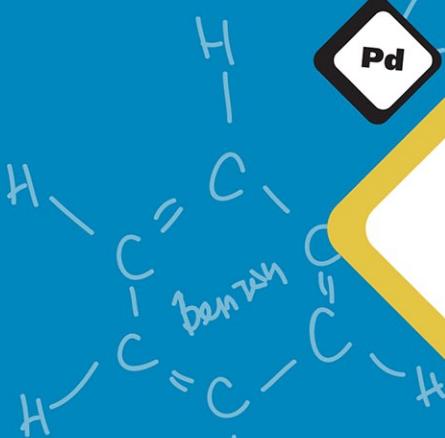
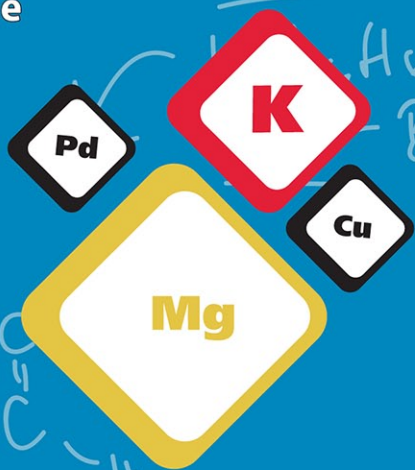


БИОЛОГИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Справочное пособие



УДК 550.42(035.5)
ББК 26.30я2
Б63

Авторы:

*Н. К. Чертко, А. В. Таранчук,
Э. Н. Чертко, Д. А. Бутько*

Под редакцией

Н. К. Чертко

Рецензент:

*зам. директора по научной работе
Государственного научного учреждения
«Центральный ботанический сад НАН Беларуси»
кандидат биологических наук
И. К. Володько*

Б63 **Биологическая** функция химических элементов : справочное пособие / Н. К. Чертко [и др.] ; под ред. Н. К. Чертко. – Минск : 2012. – 172 с.
ISBN 978-985-7026-39-5.

В справочном пособии рассматриваются закономерности распространения химических элементов в природе и живых организмах, их основные свойства, выполняемая ими биологическая функция, заболевания, вызванные избытком или недостатком элементов.

Для преподавателей высших и средних учебных заведений, учащихся средних школ и студентов, обучающихся по биологическим, химическим, экологическим и географическим специальностям.

**УДК 550.42(035.5)
ББК 26.30я2**

ISBN 978-985-7026-39-5

© Оформление. ОДО «Издательство
“Четыре четверти”», 2012

ВВЕДЕНИЕ

Химические элементы выполняют биологическую (строительную и физиологическую) функцию на Земле в пределах биосферы, т. е. границ распространения жизни. Она представляет собой одну из самоорганизующихся геосфер, стабилизация которой обеспечивается первичными продуцентами и буферной способностью, т. е. устойчивостью к внешним воздействиям, атмосферы и океанов. Упорядочение самой биосферы происходит за счет внешнего источника энергии – Солнца. Световое излучение его представлено потоком фотонов – частиц, обладающих нулевой массой покоя и скоростью света. Тяжелые и быстрые частицы имеют короткую длину волны, а легкие и медленные – большую длину волны. Одновременно фотон – это электромагнитная волна, обладающая частотой колебания и длиной. Энергия фотона связана с частотой электромагнитной волны и обратно пропорциональна длине волны.

Происходит взаимодействие видимого и ультрафиолетового света с молекулами живого вещества, т. е. фотонов с электронами атомов, слагающих клетку. Сами электроны имеют волновые свойства и вращаются вокруг ядер атомов под воздействием центробежной силы и не разлетаются из-за электростатического притяжения.

В ходе фотобиологического процесса (фотосинтеза) первыми образуются свободные и агрессивные для организма радикалы, так как при поглощении фотона молекула переходит в возбужденное состояние. Затем формируются устойчивые простейшие органические соединения, из которых строится организм.

Взаимодействие магнитных моментов парных электронов у атомов обеспечивает стабильность молекулы и устойчивость химических соединений. Кроме того, в ходе химических реакций, обменных процессов внутри организма также образуются свободные радикалы, которые разрушают клетку и могут привести к заболеванию и гибели организма. Они обладают свойствами мощного окислителя и бывают по происхождению природными и чужеродными. Однако их нейтрализуют специальные ферменты и некоторые органические соединения (антиоксиданты).

