Тема 6. Главные биофильные элементы

	I A 1	II A 2		III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	VIII B 8	VIII B 9	VIII B 10	I B 11	II B 12	III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	VIII A 18
1	1,00794 1 H ВОДОРОД																		4,00260 2 He ГЕЛИЙ
2	6,941 3 Li ЛИТИЙ	9,01218 4 Be БЕРИЛЛИЙ												10,811 5 B БОР	12,0107 6 C УГЛЕРОД	14,0067 7 N АЗОТ	15,9994 8 O КИСЛОРОД	18,9984 9 F ФТОР	20,1797 10 Ne НЕОН
3	22,9898 11 Na НАТРИЙ	24,3050 12 Mg МАГНИЙ												26,9815 13 Al АЛЮМИНИЙ	28,0855 14 Si КРЕМНИЙ	30,9738 15 P ФОСФОР	32,065 16 S СЕРА	35,453 17 Cl ХЛОР	39,948 18 Ar АРГОН
4	39,0983 19 K КАЛИЙ	40,078 20 Ca КАЛЬЦИЙ		44,9559 21 Sc СКАНДИЙ	47,867 22 Ti ТИТАН	50,9415 23 V ВАНАДИЙ	51,9961 24 Cr ХРОМ	54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ	55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО	58,9332 27 Co КОБАЛЬТ	58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ	63,546 29 Cu МЕДЬ	65,38 30 Zn ЦИНК	69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ	72,63 32 Ge ГЕРМАНИЙ	74,9216 33 As МЫШЬЯК	78,96 34 Se СЕЛЕН	79,904 35 Br БРОМ	83,798 36 Kr КРИПТОН
5	85,4678 37 Rb РУБИДИЙ	87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ		88,9058 39 Y ИТТРИЙ	91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ	92,9064 41 Nb НИОБИЙ	95,96 42 Mo МОЛИБДЕН	[98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ	101,07 44 Ru РУТЕНИЙ	102,905 45 Rh РОДИЙ	106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ	107,868 47 Ag СЕРЕБРО	112,411 48 Cd КАДМИЙ	114,818 49 In ИНДИЙ	118,710 50 Sn ОЛОВО	121,760 51 Sb СУРЬМА	127,60 52 Te ТЕЛЛУР	126,904 53 I ИОД	131,293 54 Xe КСЕНОН
6	132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ	137,327 56 Ba БАРИЙ	*	174,967 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ	178,49 72 Hf ГАФНИЙ	180,948 73 Ta ТАНТАЛ	183,84 74 W ВОЛЬФРАМ	186,207 75 Re РЕНИЙ	190,23 76 Os ОСМИЙ	192,217 77 Ir ИРИДИЙ	195,084 78 Pt ПЛАТИНА	196,967 79 Au ЗОЛОТО	200,59 80 Hg РТУТЬ	204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ	207,2 82 Pb СВИНЕЦ	208,980 83 Bi ВИСМУТ	[209] 84 Po ПОЛОНИЙ	[210] 85 At АСТАТ	[222] 86 Rn РАДОН
7	[223] 87 Fr ФРАНЦИЙ	[226] 88 Ra РАДИЙ	* *	[262] 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ	[267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ	[270] 105 Db ДУБНИЙ	[271] 106 Sg СИБОРГИЙ	[274] 107 Bh БОРИЙ	[277] 108 Hs ХАССИЙ	[278] 109 Mt МЕЙТНЕРИЙ	[281] 110 Ds ДАРМШТАДТИЙ	[281] 111 Rg РЕНТГЕНИЙ	[285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ	[286] 113 Uut	[289] 114 Fl ФЛЁРОВИЙ	[289] 115 Uup	[293] 116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ	[294] 117 Uus	[294] 118 Uuo

* ЛАНТАНОИДЫ	138,905 57 La ЛАНТАН	140,116 58 Ce ЦЕРИЙ	140,908 59 Pr ПРАЗЕОДИМ	144,242 60 Nd НЕОДИМ	[145] 61 Pm ПРОМЕТИЙ	150,36 62 Sm САМАРИЙ	151,964 63 Eu ЕВРОПИЙ	157,25 64 Gd ГАДОЛИНИЙ	158,925 65 Tb ТЕРБИЙ	162,500 66 Dy ДИСПРОЗИЙ	164,930 67 Ho ГОЛЬМИЙ	167,259 68 Er ЭРБИЙ	168,934 69 Tm ТУЛИЙ	173,054 70 Yb ИТТЕРБИЙ
* * АКТИНОИДЫ	[227] 89 Ac АКТИНИЙ	232,038 90 Th ТОРИЙ	231,036 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ	238,029 92 U УРАН	[237] 93 Np НЕПТУНИЙ	[244] 94 Pu ПЛУТОНИЙ	[243] 95 Am АМЕРИЦИЙ	[247] 96 Cm КЮРИЙ	[247] 97 Bk БЕРКЛИЙ	[251] 98 Cf КАЛИФОРНИЙ	[252] 99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ	[257] 100 Fm ФЕРМИЙ	[258] 101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ	[259] 102 No НОБЕЛИЙ

Свойства главных биофильных элементов

Элемент	**C**	**N**	**Si**	**P**
Атомный номер	6	7	14	15
Валентности	**–4, 0,** +2, **+4**	**–3, 0,** +1÷+4,**+5**	**+4**	-3, 0, +3,**+5**
Радиус иона, Å	0.15	1.25 0.13	0.26	0,17
Координационное число	III	VI-VIII III	IV	IV
Распространенность, г/т				
- Земная кора	**2700**	**20**	**29,5%**	700
- ультра-осн. г. п.	100	10	20,5%	100
- основные г. п.	100	20	23,7%	1270
- средние г. п.	200	20	28,0%	1050
- кислые г. п.	300	15	32,8%	800
- осадочные г. п.	19 000	600	26,1%	610
Вода океана, мг/кг	28	0,5	2,1	0,06
ПДК, питьевая вода, мг/кг	–	нитраты 45 нитрит 3,0 аммиак 2,0	10	–
Число минералов	389	100	1471	597
Добыча, т в год	*горючие* **>15 млрд** *строймат.* **>1 млрд**	*аммиак* **180 000 000**	**> 5 млрд.**	**220 000 000**

Общие свойства главных биофильных элементов (C, N, Si, P)

- В таблице Менделеева элементы группы занимают позиции во 2-м и 3-м периодах IV и V групп.
- По положению в геохимической систематике группа неоднородна - в классификации В.М.Гольдшмидта C и P относятся к сидерофилам, N – атмофильный, а Si – литофильный. Однако они все входят в несистемный пятый класс - биофильных элементов.
- В условиях внешних оболочек Земли все эти элементы проявляют литофильные свойства.
- При нахождении в высших валентных состояниях (+4 и +5) элементы сходны тем, что образуют кислородные анионы (CO_3^{2-}, NO_3^{-}, SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}), дающие соединения с ионным типом связи и являющиеся плохими комплексообразователями для катионов-металлов.

Общие свойства главных биофильных элементов

- Элементы группы по своей распространенности во внешних оболочках Земли относятся к разным категориям:
  - в Земной коре Si – главный макроэлемент (после кислорода), C и P - «малые макроэлементы», N – микроэлемент.
  - в гидросфере C – макроэлемент, N, Si и P – микроэлементы.
  - в атмосфере – N и C – макроэлементы, Si и P не летучи, и присутствуют в виде аэрозолей.
- Различаясь в космохимических и эндогенных процессах, эти элементы объединены общей геохимической судьбой в биосфере – активным участием в биологических процессах и круговоротом в биогеохимических циклах.
- C – главный элемент органических соединений, а N и P – основные гетероатомы в органических веществах биогенного происхождения.
- Все элементы имеют ярко выраженные биохимические функции.

