого O_2 (на що витратилася решта кисню відповідно до закону біогеохімічного балансу)?

Практичні кейси

Кейс № 1. «Прогноз міграції важких металів у районі хвостосховища»

Контекст: На території промислового регіону (вологий гумідний клімат) стався витік кислих дренажних вод з хвостосховища гірничо-збагачувального комбінату. У розчині містяться високі концентрації Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} та U^{4+} . Потік спрямовується до річкової долини, де розташовані сільськогосподарські землі та озеро.

Завдання:

1. Використовуючи закон йонного потенціалу Гольдшмідта ($\Phi = Z/r$) та ряд Полинова, спрогнозуйте, які з цих

елементів мігруватимуть найдалі у формі істинних розчинів, а які випадуть у осад першими.

2. Визначте, які геохімічні бар'єри (кисневий/окисний, нейтралізаційний, сірководневий/відновний) виникнуть на шляху потоку при взаємодії з карбонатними ґрунтами та торф'яним болотом.

3. Обґрунтуйте, у складі яких групи за Гольдшмідтом (*гідролізати, оксидати чи редуцати*) ці метали зафіксуються в донних відкладах озера.

Кейс № 2. «Реконструкція та екологічний ризик: Техногенний ландшафт і кора вивітрювання»

Контекст: Екологічна інспекція досліджує ділянку, де під дією кислотних дощів та вивітрювання руйнуються відвали розкривних порід, що містять силікати та сульфіди заліза й алюмінію. Ділянка розташована в зоні переходу від гумідного до аридного ландшафту.

Завдання:

1. Проаналізуйте стадійність вивітрювання відвалів за схемою вертикального профілю кори вивітрювання (від сапроліту до каолінітової/бокситової зони). Які мінеральні трансформації відбуватимуться в першу чергу?

2. Поясніть, як зміна кліматичного режиму з гумідного ($P \geq E$) на аридний ($E \geq P$) змінить характер седиментації та кристалізації солей у безстічному озері поруч. Скористайтесь схемою галогенної диференціації за М. М. Стаховим.

3. Які елементи з ряду Полинова (Na^+ , Ca^{2+} , SiO_2 , Fe_2O_3) вимиватимуться з відвалів, загрожуючи підземним водоносним горизонтам, а які залишаться в складі залишкових кір?

Кейс № 3. «Депонований Карбон: Оцінка дегазації та захоронення C_{org} при порушенні болотних екосистем»

Контекст: При будівництві інфраструктурного об'єкта проводиться осушення та виїмка ґрунту на території древнього озерно-болотного комплексу. Осад багатий на органічну речовину (гумінові речовини, фульвокислоти) та аутигенні сульфіди (пірит).

Завдання:

1. Опишіть геохімічні наслідки переходу осаду з відновних умов (*редуцати*, сульфідне середовище) в окисні умови при викопуванні та дренажі. Що відбудеться з залізом, сіркою та зв'язаними важкими металами?

2. За допомогою рівняння фотосинтетично-окисної рівноваги та закону збереження біогеохімічного балансу поясніть, як окиснення захороненого C_{org} вплине на локальний баланс Оксигену та виділення CO_2 в атмосферу.

3. Простежте шлях трансформації біополімерів у цьому осаді: від вихідної біомаси через гумінові / фульвокислоти до керогену. Як порушення цього ланцюга вплине на здатність осаду сорбувати забруднювачі?



МОДУЛЬ IV

ГЕОХІМІЯ ТЕХНОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ.

ТЕМА 4.1. ОСНОВНІ ТИПИ ТЕХНОГЕНЕЗУ



Про що ви дізнаєтесь у цій темі:

4.1.1. Техногенез як геохімічний чинник.

4.1.2. Порушення природних геохімічних циклів людиною.

4.1.3. Техногенні ландшафти.

4.1.4. Пріоритетні забруднювачі.

Ключові поняття

<i>Техногенез</i>	<i>Technogenesis</i>
<i>Антропізація</i>	<i>Anthropization</i>
<i>Техногенна міграція елементів</i>	<i>Man-made migration of elements</i>
<i>Технофільність</i>	<i>Technophilicity</i>
<i>Індустріальний техногенез</i>	<i>Industrial technogenesis</i>
<i>Техногенний ландшафт</i>	<i>Man-made landscape</i>
<i>Парагенетична асоціація елементів</i>	<i>Paragenetic association of elements</i>
<i>Рекультивація ландшафтів</i>	<i>Landscape reclamation</i>
<i>Пріоритетні забруднювачі</i>	<i>Priority pollutants</i>
<i>Хімічний міметизм</i>	<i>Chemical mimeticism</i>

4.1.1. Техногенез як геохімічний чинник

Концептуальні засади сприйняття людської діяльності як потужного геологічного та геохімічного чинника були закладені на початку ХХ століття.

Поняття **техногенез** уперше ввів у науковий обіг видатний геохім А. Е. Ферсман у 1922–1934 роках, визначивши його **як сукупність геохімічних процесів, зумовлених технічною та господарською діяльністю людства. Паралельно А. Е. Ферсман уживав термін антропізація, підкреслюючи**

специфіку хімічного перетворення геосферних оболонок Землі під впливом промисловості та сільського господарства.

Згодом зміст цієї концепції зазнав суттєвого розширення завдяки працям В. І. Вернадського про ноосферу, а також дослідженням О. І. Перельмана та М. А. Глазовської, які довели, що техногенез охоплює не лише геохімічні, а й механічні та геофізичні зміни всього біосферного комплексу.

У сучасному природознавстві під **техногенезом розуміють цілісну сукупність механічних, геохімічних і геофізичних процесів, пов'язаних із антропогенною діяльністю, що спричиняють масштабну трансформацію атмосфери, гідросфери, літосфери та біосфери.**

Основу геохімічної сутності техногенезу становить **техногенна міграція елементів** – процес перерозподілу, вилучення, транспортування та концентрування хімічних речовин, який за своїми масштабами та швидкістю докорінно змінює обличчя планети. Упродовж геологічної історії сформувався природний геохімічний фон, однак із настанням сучасного етапу, що позначається як **техногей** або **техноцен**, людина перетворилася на провідну геохімічну силу. Техногенна міграція суттєво відрізняється від природної абіогенної та біогенної міграції. Якщо природний перерозподіл речовин підпорядковується виключно фізико-хімічним законам довкілля, таким як температура, тиск чи окисно-відновний потенціал, то техногенні потоки визначаються перш за все соціально-економічними потребами суспільства, зростанням видобутку мінеральної сировини, збільшенням потужності промислової техніки та накопиченням відходів.

Для кількісної оцінки інтенсивності залучення окремих хімічних елементів у техногенний колообіг А. Е. Ферсман запропонував фундаментальний показник – **технофільність**.

Показник **технофільність (T)** є відношення щорічного видобутку або вилучення хімічного елемента (D , вираженого в тоннах) до його кларка в земній корі (K , вираженого у відсотках або масових частках):

$$T = \frac{D}{K}.$$

Аналіз величин технофільності дає змогу виявити глибокі диспропорції в антропогенному вилученні речовини. Елементи з низьким вмістом у земній корі, але високим ступенем промислового використання, такі як мідь, срібло, свинець, цинк або золото, виявляють надзвичайно високі показники технофільності. Це свідчить про те, що антропогенні міграційні потоки цих елементів багаторазово перевищують їхні природні розсіяні потоки, що неминуче створює передумови для формування штучних геохімічних аномалій.

У своєму історичному розвитку техногенез пройшов кілька послідовних етапів. На початкових стадіях аграрний техногенез виявлявся у механічному впливі на ґрунтовий покрив та зміні біогеохімічних циклів на обмежених площах. Подальший розвиток спричинив **індустріальний техногенез**, який характеризується масовим видобутком корисних копалин, інтенсивним спалюванням викопного палива та кардинальним погіршенням якості довкілля внаслідок утворення гігантських обсягів промислових відходів. На сучасному етапі постає завдання переходу до **керованого техногенезу**, прикладом якого є замкнені гідромеліоративні та безвідходні технологічні системи, орієнтовані на обмеження антропогенного тиску в межах природоохоронного законодавства.

Геохімічна діяльність людини виражається у двох основних просторово-часових формах. **Первинний техногенез** проявляється на початковому етапі господарського освоєння нових територій і охоплює значні площі, що яскраво ілюструється освоєнням цілинних земель чи розробкою нових гірничовидобувних басейнів. Натомість **вторинний техногенез** розгортається у вже освоєних регіонах і супроводжується повторною трансформацією речовини внаслідок функціонування промислових центрів, переробки накопичених відвалів, шламів та стічних вод. Крім того, виділяють **геологічний техногенез**, що полягає у зміні стану та складу надр внаслідок вилучення мінерально-сировинних ресурсів, та **біогеохімічний техногенез**, який спричиняє порушення термодинамічної рівноваги біосфери та біогеоценозів (табл. 4.1.1).

