

УДК 550.4(26)+550.42

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОСФЕРЕ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ СТАНДАРТ

© 2009 В.Д. Корж

Институт Океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Россия, г. Москва; e-mail: okean41@mail.ru

Современные проблемы нахождения допустимых пределов воздействия техносферы на биосферу, оптимизации взаимодействия техносферы и биосферы, прогнозирования экологических последствий инцидентов в техносфере и организации реабилитации в послеаварийный период предъявляют качественно новые требования к знаниям. Решение этих актуальных проблем требует разработки новых методологических основ изучения глобальных геохимических циклов, создания моделей глобальных процессов массообмена и трансформации веществ, построения геохимических систем элементов. Химический состав морей и океанов является результатом процессов миграции и трансформации вещества на биогеохимических барьерах река-море и океан-атмосфера, т.е. в местах «сгущения жизни». Стабильность этих процессов – главное условие стабильности экосистемы гидросферы. Биогеохимическим критерием наиболее адекватно отражающим экологическое состояние гидросферы и ее отдельных частей может служить мера близости макрокинетических констант названных процессов, происходящих в реальных условиях, соответствующим константам определенным в «нормальных условиях».

Ключевые слова: *биосфера, техносфера, гидросфера, геохимическая система элементов, биогеохимические процессы, химические элементы.*

Современные проблемы нахождения допустимых пределов воздействия техносферы на биосферу, оптимизации взаимодействия техносферы и биосферы, прогнозирования экологических последствий инцидентов в техносфере и организации реабилитации в послеаварийный период предъявляют качественно новые требования к знаниям. Решение этих актуальных проблем требует разработки новых методологических основ изучения глобальных геохимических циклов, создания моделей глобальных процессов массообмена и трансформации веществ, построения геохимических систем элементов. Громадная инерционность океана, сложность его системообразующих связей делают проблему реабилитации гидросферы, в случае глобального нарушения экологического равновесия, практически неосуществимой. Следовательно, стратегия использования и преобразования гидросферы должна учитывать необходимость экологической профилактики, упреждения возникновения глобальных химико-экологических проблем. Это возможно лишь при условии создания геохимических систем растворенных форм химических элементов, обладающих достаточной прогностической способностью [1].

Количественные исследования элементного состава океанской воды имеют длительную историю, связанную, в частности, с именами таких выдающихся ученых, как Бойль, Лавуазье, Гей-Люссак, Ленц [2]. Обзоры данных и обобщения делались Кларком, Ваттенбергом, Свердрупом с коллегами, Гольдшмидтом, Бруевичем, Виног-

радовым, Хорном, Бревером, Бруландом [1, 3].

Фундаментальное значение имеет постоянство элементного состава океанской воды. В.И. Вернадский называл его геохимической константой нашей планеты [4]. Детальные исследования выявили постоянство характера распределения концентрации отдельных химических элементов в океане. Определены три основных типа распределения концентраций элементов (рис. 1) [1, 3]:

1) консервативный - элементы имеют одинаковую и неизменную во времени и пространстве концентрацию, отнесенную к общей солёности;

2) биогенный - содержание элементов в поверхностных водах уменьшается вплоть до полного исчезновения в результате процессов потребления и удаления растительными организмами;

3) литогенный - сложный характер распределения концентраций элементов, которые, попадая в океан с речным стоком и эоловым материалом, выводятся практически полностью в осадок.

Поиск методологических основ геохимического изучения океана приводит к проблеме определения принципиального различия причин, обусловивших постоянство элементного состава океанской воды и геологических захоронений. Постоянство состава захоронений обусловлено завершенностью в них химических, биохимических и физико-химических процессов. Такие системы могут быть достаточно полно изучены с использованием аппарата термодинамики.