Биологические системы, как объекты живого мира, от клетки до биосферы представляют собой целостную и взаимосвязанную систему. Она относительно устойчива и адаптируется по отношению к внешней среде, способна к развитию и самовоспроизведению. Общая масса всех живых организмов на Земле составляет 10^{13} – 10^{15} т, а с момента зарождения жизни она превысила бы ее массу, если бы не происходила ежегодная минерализация отмершей органики.

По количественному содержанию в среднем в живых организмах все элементы можно разделить на три основные группы:

- макробиогенные, или макроэлементы (10^{-2} мас. % и выше) – O, C, N, H, P, S, Ca, Mg, Na, K, Cl;
- микробиогенные, или микроэлементы (10^{-2} – 10^{-5} мас. %) – Fe, J, F, Be, Cu, Zn, As, Sr, Ba, Co;
- ультрамикробиогенные, или ультрамикроэлементы ($< 10^{-5}$ мас. %) – B, Li, Al, Si, Sn, Cd, Se, Ti, V, Cr, Ni, Be, Rb, Ag, Pb, W; в ничтожных количествах (10^{-6} – 10^{-12} мас. %, может присутствовать несколько атомов в клетке) – Cs, Ga, In, Tl, Ge, Sb, Bi, Te, Au, Hg, La, Ce, Pr, Nb, Nd; не более одного атома на клетку приходится Ra, Ac, Po, Th, U.

Химические элементы выполняют строительную и физиологическую биологические функции. В строительстве органических молекул принимают участие C, H, O, N, S. Физиологическая роль принадлежит Fe, F, Cu, Zn, As, Co, B, Si, Se, V, Cr и, возможно, другим элементам.

Биологическая функция химических элементов в живых организмах разнообразна. Макроэлементы используются для построения клеток и костной системы, а микроэлементы входят в состав ферментов, гормонов, витаминов, других биологически активных веществ в качестве активаторов обмена веществ, размножения, тканевого дыхания, нейтрализаторов токсических веществ.

Выявлены заболевания, связанные с избытком и недостатком биогенных химических элементов, если не поддерживается их оптимальное содержание в живом организме.

Анализ содержания и соотношения микроэлементов в организме человека используется в судебно-медицинской практике. Например, в случае алкогольного отравления этиловым спиртом в печени содержится выше нормы кальция и меньше натрия и калия, а в сердце и почках количество кальция снижается.

В современную техногенную эпоху развития общества концентрация некоторых токсических химических элементов в почвах и продуктах питания приводит к нарушению их баланса. При поступлении избытка марганца с продуктами питания в плазме также повышается содержание меди (явление синергизма между этими элементами),

а в почках – снижается (явление антагонизма между ними). Избыток необходимого организму цинка в пище приводит к снижению активности железосодержащих ферментов (антагонизм).

Таким образом, при постепенном увеличении содержания химических элементов в пище реакция организма, начиная с нижнего предела выживания, проходит следующие стадии: дефицит → нормальное содержание элемента и состояние организма → токсичность → летальность. Ряд элементов (Ag, Hg, Pb, Cd, U и др.) считаются токсичными при попадании в организм даже в микродозах. Ряд макро- и микроэлементов вносят в почву в качестве удобрений для повышения продуктивности и качества (увеличение содержания белков, углеводов и сахаров) выращиваемой продукции. Соединения некоторых макро- и микроэлементов используются в качестве лекарственных средств различного назначения: аспаркам (K + Mg), борная кислота, магнезия, фторированные зубные пасты и др.

Исследования взаимосвязи и взаимовлияния химических элементов в составе активных веществ в обменных реакциях организма дают возможность создавать новые лекарственные препараты с лечебной и профилактической целью.

К сожалению, биологическая функция значительной части микро- и ультрамикроэлементов не изучена, а франций и технеций отсутствуют в природных средах. Однако в работе рассмотрены все химические элементы в последовательности, определяемой Периодической системой Д. И. Менделеева. Характеристика элементов дается по группам, в которых они имеют сходные физико-химические свойства, что в значительной мере определяет их физиологическую и патологическую роль в живых организмах.