Углерод

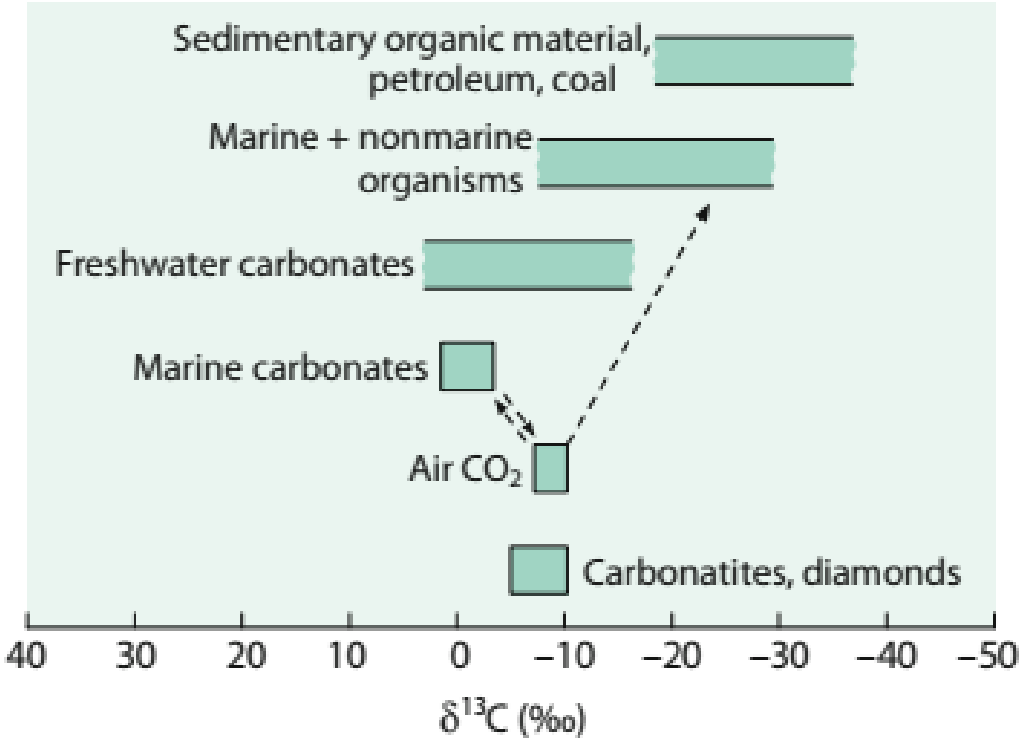
- Углерод – главный биофильный элемент.
- Важнейшее свойство углерода – возможность образования углеводородных цепочек и циклов в молекулах и функциональных группах соединений.
- Углерод в природе проявляет 4 валентных состояния: -4, 0, +2 и +4. Отнесение к состояниям -4 и 0 имеет формальный характер, поскольку отражает только степень поляризации ковалентных связей, образованных электронами внешней оболочки атома углерода. В некоторых соединениях, например, углеводородах пара электронов смещена к атому С (например, в метане, этане и др.). В других – электроны равно связаны с обоими атомами С (графит, алмаз, карбины, фуллерены и др.).
- Важной особенностью органических соединений является образование двойных и тройных связей между атомами углерода.
- Принципиальная особенность биогенных органических соединений – «оптическая активность» – нарушение соотношения правых и левых изомеров (аминокислоты все левые, сахара – все правые, и т.д.).
- Валентное состояние +2 проявляется в природе ограниченно. Наиболее известное соединение – CO, угарный газ.
- В состоянии +4 углерод образует очень распространенный в природе кислородный анион карбонат.

Углерод

- Углерод – минерагенный элемент. Он образует несколько классов минералов: карбиды (в метеоритах, очень редкие на Земле), карбонаты (более 1/2 минералов углерода, самые распространенные), самородные (графит, алмаз); за последние десятилетия обнаружено несколько десятков минералов – солей органических кислот – щавелевой, муравьиной и др. В природе найдены также карбины и фуллерены.
- В состоянии карбонатного иона углерод проявляет ограниченный изоморфизм с OH^-, F^- в апатите, и с SO_4^{2-} в дополнительной позиции в силикатах – скаполитах.
- В природе идентифицировано более 10 миллионов индивидуальных органических соединений, и их перечень продолжает расширяться.
- Наиболее важные минералы углерода – карбонаты: кальцит и арагонит – $CaCO_3$, доломит - $CaMg(CO_3)_2$, сидерит – $FeCO_3$, а также графит – C.

Углерод

- Углерод имеет два стабильных изотопа ^{12}C (98,93 %) и ^{13}C (1,07 %). Изотоп ^{14}C – радиоактивный (τ½=5760 лет), на поверхность Земли попадает из верхних слоев атмосферы, где образуется при облучении космическими лучами. ^{14}C используется для датирования верхнеплейстоценовых и голоценовых геологических и археологических объектов.



- Изотопная геохимия углерода в геологических процессах хорошо изучена. Вариации изотопного состава соединений углерода достигают 120 ‰ (от <-100 ‰ в бактериогенном метане до >+20 ‰ в карбонатах). Главными процессами фракционирования являются:

1) равновесный эффект между «легким» газообразным CO_2 и «тяжелыми» растворенным HCO_3^- и твердыми карбонатами в гидросфере, и

2) кинетический эффект при биосинтезе органических соединений с образованием изотопно-легкого органического вещества в биосфере.

Углерод

- Мантия Земли содержит углерод в основном в форме графита и рассеянного углерода с изотопным составом около -6 ‰. Такой же состав имеет атмосферный углерод.
- Биологическое фракционирование изотопов углерода привело к формированию во внешних оболочках Земли (коре и гидросфере) изотопно-различных резервуаров – карбонатного углерода (~0 ‰) и органического углерода (-20÷-35 ‰). Изотопный состав углерода используется в изотопной геохимии, как «метка» источника вещества.
- Зависимость равновесного фракционирования от температуры используется для определения палеотемператур (например, среды обитания моллюсков – по изотопному составу углерода раковин).

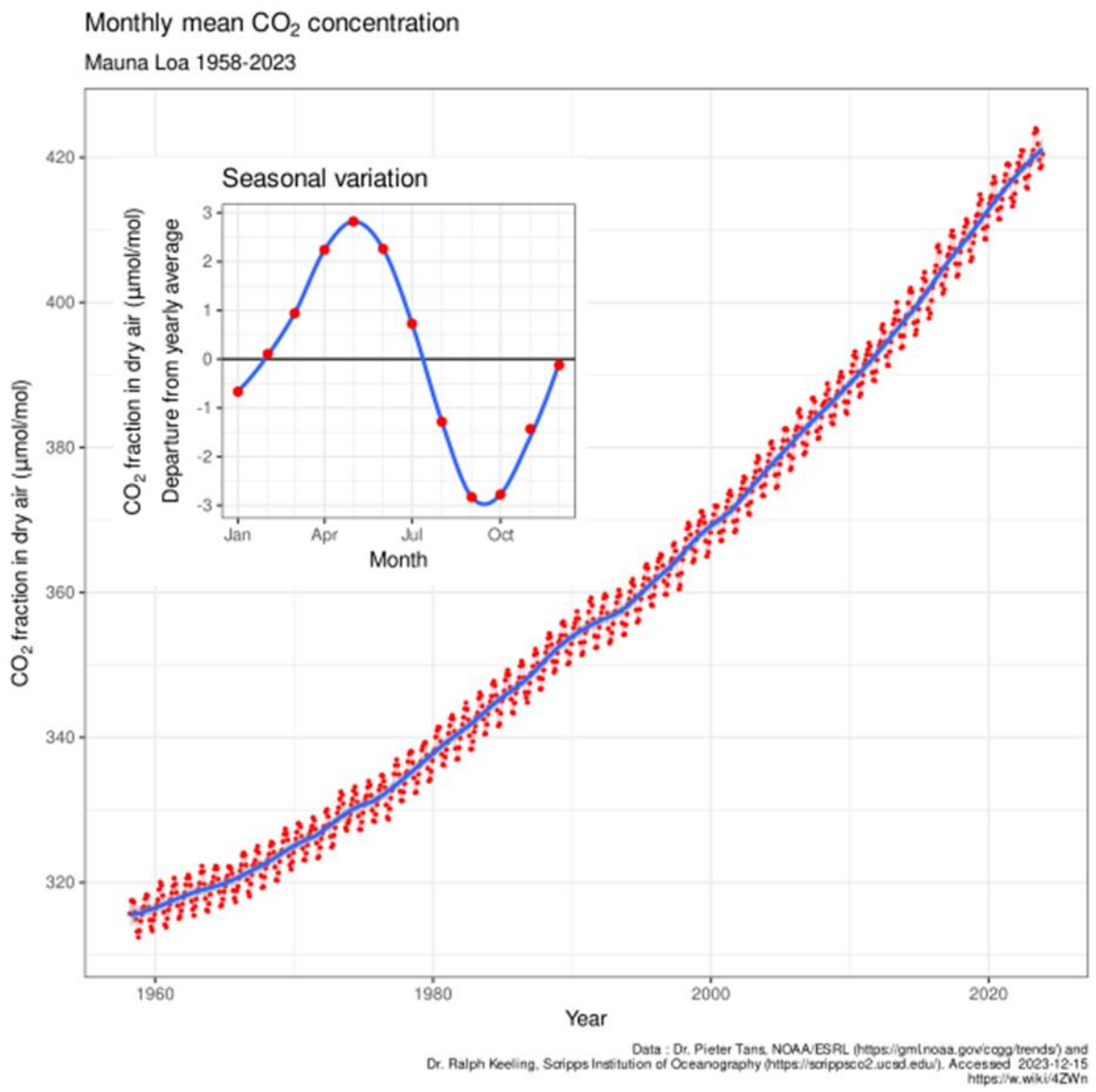
Углерод

- В магматических процессах углерод теряется из расплавов, переходя в остаточный флюид в виде CO_2 и CH_4. В твердой фазе он частично задерживается в форме акцессорного графита.
- Два исключения из этой закономерности: 1) образование алмазов в кимберлитах и лампроитах; 2) карбонатиты – результат кристаллизации существенно карбонатной магмы. Происхождение карбонатитов до сих пор является предметом дискуссии. Развиваемые гипотезы: 1) глубокая дифференциация вещества верхней мантии; 2) мантийный метасоматоз [гипотетическим] потоком глубинного CO_2; 3) плавление субдуцированных блоков осадочных пород [не соответствует геохимической специфике карбонатитов].
- В гидротермальных процессах CO_2 и CH_4 присутствуют в составе флюидов в больших количествах (установлено по составу газово-жидких включений). Однако углерод не фиксируется в твердой фазе в высоко- и среднетемпературных системах из-за большой растворимости карбонатов при таких условиях. В низкотемпературных гидротермах характерно образование жил и стратиформных тел, содержащих карбонаты многих элементов, в том числе – рудных (Ca, Mg, Fe, Pb, Zn, Cu, Mn, Ba). Перенос в виде карбонатных комплексов критически важен для транспорта и отложения урана (эпигенетическая «ролловая» формация).