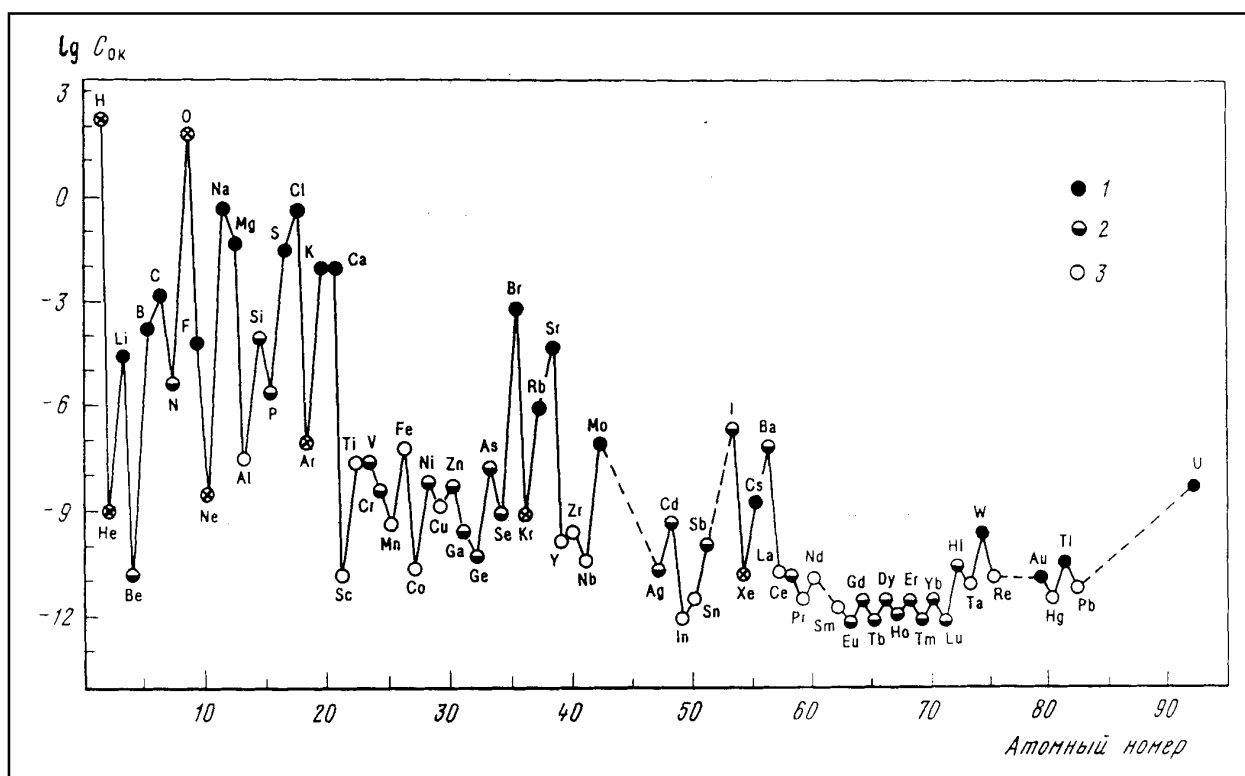


Рис. 1. Средние концентрации элементов в океане и типы их распределения: 1 - консервативный, 2 - биогенный, 3 - литогенный

Ключевым моментом исследования специфики формирования элементного состава биосферы является определение закономерностей перераспределения средних концентраций элементов между различными фазами: твердой - жидкой - газообразной (литосфера - гидросфера - атмосфера), происходящего в результате глобального непрерывного процесса переработки косной материи живым веществом [8]. Наша задача - исследовать такой процесс в системе литосфера - гидросфера с учетом интегрального участия в нём живого вещества («живых пленок и сгущений»).

Удалось доказать, что процесс формирования элементного состава океанской воды практически полностью определяется соотношением скоростей трансформации и массопереноса растворенного вещества [1, 6, 9]. Химический состав морей и океанов является результатом процессов миграции и трансформации вещества на биогеохимических барьерах река-море и океан-атмосфера, т.е. в местах «сгущения жизни». Стабильность этих процессов – главное условие стабильности экосистемной гидросферы. Практическая необозримость процессов трансформации веществ в морской воде требует генерализации геохимического знания, использования интегральных характеристик, нахождения общих закономерностей формирования элементного состава океанской воды. В этой связи целесообра-

зен отказ от детального описания и моделирования концентрационных полей, процессов массопереноса и трансформации веществ.

Нами разработана методология кибернетического подхода к изучению закономерностей формирования элементного состава морской воды [1]. При ее использовании оставляют в стороне вопрос о процессах в отдельных частях системы, оперируя только понятиями «вход-выход». Моря и океаны мы рассматриваем как сложные системы с бесчисленными процессами трансформации вещества, проходящего через геохимические барьеры. Результатом этих процессов является средний элементный состав океана, средний элементный состав донных осадков и т.п. При этом элементный состав необходимо рассматривать как целостную систему, а не сумму отдельных элементов [1, 6, 9].