Характеристика каждого химического элемента проводится по единому плану: общие физико-химические свойства группы элементов по особенностям их электронного строения (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы), содержание их в природных средах, биологическая функция, применение их соединений в медицине.

Глава 1

ПРОЦЕССЫ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

Мир живой и неживой природы состоит из комбинации химических элементов и характеризуется бесконечным разнообразием систем, процессов и явлений.

К системе относится любой объект природы, состоящий из большого числа атомов и отделенный реальной или воображаемой граничной поверхностью. Объекты природы, не входящие в систему, называются средой. Общей характеристикой системы является ее масса и внутренняя энергия. Обмен энергии может осуществляться передачей теплоты или совершением работы.

Процессы на нашей планете обусловлены в значительной мере накоплением солнечной энергии в биогенных веществах (белках, жирах, углеводах) и последующими превращениями этих веществ в живых организмах с выделением энергии в результате их окисления свободным кислородом. Они представлены множеством химических реакций. Процесс может протекать самопроизвольно с уменьшением (движение предметов к Земле под влиянием сил притяжения), увеличением (типичные реакции образования био-неорганических соединений – белок плазмы крови) или постоянством (ионизация уксусной кислоты в воде) внутренней энергии. К физическим процессам в природе можно отнести растворение, испарение, плавление, осаждение, конденсацию, кристаллизацию веществ.

Явления в природе проявляют себя как результат взаимодействия между системой и средой и могут быть представлены визуально (радуга) или ощущаться нервной системой (снижение или повышение давления).

В ходе химических реакций количество реагентов уменьшается, а количество продуктов возрастает. Соответственно изменяется концентрация реагентов и продуктов. При достижении химического равновесия концентрации веществ в системе перестают изменяться и остаются постоянными при неизменных внешних усло-

виях. Эти концентрации называются равновесными. Они важны для организма, так как позволяют ему нормально функционировать. Например, постоянство показателя кислотности внутренней среды организма при внешних воздействиях основано на смещении равновесий кислотно-основных буферных систем, формируемых за счет наличия в растворе среды слабой кислоты и сильного основания, или слабого основания и сильной кислоты, анионов кислот и средней соли или двух кислых солей.

Многие химические реакции протекают при наличии растворов, которые могут быть газообразными, жидкими и твердыми. Например, воздух (смесь газов) – это газообразный, растворы солей в воде – жидкий, сплавы металлов – твердый растворы.

В живых организмах химические реакции протекают при наличии жидких растворов (среды). Важнейшие биологические жидкости – кровь, лимфа, слюна, моча – являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде. Усвоение пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Биохимические реакции в живых организмах протекают также в растворах. Биологические жидкости участвуют в транспорте питательных веществ, лекарственных препаратов к органам и тканям, а также в выведении из организма продуктов обмена веществ (мочевины, углекислого газа и др.).

В жидких средах организма поддерживается постоянство кислотности, концентрации солей и органических веществ. Такое постоянство называется концентрационным гомеостазом.

Образование раствора связано с физико-химическими процессами. Одним из физических процессов является диффузия растворенного вещества и растворителя. Молекулы и ионы отделяются от поверхности растворяющегося вещества и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Химические процессы проявляются образованием химических связей частиц растворяемого вещества и растворителя. Этот процесс называется сольватацией, а в случае участия воды – гидратацией.

Химические взаимодействия реализуются за счет донорно-акцепторных связей. В данном случае ионы растворенного вещества являются акцепторами (получателями) электронов, а растворители (вода, аммиак и др.) донорами (отдача) электронов. При химическом взаимодействии растворенного вещества и растворителя выражены тепловые эффекты, иногда изменение окраски.

Растворение вещества идет до насыщения растворителя. Растворимость выражается в тех же единицах, что и концентрация:

– через количество растворенного вещества, содержащегося в 1 л насыщенного раствора (моль/л);

– через массу (грамм) растворенного вещества в 100 г насыщенного раствора.

Растворимость зависит от многих факторов, среди которых важное значение имеют температура, давление, присутствие в растворе других веществ, ускоряющих или замедляющих растворение.