Углерод

- В гидросфере Земли гидрокарбонат-ион – один из трех основных анионов, главный в речных и озерных водах.
- Солоноватые (1-25 г/кг) гидрокарбонатные и хлоридно-гидрокарбонатные натриевые подземные воды («содовые») широко распространены в краевых частях артезианских бассейнов, в т.ч. нефтегазоносных (Зап. Сибирь и др.).
- Углекислые воды с высоким содержанием растворенного CO_2 – один из основных типов минеральных вод и широко используются в бальнеологии (нарзаны Кавказских Минеральных вод, Карловы Вары и др.).

Углерод

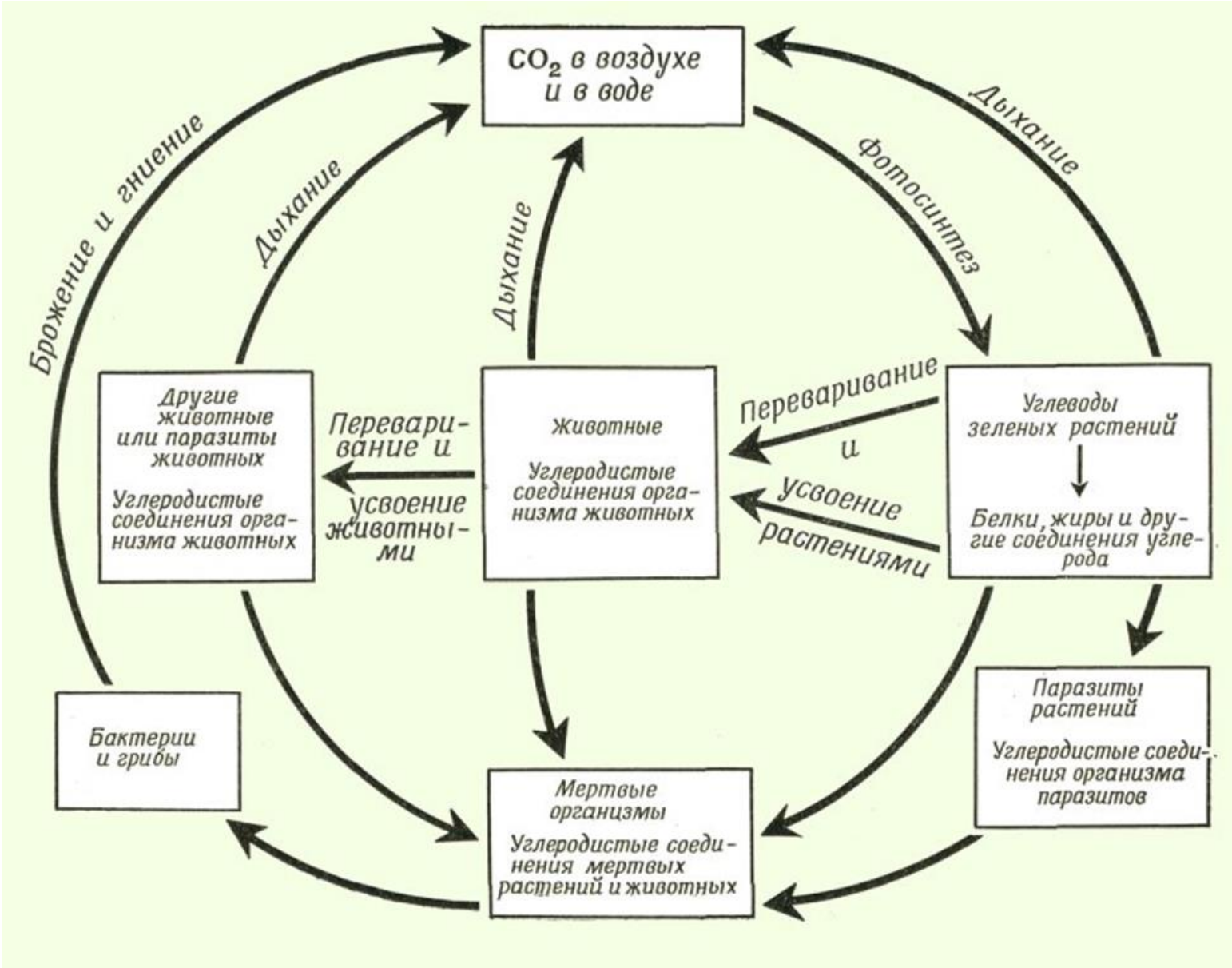


- В атмосфере Земли CO_2 – четвертый по содержанию газ. Это единственный макрокомпонент атмосферы, для которого установлено изменение концентрации под действием техногенеза – сжигания ископаемого топлива.
- На рис. - «Гавайская пила» – график содержания CO_2 в воздухе по данным наблюдений обсерватории Мауна-Лоа. В мае 2022 г. содержание CO_2 в среднем воздухе Земли превысило 420 ppm.
- (на врезке) Годовая цикличность – следствие изменения в противофазе биомассы листопадных растений в Северном и Южном полушариях.

Углерод

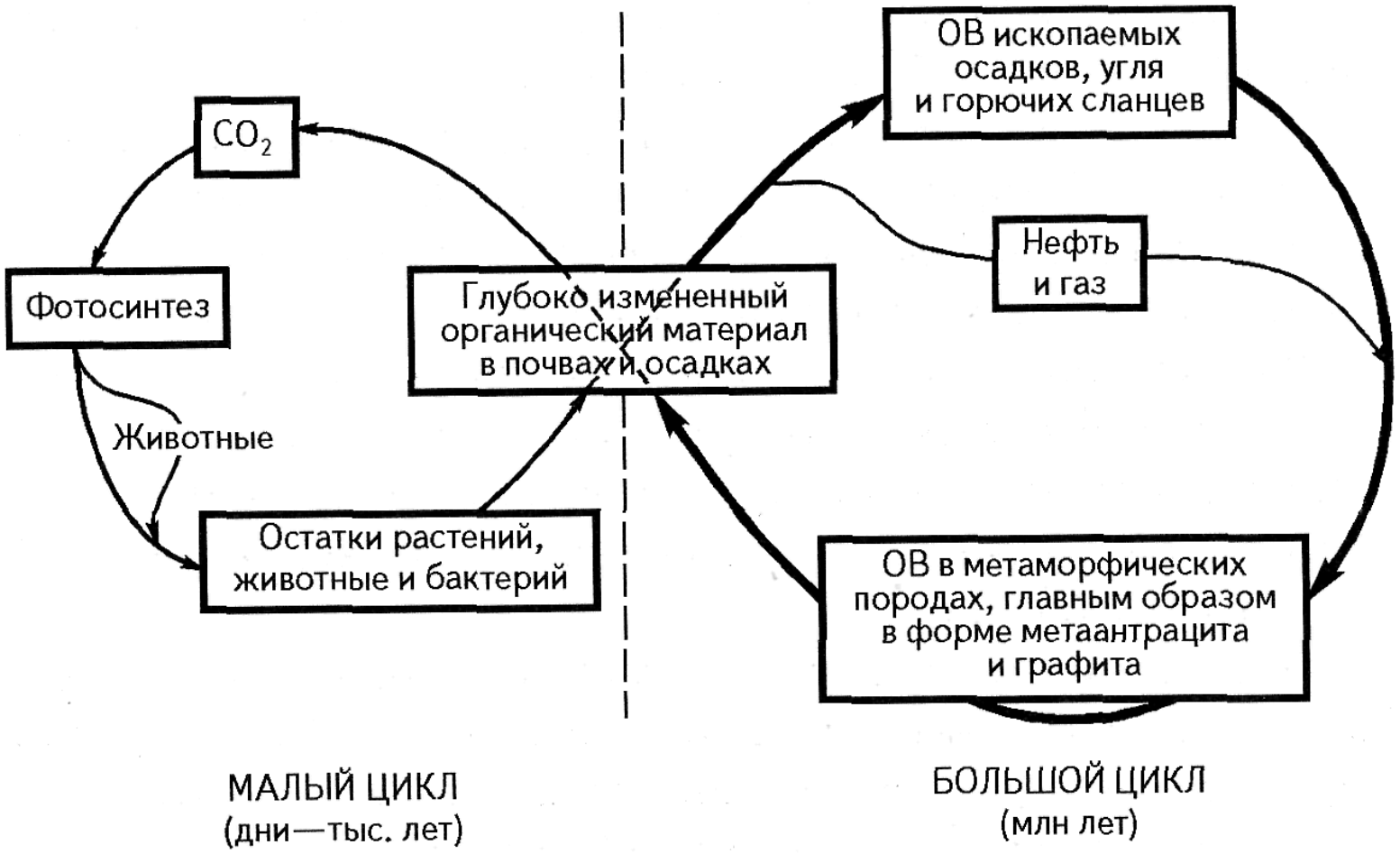
- Наиболее сложное геохимическое поведение углерода в биосфере.
- При выветривании углерод легко мобилизуется как из карбонатной, так и органической форм и вступает в биогеохимический круговорот в растениях и почве. Растворенные гидрокарбонаты, растворенной и взвешенное органическое вещество переносятся поверхностными водами в конечные бассейны стока.
- В водной среде углерод участвует в биогеохимическом круговороте и переходит в донные отложения в виде органогенных карбонатов и рассеянного органического вещества. Осадочные карбонаты – в основном биогенные.
- При диагенезе и катагенезе органическое вещество испытывает сложные превращения – частично разлагается (бактериально и термически) с превращением в минеральные формы, угли, сланцы, протонефть и газ.
- Основной поток углерода в этом круговороте – биологическая продукция и биологическая деструкция.