Таблиця 4.1.1

**Порівняльна характеристика природної
та техногенної геохімічної міграції**

Параметр порівняння	Природна геохімічна міграція	Техногенна геохімічна міграція
Джерело енергії	Сонячна радіація, внутрішнє тепло Землі, гравітація	Енергія спалювання викопного палива, атомна енергія, механічна робота машин
Швидкість процесів	Геологічний час (тис. та млн років)	Історичний час (роки, десятиліття)
Напрямок і характер	Замкнені або напівзамкнені біогеохімічні цикли, еволюційна рівновага	Переважно лінійні, незамкнені потоки, локальна та глобальна диспропорція
Керуючі фактори	Фізико-хімічні закони, біологічний кругообіг, клімат	Економічна доцільність, технологічний прогрес, обсяг видобутку
Продукти міграції	Природні мінерали, ґрунти, природні води, біомаса	Відходи, техногенні мінерали, ксенобіотики, техногенні аномалії

4.1.2. Порушення природних геохімічних циклів людиною

Природні біогеохімічні цикли – це збалансовані, саморегульовані системи колообігу речовин між абіотичним середовищем та живими організмами. Інтенсивна антропогенна діяльність спричиняє глибоку деструкцію цих циклів, перетворюючи еволюційно сформовані напівзамкнені кругообіги елементів у лінійні, незамкнені траєкторії перенесення речовини від місць видобутку до місць накопичення відходів. Головний механізм цього порушення полягає у вилученні з консервативного літосферного резервуара хімічних сполук, що перебували у малорухомому стані, та їх переведенні у високорухомі, розчинні та газоподібні форми, які легко залучаються до активного біосферного колообігу.

У результаті функціонування промисловості, транспортних мереж та агровиробництва виникають дві протилежні, але взаємопов'язані тенденції. З одного боку, відбувається **техногенне розсіювання** елементів у середовищах, де їхні природні концентрації були вкрай низькими, що супроводжується глобальним зростанням вмісту важких металів та токсикантів у атмосфері, гідросфері та верхніх горизонтах ґрунту. З іншого боку, спостерігається **техногенна концентрація** речовин у вигляді відвалів гірничих порід, шламосховищ, хвостосховищ та сміттєзвалищ, що створює надпотужні локальні осередки забруднення.

Антропогенний тиск спричиняє зміну функціонування природних геохімічних бар'єрів. Під поняттям **геохімічний бар'єр** розуміють ділянку шляху міграції, на якій відбувається різке зменшення інтенсивності перенесення елемента та його масове висадження у тверду фазу. Внаслідок вилучення мінеральної сировини, закислення середовища чи зміни окисно-відновних умов природні бар'єри втрачають акумулятивну здатність. Наприклад, надходження кислих шахтних і промислових вод зміщує показники кислотно-основної рівноваги (рН) та окисно-відновного потенціалу (Eh), що призводить до руйнування сорбційних бар'єрів ґрунту, переведення важких металів у водорозчинний стан та їх вимивання в підземні водоносні горизонти.

Глобальна трансформація зачіпає цикли всіх провідних біофільних елементів. Колообіг Карбону порушується через масове спалювання викопного палива та дефорестацію, що вивільняє в атмосферу мільярди тонн диоксиду вуглецю, перевищуючи асиміляційну здатність океану та рослинності. Колообіг Нітрогену та Фосфору зазнав радикальних змін унаслідок промислової фіксації Нітрогену для виробництва мінеральних добрив та інтенсивного видобутку фосфоритів. Це зумовлює масовий змив поживних речовин з агроландшафтів та спричиняє евтрофікацію прісноводних і прибережних морських екосистем. Не менш загрозливими є зміни в циклах металів, де антропогенний **техногенний геохімічний потік** міді, цинку, свинцю та ртуті у кілька разів перевищує їхні природні вивітрювальні та вулканічні потоки.

Тривалий техногенний вплив призводить до зниження такого критичного показника, як **буферна ємність** екосистем – здатності природного середовища нейтралізувати зовнішні фізико-хімічні впливи без зміни власної структури. Коли кількість надхідних забруднювачів перевищує порогові значення сорбційної та нейтралізуючої здатності ґрунтового вбирного комплексу, відбуваються незворотні зміни термодинамічної рівноваги біосфери, руйнування біогеоценозів та втрата ними самовідновлювальної здатності.

4.1.3. Техногенні ландшафти

Наслідком глибинного механічного, геохімічного та геофізичного перетворення біосфери є формування нових просторових структур – техногенних ландшафтів. Під терміном **техногенні ландшафти** розуміють штучно створені або докорінно змінені людською діяльністю природно-територіальні комплекси, у яких геохімічна колообіг речовин, енергетичний баланс та морфологічна будова перебувають під вирішальним контролем господарської діяльності. На відміну від природних ландшафтів, структура яких визначається взаємодією рельєфу, клімату та геологічної основи, геохімічний профіль техногенного ландшафту формується залежно від профілю промислового, сільськогосподарського чи містобудівного освоєння території.

Формування техногенних ландшафтів супроводжується виникненням специфічних хімічних утворень, відомих як **парагенетична асоціація елементів**. Цей термін позначає групи хімічних елементів, які закономірно концентруються та мігрують разом унаслідок певного технологічного процесу. Наприклад, для територій навколо підприємств кольорової металургії характерна парагенетична асоціація свинцю, цинку, кадмію та міді, тоді як для інтенсивних агроландшафтів властивий парагенезис азоту, фосфору, калію та арсену.

Морфологічна та геохімічна різноманітність техногенних ландшафтів зумовлює необхідність їх детальної систематизації за характером господарського впливу.

Гірничопромислові ландшафти виникають у зонах видобутку та первинної переробки корисних копалин. Вони охоплюють кар'єри, шахтні відвали, терикони, хвостосховища та провальні воронки. Для цих комплексів властиве повне знищення природного ґрунтового покриву, оголення глибоко-залеглих гірських порід та інтенсивний розвиток ерозійних процесів. З геохімічної точки зору гірничопромислові ландшафти є джерелами потужних кислотних або лужних сольових потоків, збагачених сульфідами, важкими металами та токсичними сполуками, що проникають у суміжні природні середовища.

Промислово-селітебні (міські) ландшафти формуються на територіях щільної міської забудови та промислових вузлів. Вони характеризуються значним запечатуванням поверхні асфальтовими та бетонними покриттями, зміною гідрологічного режиму та створенням специфічних штучних ґрунтів – **техноземів** та антропоземів. Геохімічна специфіка міських ландшафтів полягає у формуванні стійких геохімічних аномалій розсіяння, збагачених важкими металами, нафтопродуктами, канцерогенними вуглеводнями та пиловими аерозолями.

Агрогенні ландшафти (агrolандшафти) утворюються у процесі сільськогосподарського використання території. Вони зазнають систематичного внесення мінеральних добрив, пестицидів та механічного обробітку ґрунту. У разі недотримання екологічних норм в агrolандшафтах розвиваються деградаційні явища: прискорена водна та вітрова ерозія, виснаження гумусового потенціалу, а в умовах штучного зрошення – вторинне засолення ґрунтів та ґрунтових вод.

Аквально-техногенні (гідромеліоративні) ландшафти виникають у результаті будівництва водосховищ, каналів, ставків-накопичувачів та меліоративних систем. Вони суттєво змінюють місцевий гідродинамічний та гідрохімічний режим, спричиняють підтоплення або осушення прилеглих земель, а також змінюють інтенсивність розчинення та вилугування солей у ґрунтовому товщі (табл. 4.1.2).

Задля зменшення негативного геоекологічного впливу та відновлення екологічних функцій порушених територій

застосовується **рекультивация ландшафтів** – комплекс гірничотехнічних, інженерних, меліоративних та біологічних заходів, спрямованих на відновлення родючості ґрунтів, формування стійких рослинних угруповань та нейтралізацію техногенних геохімічних аномалій.

Таблиця 4.1.2

Систематизація основних типів техногенних ландшафтів

Тип ландшафту	Морфо-структурні елементи	Провідні геохімічні маркери / Забруднювачі	Екологічні та геоекологічні наслідки
Гірничо-промисловий	Кар'єри, терикони, хвостосховища, виїмки	Fe, Cu, S (сульфіди), As, Cd, Pb. кислі дренажні води	Зсуви, порушення водоносних горизонтів, токсичне отруєння ґрунтів і водотоків
Промислово-селітебний	Забудова, автошляхи, промзони, звалища	Pb, Zn, Hg, ПАВ, нафтопродукти, мікропластик	Запечаткування ґрунтів, формування техногенних геохімічних аномалій
Агрогенний	Рілля, садівничі масиви, зрошувальні канали	N, P, пестициди. Cd (з фосфорних добрив), залишкові агрохімікати	Виснаження гумусу, деструкція структури ґрунту, евтрофікація та замулення
Гідротехногенний	Водосховища, ставки-накопичувачі, канали	Легкорозчинні солі (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}), завислі речовини	Зміна рівня ґрунтових вод, вторинне засолення, абразія берегів

4.1.4. Пріоритетні забруднювачі

Величезна номенклатура речовин, що надходять у навколишнє середовище внаслідок господарської діяльності,

викликає необхідність визначення найбільш небезпечних сполук для вжиття першочергових природоохоронних заходів. У науковій практиці такі речовини позначають як **пріоритетні забруднювачі** – хімічні елементи або їхні сполуки, які характеризуються високою токсичністю, високими темпами техногенного накопичення, стійкістю в довкіллі та здатністю акумулюватися в живих організмах.