Наибольшая взаимная растворимость достигается, когда силы взаимодействия имеют сходный характер. Неполлярные и малополярные соединения хорошо растворимы в аналогичных растворителях (бензол в эфире) и плохо растворимы в высокополярных растворителях (бензол и жиры в воде). Полярные растворители (вода, спирты) с высокой диэлектрической проницаемостью (сила взаимодействия между ионами и растворителем) хорошо растворяют вещества, состоящие из полярных молекул и с ионным типом связи (поваренная соль).

Растворимость газов в жидкости увеличивается при повышении давления и данной температуре. Это приводит к тяжелым заболеваниям живых организмов (Кессонная болезнь).

В биологических системах в процессах переноса веществ незаменима диффузия. С ее участием происходит перемещение питательных веществ и продуктов обмена в тканевых жидкостях. Вещества проходят через мембраны клеток путем обычной диффузии (пассивный транспорт) и энергетически активированного переноса (активный транспорт).

Диффузия участвует в процессе насыщения крови кислородом в легких. Примером энергетически активированного переноса через мембрану является концентрация ионов калия и натрия, что связано с различной концентрацией ионов по обе стороны мембран (градиент концентрации). Для поддержания градиентов концентрации ионов натрия и калия на плазматической мембране ионы калия должны постоянно переноситься из внешней среды, где их концентрация ниже, во внутреннюю часть клеток, где их концентрация выше. Ионы натрия, наоборот, переносятся из внутренней среды клеток от низкой концентрации во внешнюю среду с более высокой их концентрацией. Такой перенос вещества из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией против градиента называется активным транспортом. Такой процесс не может протекать самопроизвольно и требует затрат энергии. Источником энергии

является экзоэргоническая реакция гидролиза бионеорганического соединения – аденозинтрифосфата (АТФ).

При наличии мембран в растворах наблюдается явление осмоса. Необходимым условием возникновения осмоса является наличие растворителя и раствора или двух растворов различной концентрации, разделенных полупроницаемой мембраной. Это самопроизвольный процесс, движущей силой которого является стремление системы к выравниванию концентраций.

Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры, упругость клеток (тургор) и эластичность тканей, сохранение определенной формы органов. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос. Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются изотоническими. Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим давлением является гипертоническим по отношению ко второму – гипотоническому по отношению к первому.

Если клетки находятся в изотоническом растворе, то они сохраняют свой размер и нормально функционируют. При помещении клеток в гипотонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, разрыву оболочек и выходу клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называют лизисом (для эритроцитов – гемолизом).

При помещении клеток в гипертонический раствор вода из клеток выходит в более концентрированный раствор. Происходит сморщивание (высушивание клеток). Это явление называется плазмолизом.

Осмотическое давление биологических жидкостей у разных живых организмов неодинаково. Некоторые морские животные имеют осмотическое давление выше, чем у человека, что связано с высоким содержанием солей. Осмотическое давление крови человека при температуре 37 °С составляет 780 кПа (7,7 атм.). В настоящее время созданы искусственные кровезаменители, которые восполняют недостаток крови при операциях.

При изменении содержания растворенных веществ во внешней среде осмотическое давление изменяется и колеблется в определенных пределах.

Гипертонические растворы соли (рассол) и сахара (сироп) используют для консервирования овощей и фруктов, так как в этой среде происходит плазмолиз микроорганизмов.

Для разделения лекарственных препаратов и их метаболитов, для выделения этих соединений из биологических жидкостей широко используют экстракцию – метод извлечения одного из компонентов раствора с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором.

Для растворов в живых организмах характерно не только установление ионного равновесия, но и наличие обменных реакций. Диссоциация (ионизация) молекул электролитов (растворов кислот, оснований и солей, проводящих электрический ток) на ионы происходит в процессе растворения. Для слабых электролитов процесс обратим. Чем полярнее растворитель и больше его диэлектрическая проницаемость, тем активнее протекает диссоциация. Кроме того, в ходе диссоциации происходит сольватация – взаимодействие полярных молекул растворителя с частицами (ионами) растворенного вещества. Поэтому сольватация является главной причиной диссоциации частиц растворенного вещества.