Углерод



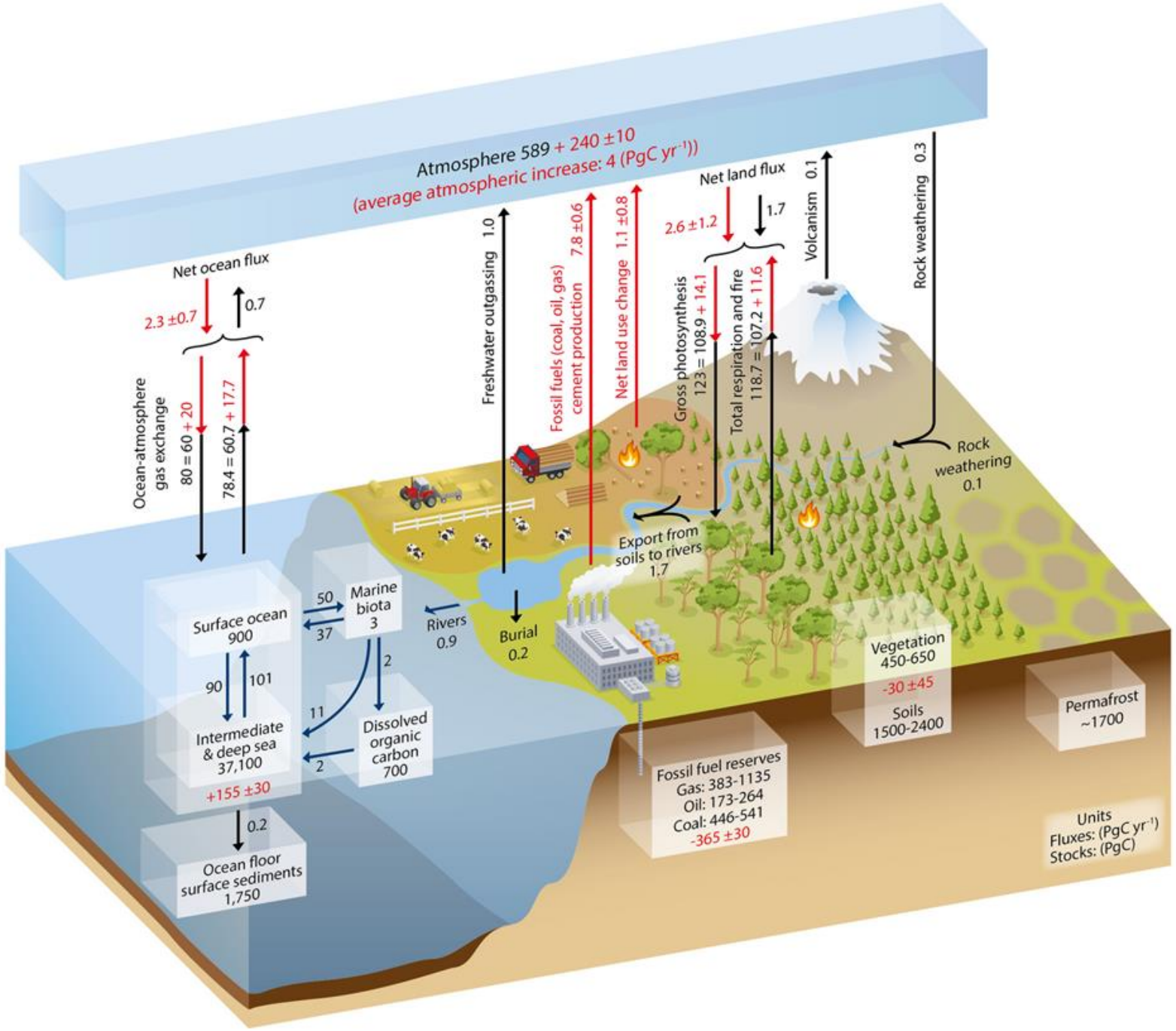
- Биологическая часть биогеохимического цикла углерода.

Углерод



- Превращения органического вещества в биогеохимическом цикле углерода.

Углерод



- Количественные оценки масс и потоков в биогеохимическом цикле углерода (красным цветом выделен антропогенный вклад).

Углерод

- **Использование соединений углерода – пища, топливо и сырье.**
- Потребность челловечества в продуктах питания (общий вес) – 2-3 млрд. т в год
- Ископаемое топливо (в млрд. т в год): уголь – 8, нефть – 4, газ – 3. Нет тенденции к снижению (несмотря на усилия по использованию возобновляемых источников энергии).
- Сырье для органического синтеза (нефть, газоконденсат).
- Строительные материалы – известь, цемент, пиленый камень и др. (оценочно около 1 млрд. т в год).
- Химикаты – сода (природная и синтетическая суммарно более 60 млн. т).

Углерод

Наиболее важные геоэкологические проблемы.

- Изменение состава атмосферы и возможный парниковый эффект.
- Проблема ксенобиотиков. Большинство экологически значимых ксенобиотиков – органические соединения.
- Загрязнение поверхности Земли промышленными и бытовыми отходами.
- Загрязнение суши и океана разливами нефти и нефтепродуктов.
- **Изменение состава и строения биосферы человеком**