Для выявления общих закономерностей таких процессов необходимо включить в рассмотрение все исследованные химические элементы. Графическая форма представления эмпирического материала здесь наиболее удобна и продуктивна. Значения концентраций различных элементов в гидросфере находятся в пределах двенадцати порядков. Поэтому при графическом сопоставлении концентраций их следует выражать в логарифмической форме. Таким способом впервые удалось обнаружить, что характер распределения растворенных форм элементов в океане рас-

крывается через отношение их средних концентраций в океанской и речной воде [1, 6], а именно (см. Рис. 2):

- консервативный тип распределения в океане - $C_{A(ок)} > C_{A(реки)}$
- биогенный тип распределения в океане - $C_{A(ок)} \sim C_{A(реки)}$
- литогенный тип распределения в океане - $C_{A(ок)} \ll C_{A(реки)}$

Использование новой методологии начнем с исследования системы литосфера – океан. Коэффициент корреляции для 67 изученных элементов равен 0,68. Зависимость между содержанием элементов в океане и в литосфере в общем случае не линейна. Рассмотрение зависимости между средним содержанием растворенных форм

элементов в речном стоке и литосфере приводит к следующим результатам. При количестве изученных элементов, равном 64, коэффициент корреляции равен 0,79. График зависимости среднего элементного состава речной (вход) и океанской (выход) воды представлен на рис. 3.

При количестве изученных элементов, равном 64, коэффициент корреляции равен 0,94. Линия, соответствующая уравнению, полученному методом линейной регрессии, составляет с осью абсцисс угол 34° , $\text{tg } \alpha = 0,67$. Обращает на себя внимание тот факт, что все элементы расположены по одну сторону от линии (или на самой линии), образующей с осью абсцисс угол, тангенс которого равен 0,70. Установлено, что линия (рис. 3), проходящая через Cl, Na, B, Br, Sr, Li, Rb, Cs, Mo, U, W, Tl, Re и Au, объединяет эле-

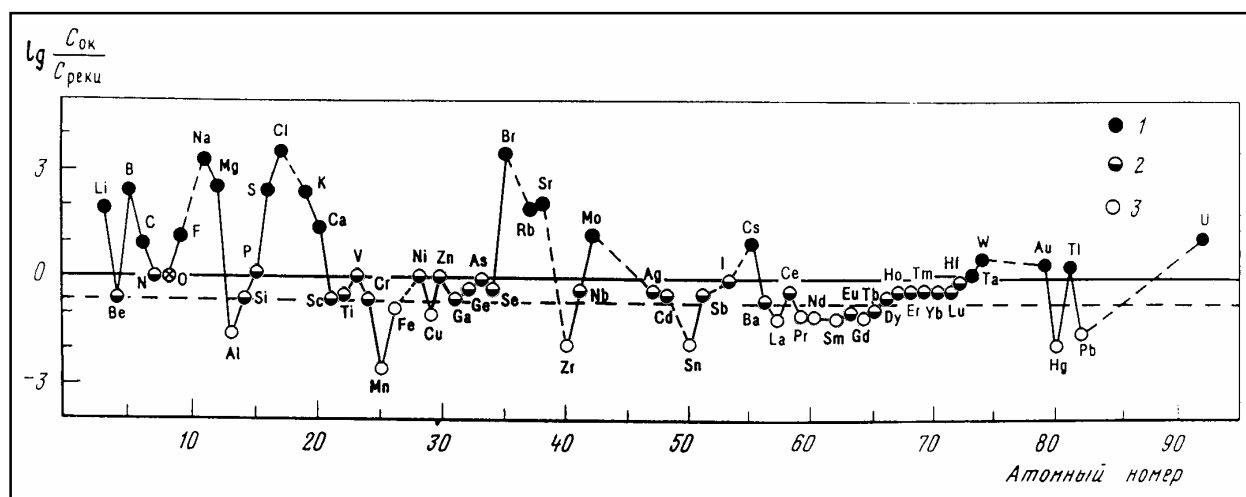


Рис. 2. Отношение средних концентраций растворенных форм химических элементов в океанской и речной воде: 1 - консервативный, 2 - биогенный, 3 - литогенный