При растворении электролитов (например, NaCl) в воде (полярном растворителе) диполи ее притягиваются к полярным молекулам или ионам (Na^+ , Cl^-) растворяемого вещества. Это первая стадия диссоциации, на которой всегда проявляется гидратация (сольватация). На второй стадии проявляется диссоциация и в раствор переходят гидратированные (сольватированные) ионы. После первого слоя ионов в раствор переходят ионы следующего слоя минерала с постепенным его растворением. Третья стадия растворения – это собственно диссоциация, т. е. разрушение поляризованной молекулы и образование гидратированных ионов.

Роль растворителя заключается не только в создании условий для поляризации и разделения ионов противоположного знака, но и в замедлении их рекомбинации (восстановления молекулы). В результате диссоциации образуются не свободные ионы, а относительно устойчивые соединения ионов с молекулами растворителя – сольваты (для воды – гидраты) ионов. Сольватные оболочки ослабляют электростатическое взаимодействие ионов тем сильнее, чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя.

Таким образом, во всех процессах растворов электролитов участвуют лишь «активные» ионы, которые не принимают участия в данный момент в межйонных взаимодействиях. Концентрация

ионов регулирует распределение воды в организмах между внеклеточным пространством и клетками тканей, а также между внеклеточным пространством и мочой. Поведение ионов в сложных биологических системах живых организмов определяется вышеизложенными закономерностями.

Вода, как растворитель, имеет очень низкую степень диссоциации, поэтому относится к слабому электролиту, а сам раствор нейтральным. Константа автоионизации, или ионное произведение воды, имеет следующее выражение:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль/л при } 289 \text{ К.}$$

Кислотность и щелочность раствора можно охарактеризовать количественно концентрацией одного из этих ионов. В качестве характеристики реакции среды используют концентрацию ионов водорода. На практике для характеристики среды используют отрицательный десятичный логарифм концентрации иона водорода, называемый водородным показателем рН среды:

$$\text{pH} \approx -\lg [\text{H}^+].$$

Например, если $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л (кислая среда), то $\text{pH} = 4$; когда $[\text{H}^+] = 10^{-8}$ моль/л (щелочная реакция), то $\text{pH} = 8$. В нейтральной среде $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, значит, $\text{pH} = 7$.

Однако вода содержит растворенные кислоты, щелочи и соли. В таком состоянии она может быть агрессивной в зависимости от содержания в ней геохимических диктаторов, которые изменяют кислотно-основное равновесие.

Для живых организмов характерно постоянство величины рН, хотя она изменяется по органам. Слезная жидкость и сыворотка крови имеют рН 7,4, выделяемая слизистая стенками желудка – $\text{pH} \approx 1$, моча – 4,8–7,5. Постоянство рН поддерживается буферной системой организма. Смещение величины рН крови в кислую область от нормальной величины рН называется ацидозом, а в щелочную область – алкалозом.

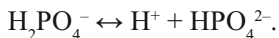
Пока концентрация HCO_3^- в крови достаточная, образование новых кислот не приводит к существенному изменению рН. При заболевании организма концентрация HCO_3^- может понижаться, ацидоз не компенсируется и рН крови сдвигается в кислую сторону, постепенно увеличиваясь. При рН 7 появляются симптомы тяжелого заболевания организма. Кислотно-щелочное равновесие

в крови человека обеспечивается водороднокарбонатной, фосфатной и белковой буферными системами.

Водороднокарбонатная буферная система $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ состоит из угольной кислоты и сопряженного основания HCO_3^- . Это наиболее важная буферная система крови. Она действует вблизи рН 7,4. Угольная кислота появляется при взаимодействии растворимого в плазме CO_2 с водой:



Фосфатная буферная система $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ состоит из слабой кислоты H_2PO_4^- и сопряженного основания HPO_4^{2-} . В основе ее действия лежит кислотнo-основное равновесие:



Она способна сопротивляться изменению рН в интервале 6,2–8,2.

Белковая буферная система состоит из «белка-основания» и «белка-соли». Действие ее слабее предыдущих систем.

В растворах биологических объектов постоянно протекают обменные реакции нейтрализации, гидролиза, осаждения, растворения, комплексобразования.

Реакциями нейтрализации называются обменные реакции взаимодействия кислот и оснований с образованием соли и воды.