Зарахування речовини до категорії пріоритетних забруднювачів ґрунтується на комплексній оцінці низки фізико-хімічних та екотоксикологічних критеріїв. Вирішальне значення мають обсяги антропогенного надходження речовини в біосферу та показники її технофільності. Важливим критерієм є **персистентність** – здатність сполуки тривалий час зберігати свою хімічну структуру в природних умовах, опираючись біодеградації, фотолізу та гідролізу. Окрім цього, враховуються здатність до біоаккумуляції в тканинах та **біомагніфікація** – прогресуюче зростання концентрації токсиканта при переході від нижчих до вищих трофічних рівнів харчового ланцюга.

Серед усього спектра антропогенних забруднювачів провідну роль відіграють важкі метали. Термін важкі метали застосовують до металічних елементів, питома маса яких перевищує 5 г/см³, або атомний номер перевищує 20 (чи атомна маса більше 50 умовно-атомних одиниць). До найнебезпечніших представників цієї групи належать свинець, кадмій, ртуть, арсен, мідь, цинк, хром та нікель. На відміну від органічних забруднювачів, важкі метали не піддаються біологічному розкладу і лише змінюють свої хімічні форми.

Потрапляючи у ґрунтовий покрив, важкі метали розподіляються між трьома основними фізико-хімічними станами:

Водорозчинна форма являє собою наймобільнішу та біологічно доступну фазу, представлена вільними іонами та розчинними органічними комплексами в ґрунтовому розчині, які легко засвоюються рослинами або вимиваються у водні об'єкти.

Обмінна форма складається з іонів металів, утриманих ґрунтовим вбирним комплексом за рахунок електростатичних

сил сорбції, які спроможні переходити у розчин при зміні сольового складу або закисленні середовища.

Необмінна форма містить метали, міцно фіксовані всередині кристалічних ґраток вторинних мінералів, у формі важкорозчинних оксидів, гідроксидів або стійких органомінеральних комплексонів, що робить їх тимчасово інертними.

Накопичення важких металів у верхніх шарах ґрунту викликає деструкцію ґрунтової мікрофлори, пригнічення ферментативної активності та погіршення умов росту культурних рослин.

Другою групою пріоритетних токсикантів є **стійкі органічні забруднювачі (СОЗ)** – синтетичні ксенобіотики, що включають хлорорганічні пестициди (наприклад, ДДТ, гексахлорбензол), поліхлоровані біфеніли (ПХБ), а також високотоксичні побічні продукти промислового спалювання – поліхлоровані дибензо-*p*-діоксини та дибензофурани. Вони мають високу ліпофільність, легко розчиняються в жирах організмів, спричиняючи канцерогенні, мутагенні та ендокринні порушення.

Окрему категорію становлять **техногенні радіонукліди**, що вивільняються внаслідок діяльності підприємств ядерно-паливного циклу, випробувань ядерної зброї або радіаційних аварій. Найбільшу геоекологічну небезпеку становлять довгоживучі ізотопи цезію-137 (^{137}Cs), стронцію-90 (^{90}Sr), а також альфа-випромінювачі плутонію (^{239}Pu) та америцію (^{241}Am). Специфіка радіонуклідів полягає у явищі **хімічний мімітизм** – їхній структурній подібності до важливих біогенних елементів. Зокрема, стронцій-90 заміщує кальцій у кісткових тканинах, а цезій-137 є метаболічним аналогом калію у клітинних структурах, що призводить до тривалого внутрішнього опромінення організмів (табл. 4.1.3).

Аналіз техногенезу як провідного геохімічного чинника сучасності демонструє докорінну перебудову всієї біосферної системи Землі. Масштаби вилучення, переробки та розсіяння речовини людством досягли рівня глобальних геологічних процесів, а показники технофільності окремих металів свідчать про багаторазове перевищення антропогенних потоків над природними геохімічними фонами.

Таблиця 4.1.3

Матриця пріоритетних забруднювачів біосфери

Група забруднювачів	Основні хімічні представники	Головні джерела техногенного надходження	Ознаки еко-токсичності та поведінка у довкіллі
Важкі метали	Pb, Cd, Hg, As, Cr, Zn, Cu	Кольорова та чорна металургія, автотранспорт, спалювання вугілля, хімічна промисловість, фосфорні добрива	Висока токсичність, трансформація фазових форм у ґрунті, накопичення у біомасі, ферментативне пригнічення
Стійкі органічні забруднювачі (CO ₃)	ДДТ, ПХБ, діоксини. фурани. пестициди	Агрохімічна промисловість, спалювання відходів, електротехнічне виробництво	Екстремальна стійкість, висока ліпофільність. біомагніфікація у трофічних ланцюгах, канцерогенез
Техногенні радіонукліди	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ²³⁹ Pu, ²⁴¹ Am	Ядерна енергетика, радіохімічна переробка, випробування зброї, техногенні аварії	Іонізуюче випромінювання, хімічний міметизм біогенних елементів (Ca, K). тривалий період напіврозпаду

Деструкція природних біогеохімічних циклів, виражена у переході від замкнених колообігів до відкритих лінійних потоків, призводить до поступового виснаження буферної ємності ґрунтів та водних екосистем. Наслідком цього є поширення різноманітних техногенних ландшафтів, геохімічний профіль яких визначається не природною еволюцією, а характером технологічних процесів і формуванням специфічних парагенетичних асоціацій елементів.

Подолання кризових явищ геохімічного техногенезу вимагає переходу до керованого техногенезу. Це передбачає впровадження принципово нових технологічних рішень із замкненим циклом речовини, комплексне використання сировини, здійснення системного моніторингу пріоритетних

забруднювачів, а також проведення масштабної рекультивациї порушених ландшафтів для відновлення екологічної рівноваги біосфери.

Питання для самоперевірки

1. Хто і коли вперше ввів у науковий обіг термін «техногенез», та як змінювалося розуміння цього явища від вихідних ідей А. Е. Ферсмана та В. І. Вернадського до сучасних наукових уявлень?

2. Що позначає показник технофільності хімічного елемента, за якою формулою він розраховується та про що свідчать його високі значення для окремих металів?

3. У чому полягають фундаментальні відмінності між природною та техногенною геохімічною міграцією елементів (за джерелами енергії, швидкістю, керуючими факторами та продуктами)?

4. Як антропогенна діяльність перетворює еволюційно сформовані напівзамкнені біогеохімічні цикли елементів у лінійні незамкнені потоки?

5. У чому полягає сутність процесів техногенного розсіювання та техногенної концентрації речовин, і як техногенез руйнує природні геохімічні бар'єри й буферну ємність екосистем?

6. Дайте визначення поняттю «техногенний ландшафт». Що таке парагенетична асоціація елементів і як вона формується?

7. Охарактеризуйте основні типи техногенних ландшафтів (гірничопромислові, промислово-селітебні, агрогенні, гідротехногенні) та притаманні їм провідні забруднювачі й екологічні наслідки.

8. За якими основними фізико-хімічними та екотоксикологічними критеріями хімічні речовини відносять до категорії пріоритетних забруднювачів довкілля?

9. Назвіть три основні фізико-хімічні форми знаходження важких металів у ґрунтовому покриві та поясніть, яка з них є найрухомішою і найбільш біологічно доступною.

10. У чому полягає сутність явищ «персистентність», «біомагніфікація» та «хімічний міметизм» у контексті

екологічної небезпеки стійких органічних забруднювачів і техногенних радіонуклідів?

Практичне заняття

ОСНОВНІ ТИПИ ТЕХНОГЕНЕЗУ

Мета: Сформувати системні знання про техногенез як потужний геохімічний та геологічний чинник; засвоїти сутність техногенної міграції елементів, особливості формування техногенних ландшафтів та екотоксикологічні характеристики пріоритетних забруднювачів.

Питання та задачі для обговорення

1. Як змінювалося розуміння техногенезу від праць А. Е. Ферсмана та В. І. Вернадського до сучасних наукових уявлень?
2. У чому полягають фундаментальні відмінності між природною та техногенною геохімічною міграцією речовин (джерела енергії, часові масштаби, напрямки потоків)?
3. Що відображає показник технофільності елемента, і чому метали з низьким кларком у земній корі нерідко мають екстремально високі значення технофільності?
4. Як людська діяльність перетворює замкнені природні цикли біофільних елементів (C, N, P) на лінійні техногенні потоки?
5. Як зміни рН та Eh середовища під впливом промислових стоків призводять до втрати сорбційної здатності природних бар'єрів та вимивання важких металів?
6. Що розуміють під буферною ємністю довкілля, і які екологічні наслідки настають при її перевищенні?
7. Наведіть приклади парагенетичних асоціацій елементів для гірничопромислових, металургійних та агрогенних ландшафтів.
8. Порівняйте морфоструктуру та провідні забруднювачі гірничопромислових і промислово-селітебних ландшафтів.
9. Які існують фазові форми важких металів у ґрунті, і яка з них становить найбільшу загрозу для біоти?

10. Поясніть механізми дій персистентності, біомагніфікації та хімічного міметизму (на прикладі ^{90}Sr і ^{137}Cs).