менты с большими различиями их химических и физических свойств общим законом трансформации и миграции вещества на геохимическом барьере океан-атмосфера [1, 6, 9]. Характерной особенностью элементов, находящихся на этой линии, является преимущественная цикличность их потоков в системе океан - атмосфера - континент - океан [1, 6, 9]. Равенство тангенса угла наклона линии, полученной методом линейной регрессии, и линии, отражающей закономерность трансформации и миграции вещества на барьере океан-атмосфера (рис. 3) свидетельствует о практическом равенстве кинетических характеристик процессов перераспределения элементных составов между растворенной и твердой фазами на абсолютно разных геохимических барьерах океан-атмосфера и река-море. Принципиальная общность геохимических барьеров состоит в том, что они являются местами «сгущения жизни». Таким образом, регрессионный анализ позволил выявить общую тенденцию относитель-

ного увеличения концентраций «микроэлементов» в твердой фазе (и соответствующего уменьшения в растворе) в результате переработки косной материи живым веществом на геохимических барьерах океан-атмосфера и река-море. Выявленный нами нелинейный характер зависимости интенсивности процессов перераспределения элементных составов между растворенной и твердой фракциями в веществе, проходящем через барьеры литосфера-гидросфера, река-море, океан-атмосфера от их исходных концентраций приводит к принципиально важному выводу. Геохимическое поведение тяжелых металлов и радионуклидов, находящихся в природе в микроконцентрациях, не аналогично поведению их химических аналогов, содержащихся в литосфере и гидросфере в макроконцентрациях. Иначе говоря, перераспределение элементов в биосфере между растворимыми и не растворимыми формами зависит не только от их свойств, но в большой мере от их распространенности.