Гидролизу подвергаются минеральные и органические соединения. Это реакция взаимодействия соли или органического соединения с молекулами воды. Образуются малодиссоциированные соединения. В зависимости от природы гидролизующегося соединения вода выступает либо как кислота, либо как основание. Механизм гидролиза заключается в поляризационном взаимодействии ионов соли с их гидратной оболочкой. Чем сильнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз. Степень гидролиза зависит от природы соединения, ее концентрации и температуры. С повышением температуры и разбавлением раствора гидролиз усиливается.

В живых организмах важное значение имеет ферментативный гидролиз, в результате которого пищевые жиры, белки и углеводы в желудочно-кишечном тракте расщепляются водой на более мелкие фрагменты, которые затем усваиваются в кишечнике. Вследствие гидролиза АТФ высвобождается энергия, необходимая для жизнедеятельности клеток.

Реакции осаждения и растворения в организме относятся к обменным реакциям. От различной растворимости природных соединений в воде зависит содержание химических элементов в живых организмах.

В ходе рассмотренных реакций протекают процессы комплексообразования. Многие комплексные соединения незаменимы для организма, например витамин В₁₂.

В живых организмах постоянно протекают окислительно-восстановительные реакции. Это химические процессы, сопровождающиеся переносом электронов от одних молекул или ионов к другим. При окислении химического элемента происходит потеря электрона, а при восстановлении – его присоединение.

Вещества, атомы или ионы которых отдают электроны, называют восстановителями, а те, которые присоединяют электроны, называют окислителями.

Важным понятием в химии является степень окисления – формальный заряд атома элемента, вычисленный из предположения, что валентные электроны переходят к атомам с большей относительной электроотрицательностью (ОЭО) и все связи в молекуле соединения являются ионными. Использование этого понятия удобно при классификации химических соединений и составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций. Номер группы Периодической системы элементов равен высшей положительной степени окисления, которую могут проявлять элементы данной группы в соединениях. Исключение составляют металлы группы железа и некоторые элементы VIII Б-группы, металлы IB-группы, а также Вг, F, O.

Степень окисления элемента указывают вверху над символом элемента со знаком плюс или минус перед цифрой (Mn⁺⁷). Степень окисления ионов совпадает с их зарядовым числом и обозначается со знаком плюс или минус после цифры (Mn⁷⁺).

Вопрос о знаке степени окисления атомов в молекуле выявляется на основании сопоставления их электроотрицательностей. Атом с меньшей электроотрицательностью имеет положительную степень окисления, а с большей – отрицательную.

Нельзя отождествлять степень окисления с валентностью элемента, так как валентность не может быть равной нулю и не имеет положительного или отрицательного значения. При окислении элемента степень окисления увеличивается, а при восстановлении – понижается. Исходя из характеристики степени окисления

можно дать следующее определение окислительно-восстановительным реакциям. Это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

В живых организмах постоянно протекают реакции ферментативного окисления веществ – углеводов, жиров, аминокислот. Они необходимы для получения энергии организмами, которая составляет около 90% всей потребности в энергии от окисления жиров и углеводов, и только 10% энергии организм получает при расщеплении аминокислот.

Окислительно-восстановительные реакции положены в основу методов оксидиметрии. Их используют для определения в крови ионов кальция, мочевой кислоты, ферментов каталазы и пероксидазы, сахара, а в санитарно-гигиеническом отношении – для определения окисляемости воды, содержания остаточного хлора в питьевой воде.

Глава 2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

2.1. Группировка, свойства и химическая связь элементов

Закон периодичности свойств элементов, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 г., – один из важнейших законов природы. Столбцы в составленной им таблице образовали группы сходных по свойствам химических элементов. У них однотипна электронная конфигурация внешней оболочки атома, которую называют также валентной. Группы химических элементов по сходству наиболее общих признаков объединяются в три блока (*s*-, *d*- и *p*-блоки).

Элементы *s*-блока представляют группы 1А (щелочные металлы) и 2А (щелочно-земельные металлы). У них валентные электроны *s*-орбиталей.

В *d*-блок входят восемь групп 3Б–8Б, 1Б, 2Б. Это химические элементы переходные и комплексообразующие. У них валентные *s*-, *d*-орбитали.