11. Щорічний світовий видобуток свинцю становить $4,5 \cdot 10^6$ тонн, а його кларк у земній корі дорівнює $1,6 \cdot 10^{-3}\%$. Щорічний видобуток заліза становить $2,5 \cdot 10^9$ тонн, при його кларку 4,65 %. Обчисліть для них показник технофільності. Порівняйте отримані значення та зробіть висновок, який із цих елементів створює вищий потенціал для формування штучних геохімічних аномалій у біосфері.

12. За результатами лабораторного аналізу проби ґрунту поблизу міського автошляху загальний вміст Кадмію становить 10 мг/кг. Встановлено, що у водорозчинній формі перебуває 1,5 мг/кг; в обмінній формі – 3,5 мг/кг; у необмінній (міцнозв'язаній) формі – 5,0 мг/кг. Розрахуйте частку (у відсотках) рухомої (потенційно біодоступної) фракції Кадмію, яка складається з суми водорозчинної та обмінної форм. Оцініть екологічні ризики для рослинності та підземних вод, якщо внаслідок випадання кислих дощів показник рН ґрунту знизиться, спричинивши перехід частини обмінної форми у водорозчинну.

13. Унаслідок аварії на підприємстві ядерно-паливочного циклу в ґрунт потрапив радіонуклід Стронцій-90, який є хімічним аналогом Кальцію. Рослинність засвоює з ґрунту Кальцій і Стронцій у співвідношенні 1:0,05 (на 100 мг Са припадає 5 мг ^{90}Sr). Поясніть явище хімічного міметизму та вкажіть, у яких тканинах організму тварин і людини накопичуватиметься ^{90}Sr замість Са. Розрахуйте, скільки міліграмів ^{90}Sr потрапить до організму корови та відкладеться в її кістковій тканині, якщо з добовим раціоном корму вона засвоює 60 г Кальцію.

Практичні кейси

Кейс № 1. «Екологічний аудит гірничопромислового ландшафту та кислотний дренаж»

Контекст: Ваша група працює в якості комісії з екологічного аудиту на території покинутого залізо-рудного та сульфідного кар'єру. У результаті тривалого контакту відвалів із

дощовими водами та киснем повітря утворилися кислотні дренажні води ($pH = 3,5$), які потрапляють у місцеву річку. Ґрунти навколо кар'єру зазнали сильного закислення, що призвело до деструкції сорбційного геохімічного бар'єра.

Завдання:

1. Поясніть, як зміна показників pH та Eh у даному гірничо-промисловому ландшафті спричинила руйнування сорбційних бар'єрів та перевела необмінні форми важких металів у мобільні водорозчинні.
2. Опишіть, як це порушення впливає на буферну ємність суміжних природних водних екосистем.
3. Запропонуйте комплекс заходів із первинної гірничо-технічної та біологічної рекультивації цього ландшафту для нейтралізації техногенної геохімічної аномалії.

Кейс № 2. «Оцінка ризиків агрогенного ландшафту та явище евтрофікації»

Контекст: Агрохолдинг упродовж 10 років інтенсивно експлуатував агроландшафт, уносячи підвищені норми азотних та фосфорних добрив, а також хлорорганічних пестицидів для захисту врожаю. Останні моніторингові дослідження виявили: різке зниження вмісту гумусу та руйнування буферної ємності ґрунту; масове цвітіння (евтрофікацію) сусіднього ставка внаслідок змиву агрохімікатів; Виявлення слідів токсикантів у тканинах риби та місцевої птиці.

Завдання:

1. Опишіть, як саме сільськогосподарська діяльність перетворила природні напівзамкнені цикли Нітрогену та Фосфору на незамкнені лінійні техногенні потоки.
2. Визначте, які з унесених речовин належать до стійких органічних забруднювачів. Поясніть механізм їхнього накопичення в рибі та птиці, спираючись на поняття *персистентність* та *біомагніфікація*.
3. Сформулюйте план дій для переходу від деструктивного агротехногенезу до керованого техногенезу на цій території (включаючи оптимізацію добрив та водоохоронні заходи).

Кейс № 3. «Радіоекологічна оцінка промислово-селітебної зони та хімічний міметизм»

Контекст: Унаслідок локальної аварії на промислово-енергетичному об'єкті поблизу міського (селітебного) ландшафту відбувся викид техногенних радіонуклідів – Цезію-137 та Стронцію-90. Частина забруднення осіла на міських ґрунтах (антропоземах) та прилеглих пасовищах. До вашої екологічної групи звернулася місцева громада з проханням оцінити довгострокові ризики для здоров'я населення та якості місцевої сільськогосподарської продукції (молока та городини).

Завдання:

1. Поясніть сутність явища хімічного міметизму для ізотопів Цезію-137 та Стронцію-90. Клітинними аналогами яких біогенних елементів вони є?

2. Опишіть ланцюг міграції цих радіонуклідів: «ґрунт → рослина → тварина/людина». У яких саме органах і тканинах організму накопичуватиметься кожен із цих ізотопів та чому це створює тривале внутрішнє опромінення?

3. Запропонуйте контрзаходи (геохімічні, агротоксикологічні чи інженерні), які дозволять зменшити надходження цих радіонуклідів із ґрунту в рослини (наприклад, внесення певних мінеральних елементів-антагоністів або вапнування).



ТЕМА 4.2. ГЕОХІМІЯ ОСНОВНИХ ТИПІВ ТЕХНОГЕННИХ ЛАНДШАФТІВ



Про що ви дізнаєтесь у цій темі:

- 4.2.1. Геохімічні особливості міст.
- 4.2.2. Геохімічні особливості гірничо-промислових територій.
- 4.2.3. Геохімічні особливості сільськогосподарських та інших ландшафтів.
- 4.2.4. Еколого-геохімічне оцінювання навколишнього середовища.

Ключові поняття

<i>Техногенний ландшафт</i>	<i>Man-made landscape</i>
<i>Урболандшафт (міський ландшафт)</i>	<i>Urban landscape (urban landscape)</i>
<i>Урбогеохімічна аномалія</i>	<i>Urbogeochemical anomaly</i>
<i>Педогеохімічний бар'єр</i>	<i>Pedogeochemical barrier</i>
<i>Гірничо-промисловий ландшафт</i>	<i>Mining landscape</i>
<i>Терикон (відвал відходів гірничого виробництва)</i>	<i>Waste heap (dump of mining waste)</i>
<i>Хвостосховище</i>	<i>Tailings</i>
<i>Кисла шахтна (руднична) дренажна вода</i>	<i>Acid Mine Drainage, AMD</i>
<i>Геохімічна арена</i>	<i>Geochemical arena</i>
<i>Агроландшафт (сільськогосподар- ський ландшафт)</i>	<i>Agrolandscape (agricultural landscape)</i>
<i>Техногенна евтрофікація</i>	<i>Man-made eutrophication</i>

4.2.1. Геохімічні особливості міст

Формування хімічного складу урбанізованого середовища відбувається внаслідок накладання потужних антропогенних потоків речовини на природний ландшафтно-геохімічний фон, що докорінно змінює шляхи міграції, механізми диференціації та форми знаходження хімічних елементів.

Техногенний ландшафт – це географічний ландшафт, хімічна структура, фізичний стан, енергетичний баланс та міграція елементів у якому суттєво змінені внаслідок господарської діяльності людини, що призводить до виникнення штучних кругообігів речовини.

Урболандшафт (міський ландшафт) – це різновид техногенного ландшафту, що являє собою гетерогенну систему, у межах якої природний рельєф, ґрунтовий покрив, поверхневі та підземні води і приземна атмосфера трансформовані забудовою, транспортними мережами, промисловими об'єктами та комунальною інфраструктурою.

Головною геохімічною рисою міських ландшафтів є формування контрастних техногенних аномалій широкого спектра хімічних елементів, насамперед важких металів та металоїдів.

Урбогеохімічна аномалія – це локальна або регіональна зона стійкого підвищення концентрацій хімічних елементів та їхніх сполук у геокомпонентах міського середовища (ґрунтах, атмосферному повітрі, підземних і поверхневих водах, сніговому покриві, рослинності), що суттєво перевищує природний геохімічний фон.

Міграційні процеси в містах здійснюються через три основні геохімічні середовища: повітряне (атмогеохімічні потоки), водне (гідрогеохімічні потоки) та тверде (педогеохімічні та літогеохімічні накопичення). Основні джерела надходження елементів охоплюють викиди автотранспорту, ТЕЦ, металургійних та машинобудівних підприємств, спалювання відходів, стирання шин та гальмівних колодок, використання протиожеледних реагентів, а також руйнування будівельних матеріалів.

Автотранспорт є головним постачальником у міське середовище таких елементів, як Плюмбум, Цинк, Кадмій, Купрум, Стибій та Вісмут. Стирання автомобільних шин збагачує ґрунти та пил цинком і кадмієм, тоді як знос гальмівних накладок є джерелом міді та стибію. Внесення протиожеледних сумішей на основі натрій хлориду та кальцій хлориду викликає техногенне засолення ґрунтів і приземних повітряних мас.