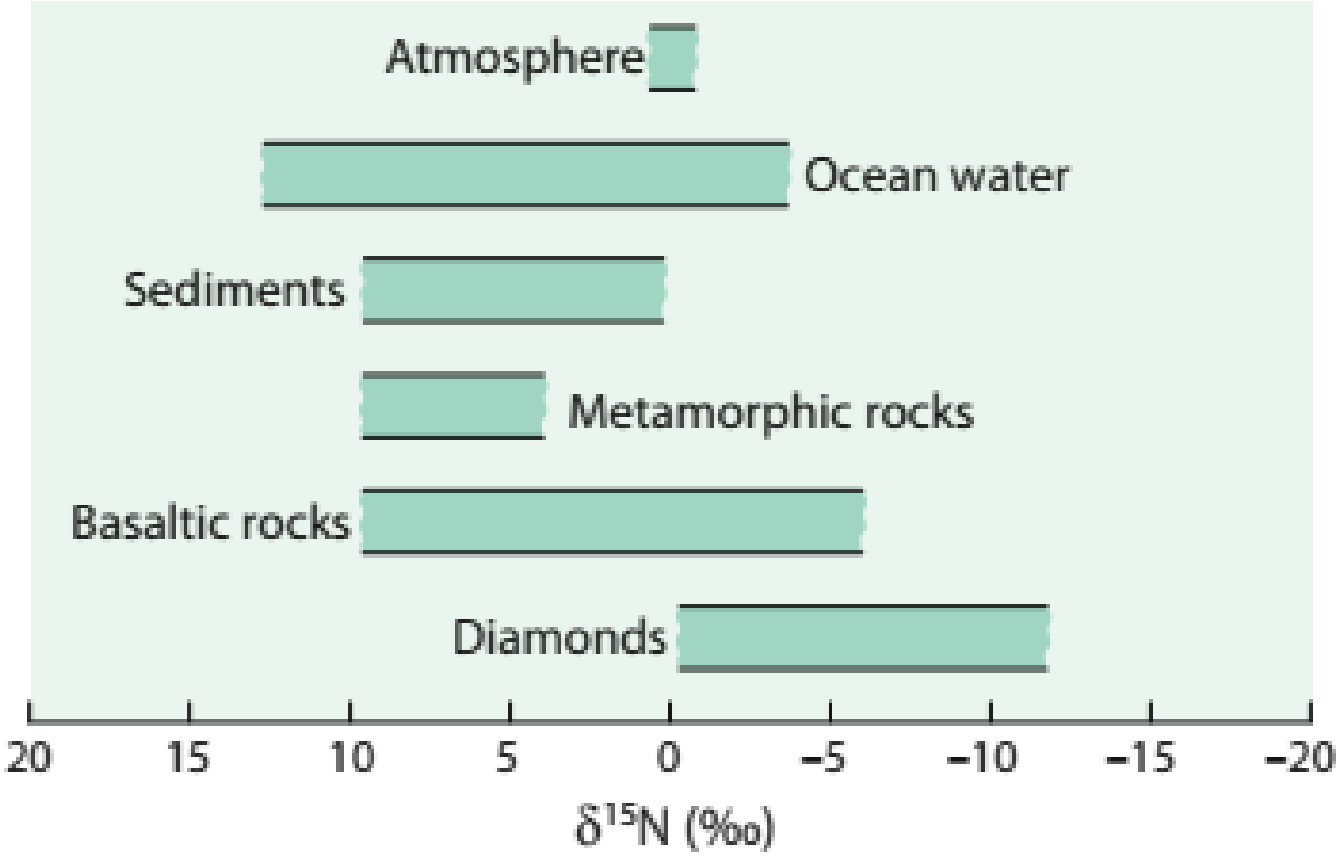
Азот

- Азот – нечетный элемент, потому его космическая распространенность уступает соседям – С и О. Азот – единственный элемент, главный изотоп которого $^{14}_{7}N$ относится к типу нечетный-нечетный.
- Азот в природе присутствует в большом числе валентных состояния: -3, 0, +1, +2, +4 и +5. Из них наиболее важными являются степени 0 (молекулярный азот атмосферы N_2), -3 (NH_4^+, азот в органических соединениях) и +5 (нитрат-ион).
- В молекуле N_2 атомы азота связаны тройной связью, и такая молекула энергетически очень выгодна. В результате атмосферный молекулярный азот – главный резервуар этого элемента в природе. Молекулярный азот легко возникает в химических и биологических процессах, и очень трудно превращается в другие соединения.
- Азот, помимо N_2, образует много летучих соединений ($NH_3°$, газы NO_x с n=0,5;1 и 2), и плохо фиксируется в твердых минеральных формах.
- Азот входит во множество органических соединений, как в составе аминной функциональной группы $–NH_2$ (в аминокислотах и белках), так и разнообразных биологически активных гетероциклических соединениях.

Азот

- В валентном состоянии -3 азот образует комплексный ион аммоний NH_4^+, кристаллохимический радиус которого (1.43 Å) близок к радиусу K^+, (1.51 Å). Это определяет возможность изовалентного изоморфизма аммония в калийных минералах (полевом шпате, слюдах и цеолитах).
- Азот в высшем валентном состоянии +5 имеет очень маленький радиус (0.13 Å), он очень сильно взаимодействует с окружающими атомами и образует плоский треугольный кислородный анион нитрат NO_3^-. Этот ион не имеет хороших изоморфных аналогов в природе.
- В результате азот – слабо минерагенный элемент. В природе найдены в существенных количествах только минералы класса нитратов (индийская селитра KNO_3, чилийская селитра $NaNO_3$, образующие промышленные залежи в Южной Америке). Известны также эфемерные минералы аммония, присутствующие в отложениях фумарол, в выцветах на почве и пр.

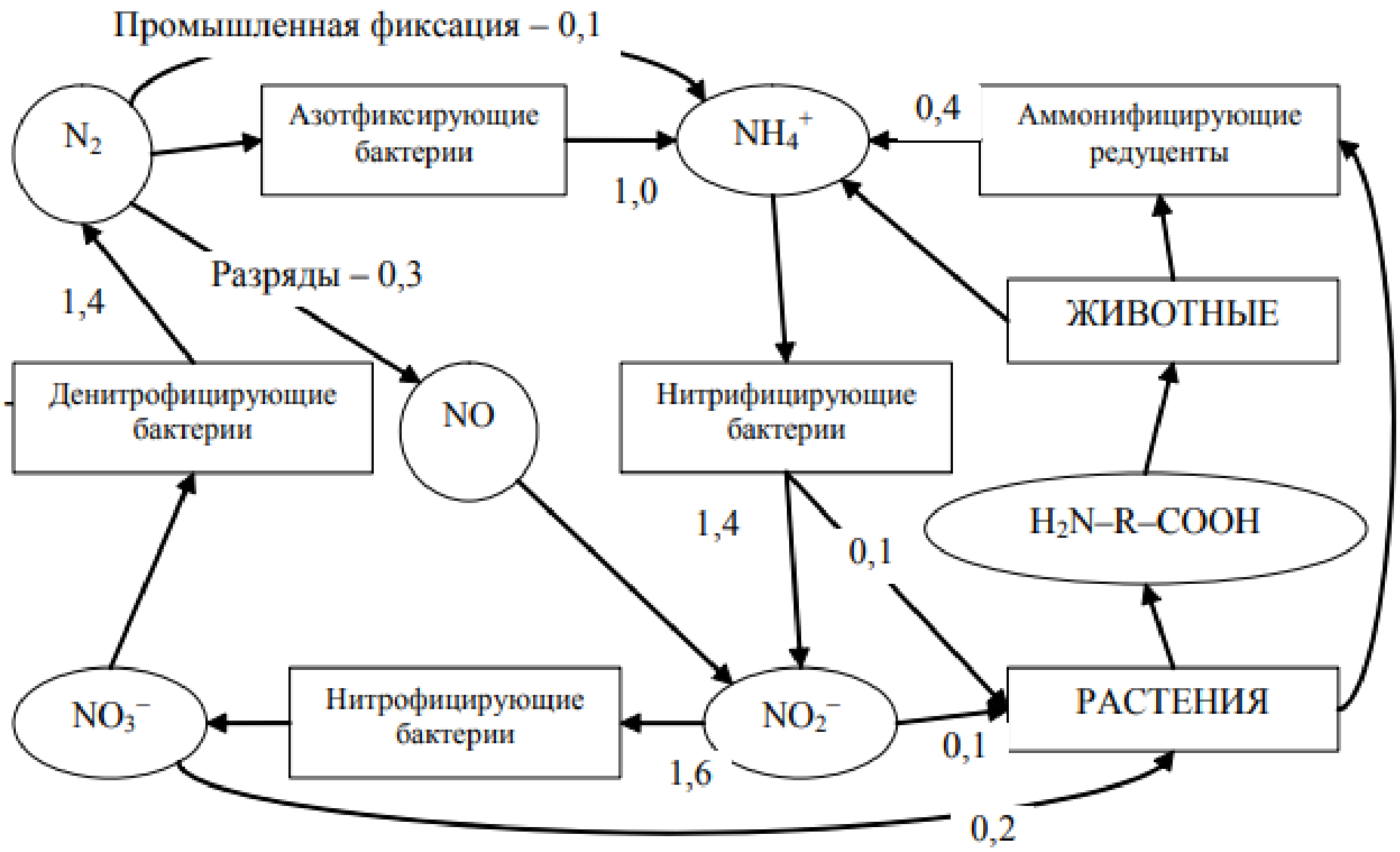
Азот



- Азот имеет два стабильных изотопа ^{14}N (99,63 %) и ^{15}N (0,37 %). У азота в природе обнаружены значительные вариации изотопного состава – $\delta^{15}N$ от -50 ‰ до +50 ‰ (за стандарт принят атмосферный воздух).
- Наибольшее кинетическое фракционирование установлено в биологических процессах нитрификации и денитрификации. (Однако, это не привело в формированию изотопно-различных резервуаров в биосфере, как наблюдается для C и S.)
- Зафиксирована значительная неоднородность $\delta^{15}N$ азота, присутствующего в виде примеси в алмазах из разных местонахождений. Природа этих вариаций до сих пор дискуссионна.

Азот

- В магматических и гидротермальных процессах азот легко теряется из-за высокой летучести. Обнаруживаемые в породах концентрации – остаточные.
- В биосфере азот – прекрасный мигрант вследствие образования летучих и хорошо растворимых соединений. Основная доля азота (2/3 общего содержания во внешних оболочках) находится в атмосфере.
- Азот – принципиально важный элемент в живом веществе. Он входит в состав аминокислот, белков, ферментов, ДНК и РНК и множества других соединений. Для живого вещества характерна пропорция C:N=6:1.
- Большинство живых организмов не способно связывать молекулярный азот из воздуха, и нуждается в поступлении азотных соединений с пищей. В то же время множество организмов – деструкторов разрушает органическое вещество и при этом азот выделяется в молекулярной форме. Следствие этого – биосфера Земли дефицитна по связанным формам азота.