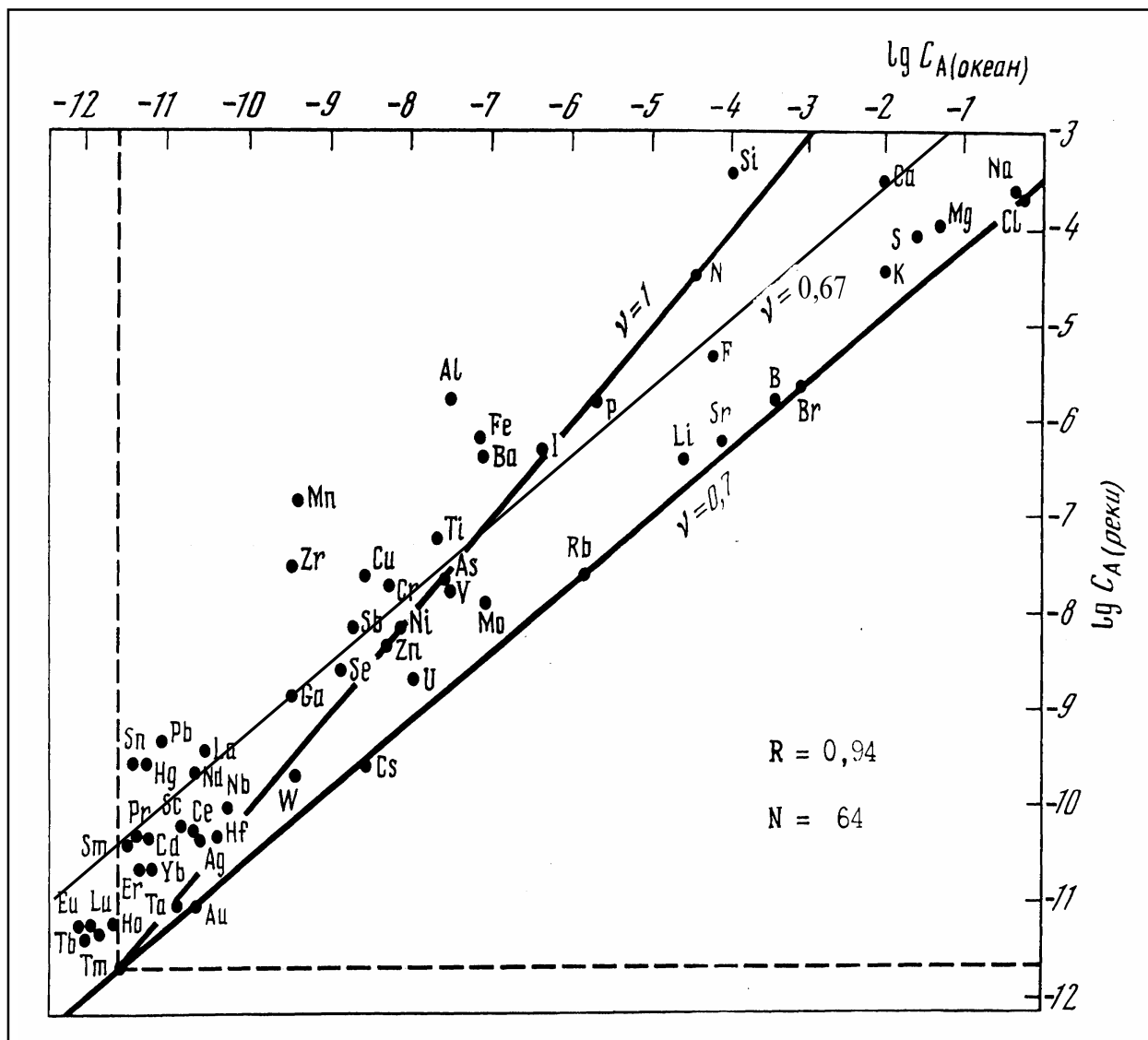


Рис. 3. Соотношение между средними концентрациями растворенных форм элементов в океанской и речной воде.

Новая системная методология приводит к постулату, который можно выразить в общем виде: биогеохимическая особенность каждого элемента определяет своеобразие зависимости между его содержанием (средней концентрацией) в океане и интенсивностью процессов его миграции через барьерные зоны гидросферы [1, 6, 9]. Графический способ представления нашего постулата обладает наибольшей информативностью в случае, когда сопоставление интенсивности глобальных процессов переноса элементов в барьерных зонах гидросферы с их средними концентрациями в океане осуществляется на плоскости $\lg C_{ок} - \lg \tau_{ок}$ (рис. 4), где $C_{ок}$ - концентрация элементов в океане (моль/л); $\tau_{ок}$ - время пребывания элементов в океане, определяемое как частное от деления общего количества элемента растворенного в океане на его количество вносимого в океан с речным стоком (в растворенной форме) за год.

На графике представлены основные геохимические сведения о растворенных формах элементов в гидросфере. Линии, параллельные оси ординат, позволяют определить концентрации в океане растворенных форм химических элементов. Линии, параллельные оси абсцисс, позволяют определить время пребывания растворенных форм элементов в океане и являются геометрическим местом точек, для которых отношение концентрации элементов в океане к их средним концентрациям в речном стоке - величина постоянная. Линии, проходящие под углом 45° к осям абсцисс и ординат, выявляют средние концентрации элементов в речном стоке (моль/л) в растворенной форме.

Элементы на этом системном графике (рис. 4) образуют группировки, отражающие общность их геохимических свойств. Линия, проходящая параллельно оси абсцисс через $\tau = 40\ 000$ лет (время пребывания воды в океане), разделяет