Особливе місце в геохімії міст посідає трансформація ґрунтового покриву та формування урбаноземів. Завдяки постійному надходженню будівельного сміття, попелу, залишків цементу та вапна ґрунти міст піддаються підлужуванню. Реакція ґрунтового розчину змінюється у бік слаболужної та лужної (рН 7,5–8,5). Це зумовлює виникнення специфічних геохімічних бар'єрів³.

Педогеохімічний бар'єр – це ділянка ґрунтового профілю або біосферної межі, де на короткій відстані відбувається різке зменшення інтенсивності міграції хімічних елементів внаслідок зміни фізико-хімічних умов (рН, Eh, наявність сорбентів), що призводить до їх осадження та концентрування.

За умов лужного середовища міських ґрунтів більшість важких металів (Ферум, Купрум, Плюмбум, Цинк, Нікол) втрачають рухливість і осаджуються у формі гідроксидів або карбонатів, утворюючи потужні поверхневі педогеохімічні аномалії. Для оцінки просторового накопичення речовин у міських ландшафтах використовують показники абсолютного (ПАН) та відносного (ПВН) накопичення (табл. 4.2.1).

Таблиця 4.2.1

Основні характеристики геохімічних потоків

Геохімічний потік	Основні джерела виникнення	Типові елементи-індикатори та асоціації
Атмогеохімічний	Викиди автотранспорту, ТЕЦ, спалювання побутових відходів	Pb, Zn, Cd, Cu, V, Ni, S, C _{орг}
Гідрогеохімічний	Зливовий сток, поверхневий злив, комунально-побутові стіки	Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , Zn, C _{орг}
Педогеохімічний	Осідання аерозолів, внесення реагентів, складування відходів	Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Cr, As, Ni

Показник абсолютного накопичення (ПАН) – це величина, що відображає масу хімічного елемента (у тоннах на квадратний кілометр), яка накопичилася внаслідок природних або техногенних процесів на одиниці площі аномалії в концентраціях, що перевищують фоновий рівень.

Показник відносного накопичення (ПВН) – це безрозмірна відносна величина, що характеризує ступінь збагачення техногенної аномалії конкретним елементом з урахуванням його фонові або кларкової концентрації, що дозволяє порівнювати геохімічний спектр забруднення різних міських ландшафтів.

На рис. 4.2.1 подано вертикальний зріз урбоєкосистеми. На ній поєднуються джерела емісії (автотранспортні магістралі, промислові труби), шляхи транзиту (атмосферне розсіювання, поверхневий зливовий сток) та зони акумуляції з фаціальними змінами рН від кислих локальних зон промислових викидів сполук сульфуру до лужних зон інтенсивного цементного пиління та застосування солей, де формується поверхневий лужний сорбційно-карбонатний бар'єр у шарі 0–20 см.

4.2.2. Геохімічні особливості гірничо-промислових територій

Гірничо-промислові території належать до ландшафтів з найбільш глибокою руйнацією геологічного середовища та первинного біогеохімічного колообігу. Вилучення з надр мільйонів тонн гірських порід, їх подрібнення, піддавання дії атмосферного кисню та атмосферних опадів викликає інтенсифікацію процесів техногенного гіпергенезу.

Гірничо-промисловий ландшафт – це штучно сформований або глибоко трансформований видобувною, збагачувальною та переробною промисловістю ландшафтний комплекс, що характеризується докорінною зміною рельєфу, порушенням режиму підземних вод і виходом на денну поверхню залігаючих у глибині порід та мінералів.

Головними структурно-техногенними елементами цих територій є кар'єри, шахти, породні відвали та хвостосховища.

Терикон (відвал відходів гірничого виробництва) – це штучний насип розкритих чи вміщувальних порід або некондиційних руд, вилучених під час підземної або відкритої розробки родовищ, який перебуває в умовах відкритого впливу агентів вивітрювання.

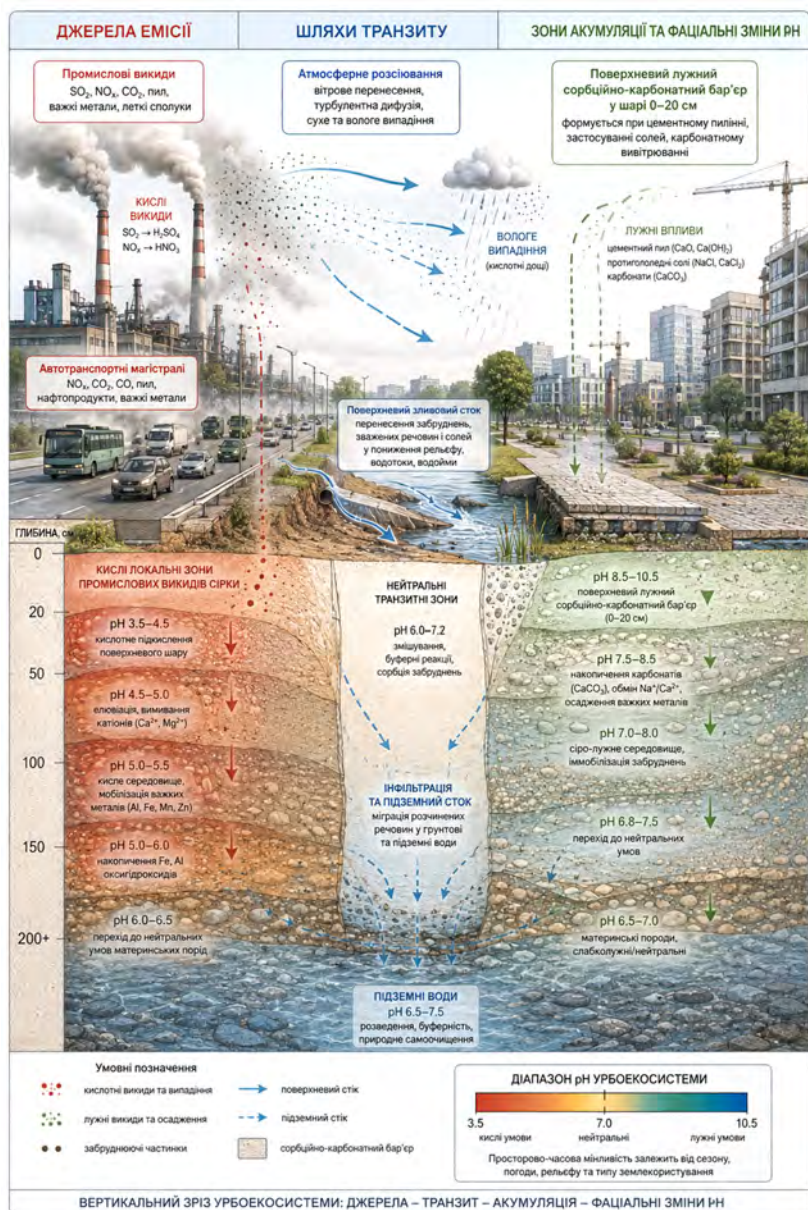


Рис. 4.2.1. Вертикальний зріз урбоекосистеми

Хвостосховище – це спеціалізована гідротехнічна споруда, призначена для прийому та збереження дрібнодисперсних відходів збагачення корисних копалин (хвостів), які містять залишки технологічних реагентів та вторинні мінеральні фази.

Центральним геохімічним процесом у гірничо-промислових ландшафтах, де видобуваються вугілля, сульфідні та поліметалічні руди, є окиснення сульфідів. Під час контакту піриту (FeS_2), марказиту та халькопіриту (CuFeS_2) з киснем повітря та водою за участю ацидофільних хемолітотрофних бактерій (зокрема *Acidithiobacillus ferrooxidans*) відбувається генерація кислоти.

Кисла шахтна (руднична) дренажна вода (Acid Mine Drainage, AMD) – це високомінералізований токсичний водний розчин з екстремально низькими значеннями pH 1,5–4,0, що утворюється внаслідок окиснення сульфідних мінералів у відвалах і шахтних виробках та містить високі концентрації сульфат-іонів, заліза та токсичних важких металів.

Хімічна реакція окиснення піриту описується рівнянням:



Утворення вільних йонів H^+ зумовлює розчинення вміщувальних силікатів та карбонатів і вилуговування з руд широкого спектра високотоксичних елементів: Cd, As, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, U. Ці елементи у формі вільних гідратованих іонів або сульфатних комплексів переносяться з поверхневим та підземним стоком у межах геохімічних арен.

Геохімічна арена – це каскадне поєднання елементарних геохімічних ландшафтів, зв'язаних єдиним напрямком техногенного міграційного потоку речовини від джерела забруднення до кінцевого басейну акумуляції.

На шляху міграції кислих дренажних вод при зустрічі з карбонатними породами або нейтральними підземними водами формуються нейтралізуючі киснево-лужні та сорбційні геохімічні бар'єри. На цих бар'єрах відбувається осадження ферум та алюміній гідроксидів ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Al}(\text{OH})_3$) – утворюються ярозитові відклади та «жовті кеки», які сорбують з розчину значні кількості арсену, плумбуму тощо.