- Биологическая часть биогеохимического цикла азота. Числа при стрелках – оценки потоков азота в млрд. т азота в год.

Азот

- Пути фиксации молекулярного азота (по современной оценке, в млн. т N в год):
  - бактериальная азот-фиксация (естеств.) 228
  - электрические разряды в атмосфере 5
  - бактериальная азот-фиксация (сельско-хоз.) 32
  - выхлопы двигателей внутреннего сгорания 24
  - синтез аммиака из азота воздуха 140
- Особенности бактериальной азот-фиксации:
- Этот процесс протекает ферментативно. Соответствующие ферменты есть у прокариот (бактерий и цианобактерий), но отсутствуют у эукариот. Процесс азот-фиксации очень затратный по энергии. Главный в процессе фермент – нитрогеназа блокируется кислородом, но некоторые аэробные бактерии выработали механизмы защиты нитрогеназы.
- Свободноживущие бактерии неэффективны в плане фиксации азота.
- Наилучшие азот-фиксаторы – бактерии, симбиотически связанные с некоторыми родами растений – клубеньковые формы. Такой симбиоз установлен для крестоцветных растений (клевера и других), для осок, березы и некоторых других. Эти растения способны повышать плодородие почв, создавая в них резерв связанных форм азота.

Азот

- Многие природные соединения азота токсичны. В природных водах предшественниками таких соединений являются нитрат и нитрит, по которым установлены ПДК в питьевой воде. Также есть ПДК для этих ионов в продуктах питания (овощах, бахчевых культурах).
- **Использование.**
- Наибольшие масштабы использования соединений азота – азотные удобрения в сельском хозяйстве (около 90 % производства). В настоящее время получение аммиака и затем – карбамида $CO(NH_2)_2$ и нитратов из атмосферного азота превысило 140 млн. т в год (на N). Главные производители – Китай, Россия, США.
- Природная селитра добывается также из месторождений на тихоокеанском побережье Южной Америке - в пустыне Атакама и на прибрежных остовах (Чили).
- Производство красителей, пластиков, взрывчатых веществ и пестицидов.
- Азотная кислота – один из наиболее эффективных окислителей в химической промышленности.
- Нитрид бора – абразив, близкий по механическим свойствам к алмазу.

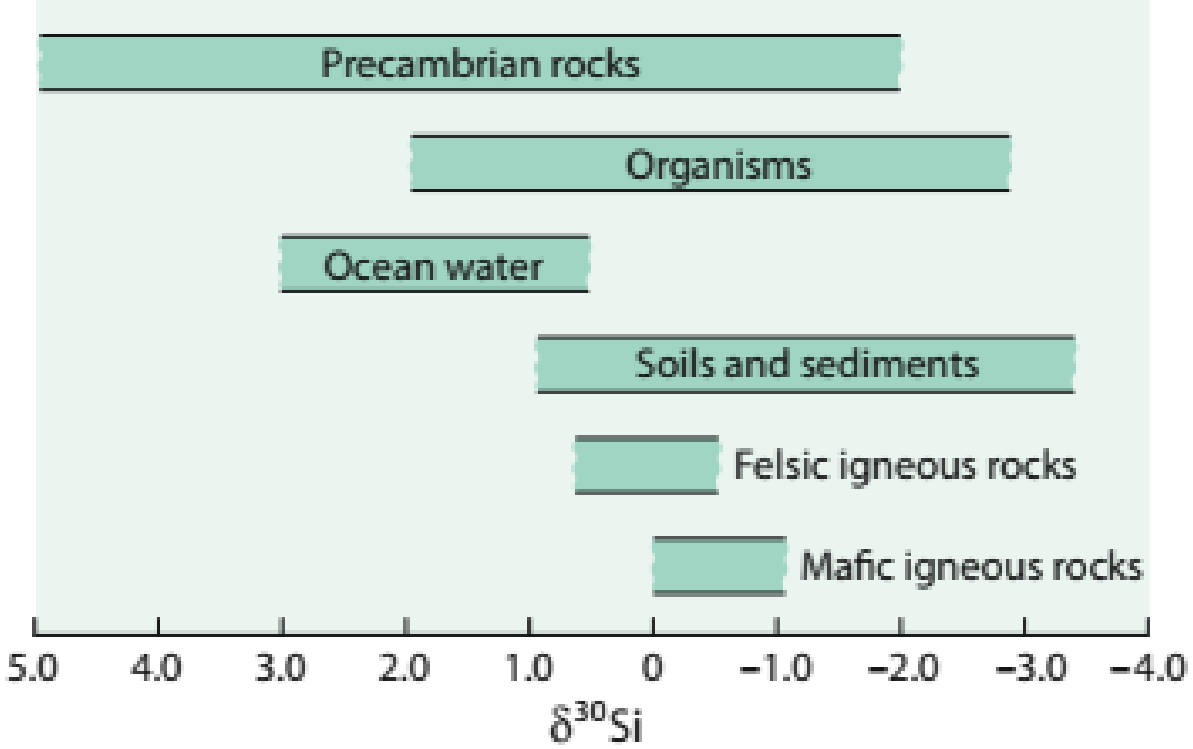
Азот

- **Экологические проблемы, связанные с азотом.**
- Основная природная проблема – биосфера дефицитна по азоту, как на суше, так и в океане. Увеличение биологической продуктивности биосистем может быть достигнуто добавкой связанных форм азота.

- **Экологические проблемы при антропогенном воздействии на биосферу.**
- Эвтрофикация водоемов при увеличении поступления соединений азота.
- Кислотные дожди, связанные с выбросами NO_x из двигателей внутреннего сгорания.
- Загрязнение поверхностных и грунтовых вод нитратами и нитритами.
- В золотодобывающей горнорудной промышленности – цианидные стоки хвостохранилищ (биологические методы очистки).

Кремний

- Кремний – главный (наряду с кислородом) литофильный элемент. Он занимает третье место по распространенности в хондритах и второе - по распространенности в Земной коре.
- Кремний имеет три стабильных изотопа: ^{28}Si (92.23 %), ^{29}Si (4,68 %), ^{30}Si (3,09 %).



- В природе зафиксировано фракционирование изотопов Si, но оно имеет ограниченные масштабы - $\delta^{30}Si$ от -6 до +6‰ (Hoefs, 2018).
- При выветривании водная фаза незначительно обогащается тяжелым изотопом, а глинистые минералы – облегчаются. Аналогично, биогенный кремнезем морских организмов также изотопно легче.
- Для решения геологических задач изотопы Si еще не используются.

Кремний

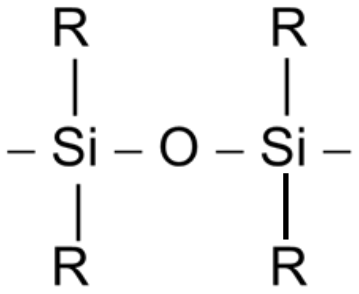
- Кремний присутствует в Земной коре в единственном валентном состоянии +4. Большинство его соединений при низких температурах плохо растворимы в воде и нелетучи, поэтому миграционная подвижность кремния меньше, чем у других биофильных элементов. При повышенных температурах миграция кремния усиливается за счет роста растворимости в воде, и достигает максимума в магматических и постмагматических условиях.
- В соединениях с кислородом маленький ион Si^{4+} (0.26 Å) образует кремне-кислородные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ (КЧ=4) - основу кристаллических структур множества подклассов силикатов и алюмосиликатов. В этих минералах укладка кремнекислородных тетраэдров в кольца, цепочки, ленты, слои и объемные каркасы определяет большое разнообразие минералов кремния (около 1,5 тыс.).
- Важнейшая для строения Земли особенность силикатов – при росте давления и температуры до условий мантии силикаты претерпевают полиморфный переход к структурам, построенным из кремнекислородных октаэдров (КЧ=6) (минералы рингвудит, вадслеит, бриджманит и др. – химические эквиваленты оливина и пироксенов), обладающие большей плотностью. Именно эти превращения ответственны за плотностную неоднородность силикатной части Земли.

Кремний

- В кремнекислородных тетраэдрах кремний имеет ограниченные возможности изоморфизма – только ограниченный изоморфизм с Al^{3+} и Ge^{4+} при высоких температурах. Тем не менее, силикаты, являясь главными породообразующими минералами, обеспечивают рассеяние большинства микроэлементов – литофилов за счет образования множества подходящих полиэдров в своих кристаллических решетках.
- Разнообразие силикатов обязано разнообразию стилей полимеризации кремнекислородных тетраэдров – островных, цепочечных, ленточных, листовых и каркасных.
- Главные в природе минералы кремния (породообразующие):
  - оливин – $(Mg,Fe)_2SiO_4$, орто- и клинопироксены – $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$, $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$
  - роговая обманка, серпентин, тальк
  - хлориты, слюды (биотит, флогопит и др.)
  - полевые шпаты (плагиоклаз, щелочные полевые шпаты)
  - кварц и опал.