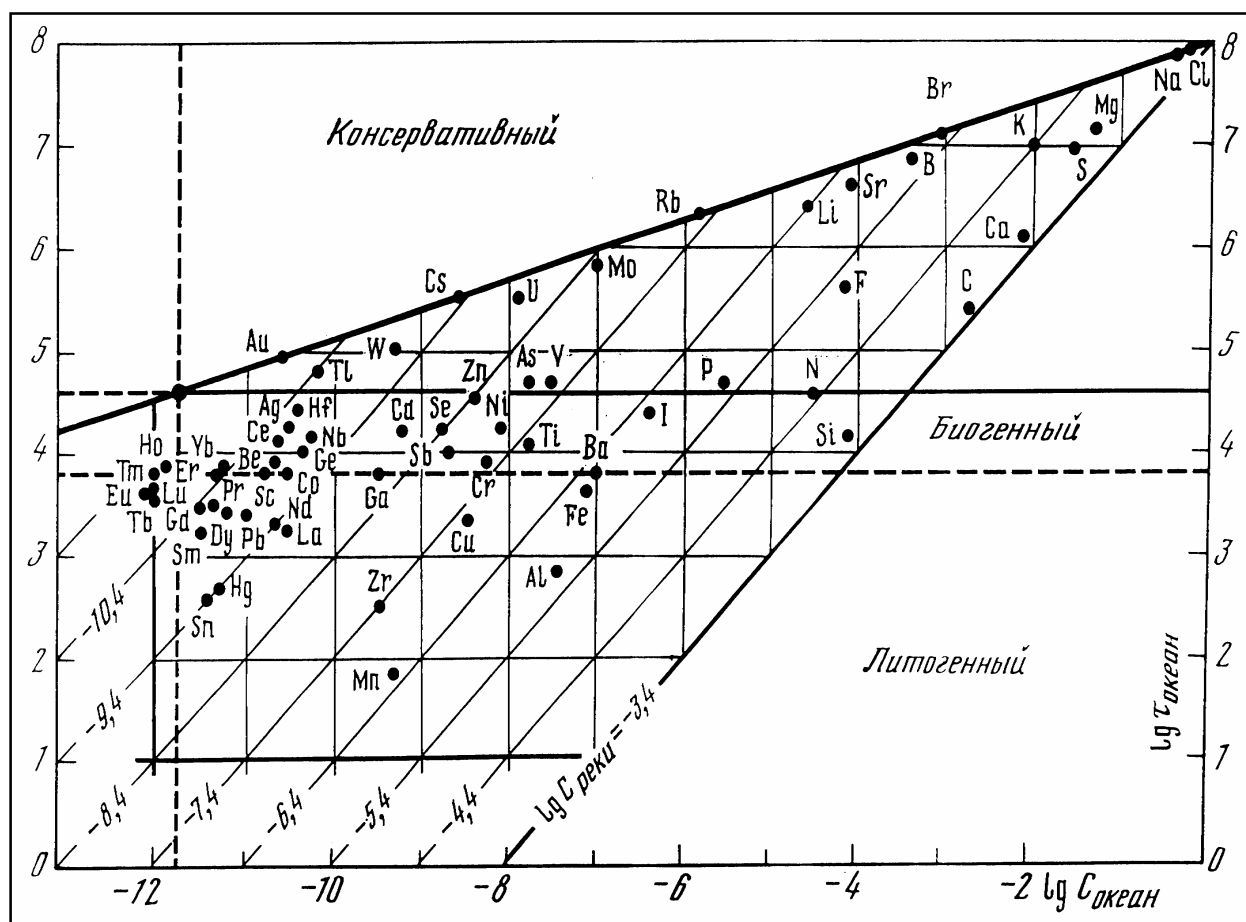


Рис. 4. Геохимическая система элементов в океане.

консервативно и не консервативно распределенные в океане элементы. К этой линии примыкают элементы, имеющие в океане биогенный тип распределения, что выявляет характерную особенность таких элементов - приблизительно равенство их средних концентраций в океанской и речной воде. Геохимическая система элементов выявила также группу элементов, условно названных литогенными, характерной особенностью которых является потеря большей части их речного стока на барьере река-море. Прямая, объединяющая Cl, Na, Br, B, Sr, Li, Rb, Mo, U, Cs, W, Tl, Re и Au, выявляет элементы, главную роль в геохимической судьбе которых играют процессы их циклического переноса в системе океан-атмосфера-континент-океан. Система позволила определить зависимость между тремя основными геохимическими характеристиками растворенных форм элементов в гидросфере: средние концентрации в океане, в речном стоке и тип распределения в океанской воде. Таким образом мы получили возможность использовать две из трех указанных геохимических характеристик для теоретического определения (предсказания) третьей

Рассмотрим прогностические свойства системы на примере следующих элементов: Be, Tl,

Au, P, V, I и Zn. Содержание Be и Tl в океанской воде достаточно изучено. Однако до недавнего времени отсутствовали данные о среднем содержании этих элементов в речном стоке. Бериллий отнесен к группе элементов биогенного типа распределения концентраций в океане. Следовательно, в геохимической системе бериллий должен находиться среди элементов такого типа распределения, что приводит к выявлению величины его средней концентрации в речном стоке в интервале $(2-14) \cdot 10^{-11}$ моль/л. Таллий имеет консервативный характер распределения в океане. Средняя величина его концентрации в речном стоке, согласно геохимической системе, должна находиться в интервале концентраций $(1-6) \cdot 10^{-11}$ моль/л. Содержание золота в океанской и речной воде изучено, и такие данные опубликованы. Однако вопрос о характере распределения его концентраций в океане оставался нерешенным. Геохимическая система позволила определить, что золото в океане имеет консервативный характер распределения [1, 6]. Последующие исследования подтвердили наши предсказания.