Важливу роль у мобілізації та зв'язуванні елементів відіграють гумусові речовини ґрунтів і донних відкладів. Молекули гумусу мають велику кількість активних функціональних груп (карбоксильних, фенольних, спиртових), здатних до йонного обміну H^+ на метали (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+}) та утворення розчинних або хелатних комплексів. Залежно від хімічної природи гумусових фракцій, низкомолекулярні фульвокислоти утворюють із важкими металами рухомі водорозчинні сполуки, що сприяє їхній активній міграції з водним стоком. Натомість високомолекулярні гумінові кислоти за взаємодії з полівалентними катіонами формують малорозчинні хелати, які осідають у верхніх ґрунтових горизонтах і донних мулах. Таке осадження зумовлює виникнення потужного органо-мінерального геохімічного бар'єра, який запобігає вимиванню токсичних елементів у глибокі підземні водоносні горизонти. Отже, цей подвійний механізм мобілізації та іммобілізації робить гумусові речовини ключовим природним регулятором біодоступності й екотоксичності більшості мікроелементів у біосфері.

На рис. 4.2.2. подано геохімічну диференціацію у зоні впливу терикону. На ньому відображено верхню зону аерації з надходженням кисню та водяної пари, процеси внутрішнього окиснення вуглистої речовини з виділенням газів (SO_2 , CO), формування кислих вилуговувальних розчинів у підшві відвалу, а також зони осадження гідроксидів феруму та сорбції As, Cu, Cd при контакті з фоновими нейтральними ґрунтами.

4.2.3. Геохімічні особливості сільськогосподарських та інших ландшафтів

Трансформація природних біогеохімічних циклів у відкриті техногенно-регульовані системи є наслідком інтенсифікації сільськогосподарського виробництва. Формування хімічного складу агроландшафтів визначається як спрямованим внесенням агрохімікатів, так і прискореними процесами деградації ґрунтового покриву.

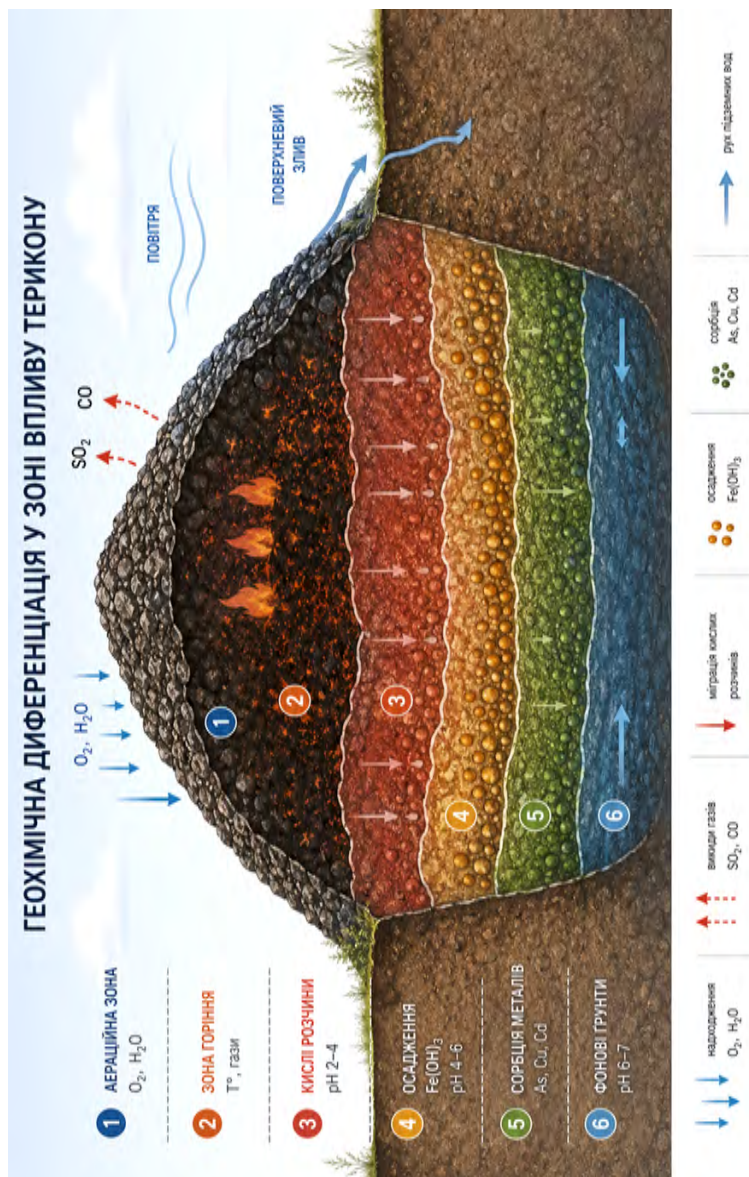


Рис. 4.2.2. Геохімічна диференціація у зоні впливу терикону (схематичний розріз відвалу)

Агроландшафт (сільськогосподарський ландшафт) – це антропогенно трансформований ландшафт, природний біогеохімічний колообіг речовин у якому цілеспрямовано видозмінений людиною шляхом внесення добрив, пестицидів, проведення меліорації та обробітку ґрунту з метою одержання сільськогосподарської продукції.

Систематичне застосування мінеральних добрив та пестицидів виступає головним чинником хімічної трансформації агроландшафтів. Азотні добрива піддаються процесам нітрифікації, що супроводжується закисленням ґрунтів і вимиванням Ca^{2+} та Mg^{2+} . Фосфорні добрива, вироблені з природних фосфоритів та апатитів, несуть техногенні домішки важких металів та радіонуклідів, насамперед кадмію, стронцію та урану. Накопичення кадмію в агроґрунтах становить високу еколого-геохімічну небезпеку через його високу рухливість і біотоксичність.

Найбільш руйнівним процесом геохімічної деградації агроландшафтів є ерозія ґрунтів.

Ерозія ґрунту – це процес руйнування та знесення верхнього найродючішого гумусового горизонту ґрунту під дією водних потоків (водна ерозія), вітрових мас (вітрова ерозія або дефляція), а також механічного впливу сільськогосподарської техніки (технічна ерозія).

Водна ерозія поділяється на краплинну (руйнування агрегатів ударами крапель дощу), площинну або поверхневу (змив гумусового шару безнапірним стоком) та лінійну (глибинну й бічну, що призводить до утворення вимоїн та ярів). Краплинна ерозія руйнує ґрунтовий каркас, а утворений пил замулює пори, знижуючи водопроникність ґрунту. Глибинна лінійна ерозія формує яружно-балочні системи, що викликає висушування території.

Вітрова ерозія (дефляція) виявляється у формі повсякденного видування дрібноти та пилових бур. Залежно від розміру часток перенесення матеріалу здійснюється трьома механізмами: підвіскою (зависання найдрібніших часток у повітрі), сальтацією або засолюванням (стрибокподібне переміщення часток середнього розміру) та поверхневою повзучістю (перекочування великих піщаних фракцій).

Пилові бурі здатні знести протягом кількох годин гумусовий шар, розбудований природними біоценозами протягом тисячоліть.

Геохімічні наслідки ерозії виявляються у систематичному вимиванні та видуванні органічної речовини (гумусу), втраті азоту, фосфору, калію та основних катіонів – кальцію й магнію. Змиті речовини потрапляють у річки й водойми, що зумовлює техногенну евтрофікацію.

Техногенна евтрофікація – це процес погіршення якості водних об'єктів внаслідок надходження біогенних елементів (фосфору та азоту) зі зливом добрив з агроландшафтів, що спричиняє спалах біомаси мікроводоростей («цвітіння» води) та дефіцит кисню.

За умов недоцільного поверхневого зрошення в аридних та семіаридних регіонах розвивається вторинне засолення. Вторинне засолення ґрунтів – це накопичення токсичних для рослин легкорозчинних солей (NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2) у верхніх ґрунтових горизонтах унаслідок підйому мінералізованих ґрунтових вод під впливом надмірного або неправильно організованого зрошення.

Додатковим чинником руйнування ґрунтового покриву на пасовищах є зоогенна (пасовищна) ерозія, що виникає через перевищення допустимого навантаження худоби і викликає формування стежкових мереж та оголення ґрунту. Поріг екологічної стійкості агроландшафтів порушується при зростанні розораності земель понад 56 %, що переводить території до категорії нестійких та сильно деградованих.

Протиерозійний захист базується на впровадженні методів мінімального обробітку ґрунту, проведенні контурного обробітку, щільуванні ґрунтів на глибину до 60 см для збільшення водопроникності, а також створенні захисних лісових смуг.

Схема рис. 14.3 ілюструє основні механізми дефляції ґрунтів та їх зв'язок із рівнем екологічної стабільності агроландшафтів. У верхній частині показано три способи переміщення ґрунтових часток під дією вітру: підвіску (для часток $< 0,1$ мм), сальтацію (0,1–0,5 мм) та поверхнєве повзання

($> 0,5$ мм). Інтенсивність кожного механізму визначається гранулометричним складом ґрунту, швидкістю вітру та станом поверхні. Нижня частина рис. 4.2.3 відбиває узагальнену залежність між часткою ріллі у структурі сільськогосподарських угідь і показником екологічної стабільності ландшафту. Зі зростанням рівня розораності екологічна стабільність закономірно знижується внаслідок скорочення площ природної рослинності, послаблення захисної функції рослинного покриву та підвищення інтенсивності деградаційних процесів. Вертикальною пунктирною лінією позначено орієнтовне критичне значення 56 % ріллі, після перевищення якого різко зростає екологічний ризик, зокрема небезпека розвитку дефляції, водної ерозії, втрати гумусу та погіршення стійкості агроландшафтів.