Кремний

- Искусственно получены соединения кремния, отсутствующие в природе. В их числе – силиконы (кремнийорганические вещества, полиорганосилоксаны), полимеры на основе цепочек –Si-O-Si-, в которых к атомам кремния присоединены органические радикалы.



- Силиконы обладают рядом полезных свойств (термическая и коррозионная стойкость, нерастворимость в воде и маслах, физиологическая инертность и нетоксичность и др.), дающих им широкое применение в современной технике и быту (термостойкие пластики, изоляционные покрытия, инертные гибкие детали, имплантанты, нерастворимые в воде клеи, герметики, масла и т.п.).
- Силиконы относятся к ксенобиотикам.
- Получены многочисленные кремнийорганические соединения с участием разнообразных функциональных групп. Многие из них обладают биологической активностью, и в настоящее время интенсивно исследуются для применения в медицине, фармакологии и других областях.

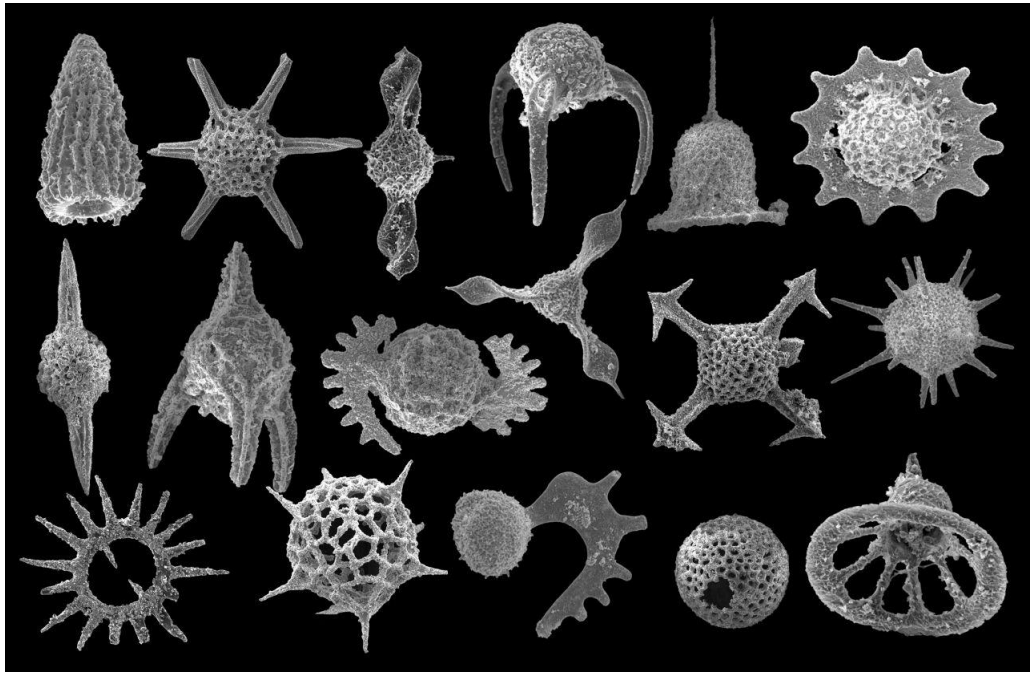
Кремний

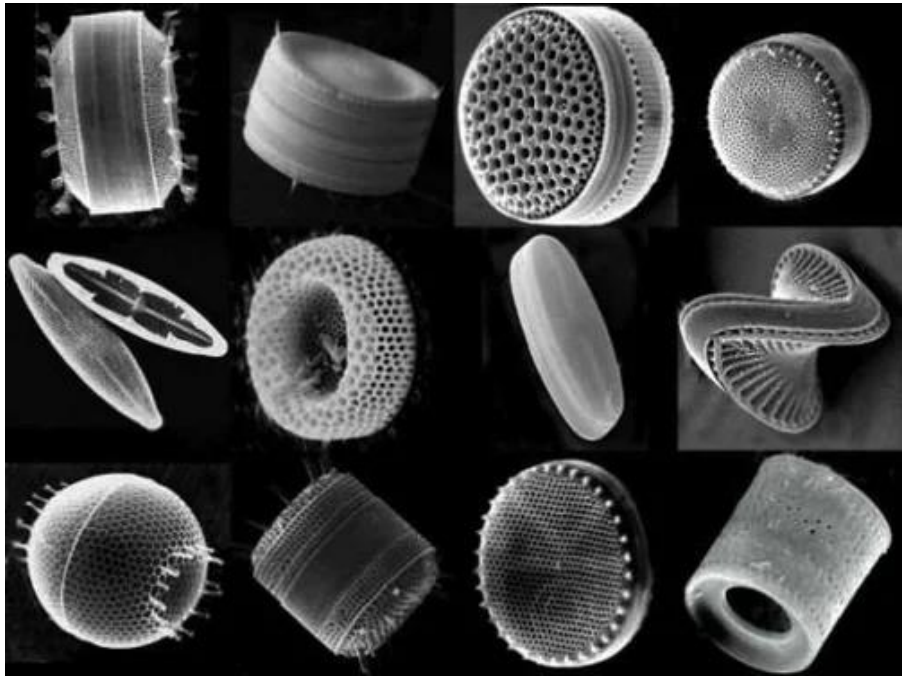
- Кремний – основной элемент в почти всех геологических процессах. Он входит в состав большинства породообразующих минералов. В главных миграционных потоках (выплавлении магм, речном стоке, осадкообразовании) он вносит основной вклад.
- В магматическом процессе кремний относительно накапливается в легкоплавкой фракции и обогащает породы последних этапов дифференциации. Кварц – типичный минерал средних и кислых пород. По содержанию SiO_2 проводится петрохимическая классификация магматических пород.
- В гидротермальных процессах кремний достаточно хорошо переносится в высокотемпературных растворах, концентрация кремнезема в них может составлять несколько г/кг. При снижении температуры растворимость снижается, и одно из типичных проявлений гидротермального процесса – образование кварцевых жил. Следует, однако, иметь в виду, что при этом основная доля кремния находится во вмещающих породах.
- При выветривании кремнезем – умеренный мигрант. Он выносится из кор выветривания на заключительных стадиях процесса. При физическом выветривании кварц – один из основных продуктов вследствие своих механических свойств.

Кремний

- В природных водах растворенный кремнезем – обычный микрокомпонент, содержание его обычно составляет первые мг/кг. Повышение концентраций возможно в термальных водах, в пределах насыщения по опалу. В термальных источниках часто отлагаются гейзериты, состоящие из микроглобулярного опала.
- Миграция кремния в речном стоке происходит главным образом в виде взвеси.
- Силикатные и алюмосиликатные минералы – основной компонент терригенного осадконакопления, они поступают в осадочные породы путем механического переноса водой, в меньшей степени – эоловым переносом.
- Биологическое осаждение кремнезема имеет меньшие масштабы, чем карбонатное. Кремнеземные скелеты имеют диатомеи, радиолярии и шестилучевые губки. В свойственных им климатических зонах они дают характерные кремнеземные отложения (диатомиты, радиоляриты, трепелы).

Кремний





- Кремнезем активно участвует в биологических процессах. Он образует внутренние скелеты планктонных организмов - радиолярий (фото слева) и диатомей (справа). В некоторых наземных растениях – осоках, хвощах, бамбуке и др. опаловые кристаллиты обеспечивают механическую жесткость листьев и стволов.

Кремний

- Кремний входит в состав организмов животных. Потребность человека оценивается величиной 20-30 мг/день. Физиологическая роль его для человека неясна и является предметом исследований. Каких-либо эндемических проявлений, связанных с Si, неизвестно.
- Ярко выражено негативное действие на здоровье человека попадания пыли силикатных минералов органы дыхания (см. разделы по геохимии магния и кальция – асбестовая и цементная пыль). Установлена сильная корреляция между содержанием пыли в городском воздухе и заболеваниями ОРЗ. Сильное поражение легких силикатными частицами – заболевание *силикоз*.

Кремний

- **Добыча и использование.** Силикатные и алюмосиликатные минералы и изделия из них – основа современного строительства. Масштабы мирового применения кирпича, бетона, цементных смесей исчисляются многими миллиардами тонн в год, еще большие масштабы имеет использование песка и гравия для дорожного, мелиоративного и других видов строительства. Это сильно сказывается, в первую очередь, на изменении ландшафтов, поверхностного и речного стока, структурных изменениях биосферы.
- Соединения кремния широко используются в химической, металлургической и стекольной промышленности.
- Монокристаллы сверхчистого кремния – основа элементной базы («чипов») современной электроники.