Явное несоответствие расположения в геохимической системе цинка среди литогенных элементов и его биогенным типом распределения в океане позволило нам определить, что оценка

средней концентрации цинка в речном стоке, по [11] в 100 раз превышает ее истинную величину. В работе [12] мы нашли хорошо обоснованное подтверждение правильности сделанного нами вывода о том, что естественная природная средняя концентрация цинка в речном стоке на два порядка ниже, чем величина, приведенная в работах указанных авторов. Таким же образом, используя геохимическую систему элементов, удалось доказать, что превышение современной оценки средних концентраций в речном стоке фосфора, ванадия и йода соответственно в 5, 12 и 40 раз по сравнению с более ранней оценкой не является результатом антропогенного влияния, а обусловлено в основном несовершенством прежних способов отбора и подготовки проб к анализу, а также нерегулярностью исследования и недостаточной представительностью прежних данных по содержанию фосфора, ванадия и йода в речных водах.

Геохимическая система создана в рамках современных знаний о содержании элементов в океане и речном стоке. Уточнение этих знаний, а также знаний процессов обмена элементами на всех геохимических барьерах гидросферы, приведет к ее развитию и совершенствованию. Уже в настоящее время с ее помощью удалось с большой точностью предсказать величину ежегодной поставки в океан речным стоком в растворенной форме Be, C, N, Ge, Tl, Re, исправить и уточнить эту оценку для P, V, Zn, Br, I, определить характер распределения в океане W, Au и U. В дальнейшем будет возрастать ее роль как экологического эталона естественного геохимического состояния гидросферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Д. Корж, Геохимия элементного состава гидросферы. М.: Наука, 1991. 243 с.
2. Э. Х. Ленц. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1950, 521 с.
3. K.W. Bruland. Trace elements in sea-water, Chemical Oceanography. London: Academic Press. 1983. V.8. Chapter 45. P. 157 - 220.
4. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. М.: Наука, 1983. 422 с.
5. В.Л.Лебедев, Т.А.Айзатулин, К.М.Хайлов. Океан как динамическая система. Л.Гидрометеоздат, 1974. 200 с.
6. В.Д. Корж. Биогеохимические аспекты формирования элементного состава вод Мирового океана //Проблемы биогеохимии и геохимической экологии./ Тр. Биогеохимической лаборатории. Т. 23. М.: Наука, 1999. С. 6-37.
7. С.А.Остроумов. О биогическом самоочищении водных экосистем. Элементы теории.// ДАН. 2004, Т. 396. № 1, С. 136-141.
8. В. И. Вернадский. Живое вещество и биосфера. М.: Наука.1994. 672 с.
9. В. Д. Корж. Закономерность фракционирования химических элементов в процессе их выноса из океана в атмосферу, Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. N. 4. С. 822-827.
10. В. Д. Корж. Геохимическая система элементов в океане, Океанология. 1990. Т.30. вып.3.- С.406 - 416.
11. Martin J.M., Meybeck M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers // Mar. Chem. 1979. V.7. N.2. P. 173-206.
12. A. M. Schiller, E. Boyle. Dissolved zinc in rivers, Nature. 1985. V. 317. P. 49-52.

GEOCHEMICAL SYSTEM OF ELEMENTS IN HYDROSPHERE AS THE ECOLOGICAL STANDARD

© 2009 V.D. Korzh

Institute of Oceanology it P.P.Shirshov of the Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow;
e-mail: okean41@mail.ru

Modern problems of a finding of admissible limits of influence of a technosphere on biosphere, optimization of interaction of a technosphere and biosphere, forecasting of ecological consequences of incidents in a technosphere and the rehabilitation organization in after the emergency the period make qualitatively new demands to knowledge. The decision of these actual problems demands working out of new methodological bases of studying of global geochemical cycles, creation of models of global processes weight an exchange and transformations of substances, constructions of geochemical systems of elements. The chemical compound of the seas and oceans grows out of processes of migration and substance transformation on biogeochemical barriers the river-sea and ocean-atmosphere, i.e. in places of "a life condensation". Stability of these processes - the main condition of stability of an ecosystem of hydrosphere. Biogeochemical criterion it is the most adequate reflecting an ecological condition of hydrosphere and its separate parts the measure of affinity of macrokinetic constants of the named processes occurring in actual practice, to corresponding constants defined in "normal conditions" can serve.

Keywords: biosphere, a technosphere, hydrosphere, geochemical system of elements, biogeochemical processes, chemical elements.