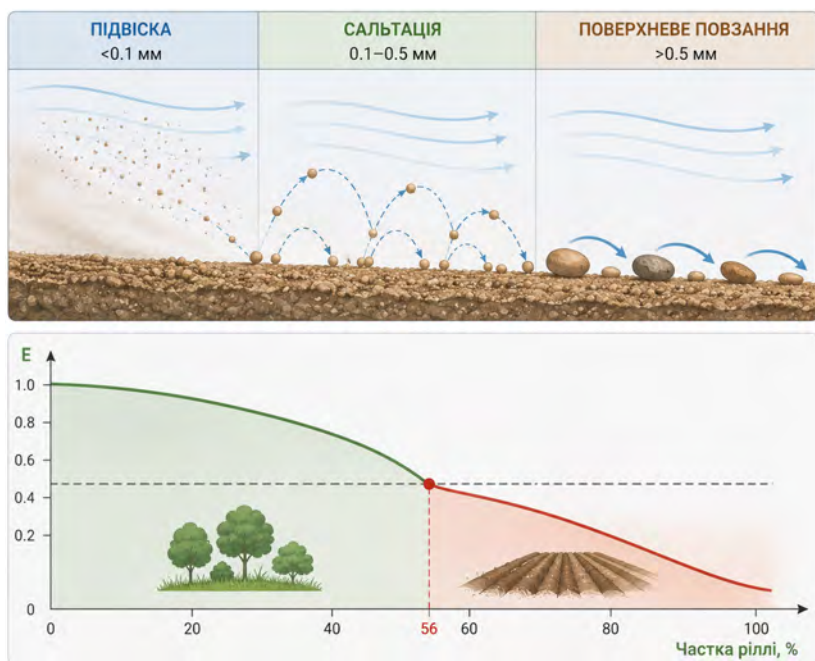


Рис. 4.2.3. Механізми дефляції ґрунтових часток та залежність екологічної стабільності ландшафту від частки ріллі

4.2.4. Еколого-геохімічне оцінювання навколишнього середовища

Еколого-геохімічне оцінювання середовища спрямоване на виявлення, локалізацію та кількісну характеристику антропогенного забруднення геокомпонентів. Воно базується на порівнянні фактичних вмістів хімічних елементів із нормативними критеріями або фоновими показниками. Геохімічний фон – це середня концентрація хімічного елемента у геокомпонентах (ґрунтах, породах, водах, повітрі) конкретної території, сформована під впливом природних факторів у умовах відсутності прямого антропогенного впливу. Для кількісної характеристики аномальності та ступеня збагачення окремим елементом використовують коефіцієнт концентрації (K_c або K_{ci}). Коефіцієнт концентрації (K_{ci}) – це безрозмірний індикативний показник, який розраховується як відношення фактичного вмісту забруднюючої речовини в об'єкті (C_i) до її фонового вмісту ($C_{\text{фон } i}$) або гранично допустимої концентрації (ГДК_і):

$$K_{ci} = \frac{C_i}{C_{\text{фон } i}}.$$

Оскільки техногенне забруднення має комплексний (поліелементний) характер, підсумовування впливу групи елементів здійснюється за допомогою інтегральних індексів. Основною розрахунковою величиною є сумарний показник забруднення (Z_c), розроблений Ю. В. Саетом. Сумарний показник забруднення (Z_c) – це аддитивна величина, що характеризує ступінь екологічної небезпеки поліелементного забруднення геокомпоненту (найчастіше ґрунту або донних відкладів) асоціацією хімічних елементів з $K_{ci} > 1$ і розраховується за формулою:

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

де n – кількість облікованих елементів з коефіцієнтом концентрації $K_{ci} > 1$;

K_{ci} – коефіцієнт концентрації i -го хімічного елемента.

У наукових дослідженнях паралельно використовують розрахунок сумарного показника навантаження (Z_p), який застосовується при вивченні загального геохімічного тиску на ландшафт:

$$Z_p = \sum_{i=1}^n K_i - (n-1).$$

Для оцінки ступеня деградації ґрунтового покриву застосовують орієнтовану шкалу комплексного показника забруднення (КПЗ). Оцінювання небезпеки поліелементного забруднення за величиною Z_c дозволяє класифікувати території за градаціями екологічного ризику для здоров'я населення та функціональної стійкості екосистем (Таблиця 14.2).

Таблиця 4.2.2

Оцінка ступеня деградації ґрунтового покриву

Категорія забруднення	Значення Z_c (ґрунти)	Градація за КПЗ	Зміни у стані здоров'я населення та екосистеми
Допустима	$Z_c < 16$	$\text{КПЗ} < n$	Найнижчий рівень захворюваності; мінімальний техногенний вплив.
Помірної небезпеки	$16 < Z_c < 32$	$n < \text{КПЗ} < 3n$	Зростання загальної захворюваності; початкові зміни у біоценозах.
Небезпечна	$32 < Z_c < 128$	$3n < \text{КПЗ} < 10n$	Збільшення частоти функціональних розладів, хронічних патологій.
Надзвичайно небезпечна	$Z_c \geq 128$	$\text{КПЗ} > 10n$	Гострий сплеск дитячої захворюваності; втрата продуктивності.

Питання для самоперевірки

1. Що таке «урболандшафт» та які основні техногенні джерела постачають важкі метали (Pb, Zn, Cu, Cd) у міське середовище?

2. Дайте визначення педогеохімічного бар'єру та поясніть причини підлукування міських ґрунтів (урбаноземів).

3. У чому полягає геохімічна відмінність між показником абсолютного накопичення (ПАН) та показником відносного накопичення (ПВН)?

4. Охарактеризуйте поняття «терикон» і «хвостосховище» як основні структурно-техногенні елементи гірничо-промислових територій.

5. Яка хімічна реакція є в основі утворення кислих шахтних (рудничних) дренажних вод та які мінерали беруть у ній участь?

6. Що розуміють під поняттям «геохімічна арена» у зоні впливу видобувних і збагачувальних підприємств?

7. Назвіть основні види водної ерозії ґрунтів та дайте кратну характеристику краплинної, площинної і лінійної ерозії.

8. Які три механізми переміщення ґрунтових часток виділяють під час вітрової ерозії (дефляції) залежно від їхнього розміру?

9. Наведіть формулу для розрахунку коефіцієнта концентрації (K_{cr}) хімічного елемента та поясніть зміст поняття «геохімічний фон».

10. За якою формулою розраховується сумарний показник забруднення (Z_c) і які чотири категорії безпеки ґрунтів виділяють за його значеннями?

Практичне заняття

ГЕОХІМІЯ ОСНОВНИХ ТИПІВ ТЕХНОГЕННИХ ЛАНДШАФТІВ

Мета: Закріпити та систематизувати знання про еколого-геохімічні особливості урбанізованих, гірничо-промислових та сільськогосподарських ландшафтів, а також опанувати практичні навички кількісного оцінювання поліелементного забруднення геокомпонентів довкілля.

Питання та задачі для обговорення

1. Які основні джерела виникнення атмо-, гідро- та педо-геохімічних потоків у містах, і які важкі метали виступають їхніми головними елементами-індикаторами?

2. Чим зумовлене підлужування міських ґрунтів (зміна рН до 7,5–8,5) та які геохімічні наслідки це має для рухливості й осадження важких металів?

3. У чому полягає геохімічна сутність та небезпека утворення кислих шахтних (рудничних) дренажних вод, і які мінерали беруть участь у цій реакції?

4. Як функціонують терикони й хвостосховища як джерела забруднення, та за яким принципом формується каскадне поєднання ландшафтів у межах геохімічної арили?

5. Які механізми переміщення ґрунтових часток виділяють під час вітрової ерозії (дефляції) залежно від їхнього розміру, і до яких наслідків призводить водна та вітрова ерозія?

6. За яких умов в агроландшафтах розвивається вторинне засолення ґрунтів та як змив агрохімікатів викликає евтрофікацію водойм?

7. За якими формулами й показниками (K_{ci} , Z_c) розраховується поліелементне забруднення ґрунтів та які чотири категорії небезпеки виділяють за значенням Z_c ?

8. За результатами еколого-геохімічного опробування урбанозему в зонах впливу автотранспорту було визначено фактичні концентрації (C_i) важких металів у ґрунті (мг/кг):

Плюмбум (Pb): $C = 160$ мг/кг (Фон $m_{\text{фон}} = 20$ мг/кг)

Цинк (Zn): $C = 220$ мг/кг (Фон $C_{\text{фон}} = 55$ мг/кг)

Кадмій (Cd): $C = 3,6$ мг/кг (Фон $C_{\text{фон}} = 0,6$ мг/кг)

Купрум (Cu): $C = 70$ мг/кг (Фон $C_{\text{фон}} = 35$ мг/кг)

Нікол (Ni): $C = 25$ мг/кг (Фон $C_{\text{фон}} = 25$ мг/кг)

Обчислити коефіцієнти концентрації (K_{ci}) для кожного елемента. Визначити асоціацію елементів $K_{ci} > 1$. Розрахувати сумарний показник забруднення (Z_c) за загальновизнаною формулою комплексної оцінки. Визначити категорію забруднення ґрунту та можливі зміни у стані здоров'я населення та екосистеми згідно з Таблицею 1.4.2.