Фосфор

- Фосфор - один из главных биогенных элементов на Земле.
- По классификации Гольдшмидта фосфор относится к сидерофилам (в метеоритах входит в металлическую фазу, образуя фосфид шрейберзит - $(Fe,Ni)_3P$). В Земной коре фосфор проявляет литофильные и биофильные функции.
- Фосфор – нечетный элемент, его космическая распространенность невелика (1220 ppm), сильно уступая соседним элементам – Si и S. При дифференциации мантии фосфор преимущественно переходит в Земную кору, в которой он относится к категории «малых» макроэлементов.
- Фосфор – моноизотопный элемент.
- В Земной коре фосфор присутствует главным образом в валентном состоянии +5, образуя фосфаты и органические соединения. Фосфатный анион $[PO_4]^{3-}$ в минералах может участвовать в изоморфных замещениях с $[AsO_4]^{3-}$ и $[SO_4]^{2-}$ (например, в магматическом апатите).

Фосфор

- Фосфор вследствие довольно большой распространенности и ограничений изоморфизма – минерагенный элемент. Обнаружено около 600 минералов фосфора (к 2015 г.), из которых 3/4 относятся к классам фосфатов и гидрофосфатов.
- Самый распространенный минерал фосфора – апатит $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,CO_3)$. Структура апатита допускает широкие изоморфные замещения по позиции Ca, в которую входят Na, Mn, редкоземельные элементы. К числу промышленно важных фосфатов (в отношении редких металлов) относятся также монацит $(TR_{Ce},Th)[PO_4]$, ксенотим $TR_Y[PO_4]$ и фосфаты урана.
- В магматическом процессе наибольшие содержания P обнаруживаются в основных и средних породах, где P входит в собственную фазу – акцессорный апатит. Кристаллизация этого минерала начинается после некоторого обогащения остаточного расплава, и максимальные содержания фосфора наблюдаются в средних породах. В кислых породах кристаллизация апатита начинает сдерживаться недостатком кальция в расплаве, в результате чего для пегматитов характерно разнообразие редких фосфатных минералов.

Фосфор

- Наибольшие концентрации фосфора характерны для щелочных пород, где иногда при кристаллизационной дифференциации образуются нефелин-апатитовые породы. При этом могут формироваться магматические апатит-нефелиновые месторождения мирового класса (Хибины).
- В гидротермальном процессе фосфор мало подвижен из-за невысокой растворимости апатита.
- При выветривании апатит оказывается достаточно растворим, фосфор переходит в поверхностные воды и сносится в Мировой океан. Более стойкий монацит образует аллювиальные (Россия) и прибрежно-морские россыпи (Индия, Бразилия).
- В биосфере фосфор – один из самых востребованных элементов

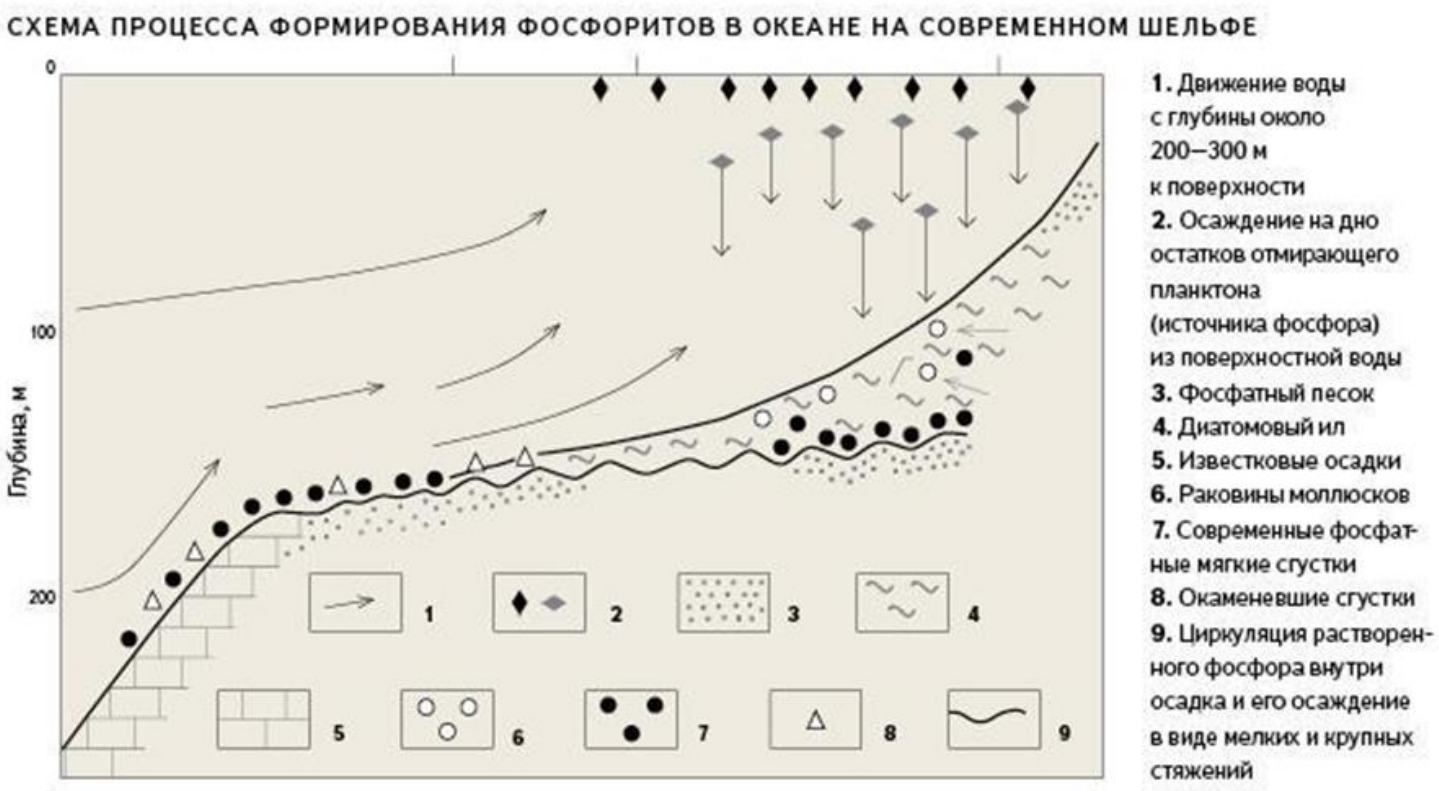
Фосфор

- Фосфор – один из самых востребованных элементов в биосфере. Его биогеохимический цикл в качественном плане хорошо изучен.

Фосфор

- Главная биохимическая функция фосфора в живых организмах – его соединения АТФ и АДФ (аденозинтрифосфат и аденозиндифосфат) участвуют в энергетическом круговороте клеток. АТФ играет роль аккумулятора связанной энергии клетки.
- Фосфор входи в состав многих биологически активных веществ (ферментов, нуклеиновых кислот и др.).
- Гидроксил- и фтор-апатит слагает кости животных, раковины моллюсков и планктонных организмов.
- Для морских организмов обнаружено довольно устойчивое соотношение C:N:P=106:16:1 (***Redfield ratio*** – по фамилии биолога, это обнаружившего).
- Всё это приводит к **дефициту фосфора** как в морских, так и наземных экосистемах. Дополнительное поступление фосфора (природное – в зонах апвеллинга, на суше – внесение удобрений) вызывает сильное увеличение биологической продуктивности.
- В Мировом океане вода содержит в среднем около 0,2 мг/кг фосфатов, причем в фотическом слое их концентрация может понижаться до аналитического нуля. Существует постоянный поток фосфора из толщи воды в донные отложения в составе отмершей биомассы морских организмов.

Фосфор



- Большой проблемой для морских геологов оказалось объяснение происхождения осадочных фосфоритов – важнейшего источника фосфатного сырья для производства удобрений. Современная синтетическая теория, объединившая ряд ранее высказанных гипотез, предложена Г.Н.Батуриным.
- Согласно этой гипотезе, образование фосфоритов происходит на шельфе в зонах апвеллинга. Здесь глубинные воды океана, обогащенные P (>1 мг/кг) подымаются к поверхности, что приводит к высокой биологической продуктивности зон апвеллинга и высоким содержаниям органического P в отлагающихся осадках.
- При диагенетическом разложении органики фосфаты высвобождается в поровую воду и диффундируют к поверхности осадка. Там и происходит отложение фосфатов и литификация их в виде конкреций.

Фосфор

- **Добыча и использование.** Фосфатное сырье добывается из месторождений осадочных фосфоритов и магматических апатитов. Общий объем добычи – около 220 млн. т в год, главные производители – Китай, Марокко, США, Россия. Основная доля добываемых фосфатов расходуется на производство удобрений (суперфосфата, аммониевых и калийных фосфатов).
- Фосфаты используются для водоподготовки («умягчители воды»), как добавки в керамике, для производства пестицидов и отравляющих веществ, и для многих других целей.

- **Экологические проблемы:**
- Эвтрофикация водоемов (смыв удобрений и ПАВ)
- Загрязнение примесями в удобрениях (суперфосфате).