9. У породному відвалі (териконі) вугільної шахти під впливом кисню та води відбувається окиснення піриту FeS_2 за рівнянням:



Обчислити, яка маса йонів гідрогену та сульфат-йонів вивільниться у дренажні води при повному окисненні 120 кг піриту. Пояснити, як це позначається на значенні рН шахтних вод та які наслідки має для розчинності й міграції важких металів (Cd, As, Pb, Cu, Zn).

10. Землекористування аграрного підприємства має загальну площу 10000 га, з яких рілля становить 6200 га. Ґрунтовий покрив представлений легким супіском, у складі якого частки розміром 0,1–0,5 мм становлять 65 %, а частки <0,1 мм – 15 %.

Обчислити частку ріллі (%) у структурі землекористування та оцінити рівень екологічної стабільності ландшафту (порівняти з критичним порогом 56 % згідно з рис. 1.4.3. Вказати, якими механізмами (підвіска, сальтація, поверхневе повзання) переміщуватимуться основні фракції ґрунту за умов виникнення вітрової ерозії (дефляції). Запропонувати три протиерозійні заходи для підвищення стійкості даного агроландшафту.

Практичні кейси

Кейс № 1. «Діагностика та локалізація забруднення міської території»

Контекст: У спальному районі міста, що межує з автомагістраллю та промзоною, зафіксовано підлужування ґрунтів (рН 8,1–8,3) та підвищений рівень захворюваності серед дітей. Лабораторія надала дані опробування ґрунтів та дощових зливів: ґрунт містить виокремлену асоціацію елементів: Pb, Zn, Cd, Cu. Окремо виявлено високі концентрації Na^+ та Cl^- у гідрогеохімічному стоці.

Завдання:

1. Ідентифікувати джерела надходження кожного елемента в ґрунт та зливі води (що спричинено автотранспортом, що – будівельними/промисловими викидами, а що – реагентами).

2. Пояснити геохімічний механізм виникнення поверхневого лужного сорбційно-карбонатного бар'єру у шарі 0–20 см та чому важкі метали накопичуються саме у верхньому шарі, втрачаючи рухливість.

3. Запропонувати 2–3 управлінські рішення для зниження геохімічного тиску на цей урболандшафт.

Кейс № 2. «Ліквідація наслідків закриття вугільної шахти»

Контекст: Поруч із селищем розташований терикон, у підосві якого формується витік дренажних вод з $\text{pH} = 2,8$ та високим вмістом SO_4^{2-} і Fe. Нижче за рельєфом дренажна вода впадає у струмок, де материнські породи містять вапняк. На місці злиття спостерігається випадання яскраво-жовтого осаду («жовтих кеків»).

Завдання:

1. Описати хімічну реакцію, що спричинила утворення кислих шахтних вод, та назвати мінерали і мікроорганізми, залучені в цей процес.
2. Визначити, які токсичні елементи вилуговуються цими кислими розчинами і мігрують уздовж геохімічної арени.
3. Пояснити геохімічну природу утворення «жовтих кеків» (ферум і алюміній гідроксидів) при контакті з карбонатами та оцінити їхню роль як сорбційного бар'єру для арсену та купруму.

Кейс № 3. «Порятунок деградованого агроландшафту»

Контекст: Агропідприємство має територію із рівнем розораності 68 %. Протягом останніх років спостерігається зниження врожайності, замулення місцевого ставу («цвітіння» води), а після сильних вітрів – втрата верхнього шару ґрунту. Аналіз показав втрату гумусу, калію та кальцію, а також накопичення кадмію у ґрунті.

Завдання:

1. Проаналізувати причинно-наслідковий зв'язок між високим рівнем розораності (>56 %), ерозійними процесами та зниженням екологічної стабільності ландшафту.
2. Визначити геохімічні причини виникнення техногенної евтрофікації водойми та пояснити джерело надходження кадмію до агроґрунту.
3. Класифікувати механізми дефляції ґрунтових часток (підвіска, сальтація, повзання) та розробити комплексний план протиерозійного захисту території.

ЛІТЕРАТУРА



1. Боголюбов В. М., Клименко М. О., Мокін В. Б. та ін. Моніторинг довкілля : підручник / за ред. В. М. Боголюбова. 2-ге вид., перероб. і допов. Київ : НУБіПУ, 2018. 435 с.

2. Гуцуляк В. М., Максименко Н. В., Дудар Т. В. Ландшафтна екологія. Чернівці : Чернівецький нац. ун-т ім. Ю. Федьковича, 2017. 248 с.

3. Марчук Г. О., Біла Т. А. Геохімія довкілля : навч. посіб. Одеса : Олді+, 2025. 242 с.

4. Мітрясова О. П., Смирнов В. М., Мац А. Д. Практикум з екологічного моніторингу довкілля : навч. посіб. Одеса : Олді+, 2025. 180 с.

5. Мітрясова О. П. Хімічна екологія : навч. посіб. 2-ге вид., випр. і допов. Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2016. 318 с.

6. Мітрясова О. П. Хімія з основами біогеохімії : навч. посіб. Київ : Кондор-Видавництво, 2016. 384 с.

7. Рудишин С. Д. Біогеохімія з основами екології : навч. посіб. Дніпро : Середняк Т. К., 2023. 320 с.

8. Сененко Н. Б., Сененко А. І. Навчальний посібник для практичних занять та самостійної роботи з дисципліни «Основи геохімії». Ч. 1. Полтава : ПолтНТУ, 2018. 48 с.

9. Шмандій В. М., Безденежних Л. А. Основи біогеохімії : навч. посіб. Одеса : Олді+, 2025. 176 с.

10. Climate Change & Sustainable Development: New Challenges of the Century : monograph / ed.: O. Mitryasova, P. Koszelnik. Mykolaiv : PMBSNU ; Rzeszow : RzUT, 2021. P. 279–288.

11. European Green Dimensions: Fundamental, Applied, and Industrial Aspects : monograph / ed.: O. Mitryasova, C. Staddon. Mykolaiv : PMBSNU ; Bristol : UWE, 2025. P. 171–180. URL: <https://dspace.chmnu.edu.ua/jspui/handle/123456789/2804>

12. Mitryasova O., Koszelnik P., Gruca-Rokosz R., Smyrnov V., Smyrnova S., Kida M., Ziembowicz S., Bezsonov Y., Mats A.

Environmental and Geochemical Parameters of Bottom-Sediment from the Southern Bug Estuary. *Journal of Ecological Engineering*. 2021. Vol. 22, no. 2. P. 244–255.

13. Mitryasova O., Pohrebennyk V., Salamon I., Oleksiuk A., Mats A. Temporal Patterns of Quality Surface Water Changes. *Journal of Ecological Engineering*. 2021. Vol. 22, no. 4. P. 283–295.

Навчальне видання

МІТРЯСОВА Олена Петрівна
МАЦ Андрій Дмитрович

ГЕОХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Навчальний посібник

Дизайн обкладинки В. Савельєва
Технічне редагування О. Гринюк
Верстка Ю. Семенченко



Підписано до друку 07.09.2026 р.
Формат 60×90/16. Папір офсетний.
Цифровий друк. Гарнітура Warnock.
Ум. друк. арк. 14,50. Наклад 300.
Замовлення № 0926-043.

Видавництво та друк: Олді+
65101, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1
тел.: +38 (095) 559-45-45, e-mail: office@oldiplus.ua
Свідоцтво ДК № 7642 від 29.07.2022 р.

Замовлення книг:
тел.: +38 (050) 915-34-54, +38 (068) 517-50-33
e-mail: book@oldiplus.ua





Мітрясова Олена Петрівна – доктор педагогічних наук, професор, професор кафедри екології Чорноморського національного університету імені Петра Могили;

<https://orcid.org/0000-0002-9107-4448>



Мац Андрій Дмитрович – доктор філософії з екології;

<https://orcid.org/0000-0002-1226-5343>

Навчальний посібник присвячений вивченню основ геохімії навколишнього середовища – науки про поширення, розподіл, форми знаходження, закономірності міграції та концентрації хімічних елементів й ізотопів у геосферах Землі. Матеріал посібника логічно структурований за чотирма змістовими модулями, що дозволяє послідовно опанувати теоретичні основи та прикладні аспекти науки: «Хімічні елементи у природі»; «Фізична геохімія»; «Геохімія ендегенних і екзогенних процесів»; «Геохімія техногенних процесів».

Кожна тема посібника супроводжується практичними заняттями і відповідно питаннями для контролю знань, практичними кейсами, що сприяє закріпленню теоретичних знань.

Посібник призначений для здобувачів вищої освіти за природничими спеціальностями, зокрема «Екологія», «Географія», а також буде корисним для викладачів, науковців і фахівців у галузі охорони довкілля та раціонального природокористування.