Неметаллы, амфотерные и благородные элементы 3А–8А групп входят в *p*-блок. У них валентными являются электроны *p*-орбиталей.

В каждом блоке имеются жизненно необходимые элементы. Они, как правило, легкие по массе и расположены в верхней половине указанных групп.

Лантаноиды и актиноиды образуют самостоятельный блок, в котором отсутствуют жизненно необходимые элементы.

Химические элементы в каждой группе имеют также различные свойства. Например, соединения из 4А-группы углерода отличаются от соединений свинца, что связано с определяющим признаком элемента – зарядами ядер, т. е. числом электронов в оболочке. Ведь валентные электроны взаимодействуют не только между собой, но также с ядром и электронами внутри оболочек. В соответствии с законом Кулона с увеличением заряда ядра притяжение

электронов к ядру возрастает и электронные оболочки сжимаются, а ионные радиусы уменьшаются.

С увеличением номера элемента в группе атомный радиус увеличивается, а энергия ионизации падает. Соответственно усиливаются металлические свойства элементов и ослабевают неметаллические. Например, у углерода энергия ионизации высокая и составляет 1100 кДж/моль, поэтому характерны неметаллические свойства; у свинца она низкая (720 кДж/моль), поэтому он относится к тяжелым металлам.

Важной характеристикой химического элемента является его электроотрицательность. Эта величина характеризует способность атомов химического элемента в молекулах притягивать к себе электроны. В периоде с увеличением заряда ядра относительная электроотрицательность (ОЭО) возрастает, поэтому усиливаются неметаллические свойства: в группе при увеличении заряда уменьшается ОЭО и усиливаются металлические свойства. По величине относительной электроотрицательности условно проводят деление элементов в таблице на металлы (ОЭО около 1), неметаллы (около 4) и амфотерные (ОЭО около 2).

При образовании химических связей свойства электронной оболочки являются ведущим фактором.

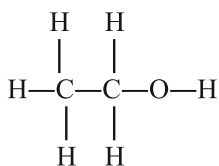
С помощью Периодической системы Д. И. Менделеева на основе типичных реакций можно предсказывать химическое поведение соединений в различных условиях, прогнозировать биологическую активность и токсичность неорганических веществ.

На Земле редко встречаются изолированные атомы. Живая и неживая природа состоит из разнообразных молекул, которые состоят из двух и более атомов и определяют химические свойства вещества. В живых организмах преобладают низко- и высокомолекулярные соединения. Образование молекул связано с понятиями «валентность» и «химическая связь».

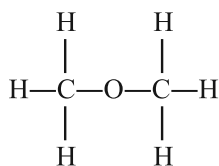
Валентностью называют способность атома присоединять определенное число других атомов с образованием молекулы. В структурных формулах валентность элемента обозначают черточками у символа (H— одновалентный водород; O== двухвалентный кислород; ==C== четырехвалентный углерод). Классическая теория валентности носит эмпирический характер. Она не дает ответа на многие вопросы. Почему не образуются молекулы гелия? Почему валентность атомов может быть переменной? Почему валентность кремния равна четырем, а кислорода – двум?

На поставленные вопросы и ряд других получены ответы лишь после установления природы химической связи – совокупности взаимодействий между электронами и ядрами, приводящих к соединению атомов в молекулу. Число связей атома с другими атомами и определяет валентность химического элемента. С помощью химических методов определяют число связей атомов (валентность) и их реакционную способность.

Среди органических соединений характерны изомеры. Они имеют одинаковый химический состав, но отличаются структурным строением, поэтому сильно различаются физическими и химическими свойствами, например этиловый спирт и диметиловый эфир (C_2H_6O):



этиловый спирт



диметиловый эфир

В представленных структурных формулах молекул имеются химические связи как одного вида, так и различные (C–C, O–H). Этим объясняется различие реакционной способности рассматриваемых веществ.

Химическая связь между ионами в молекуле характеризуется длиной, прочностью, ориентацией и полярностью. Длина связи выражается в пикометрах (пм): $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$. В качестве единицы измерения прочности используют кДж/моль, ее величина – энтальпия. Ориентация связи характеризуется углом, который меняется в пределах от 80° до 180° . Полярность связи измеряется электрическим моментом данной связи. Электрический момент для двух электрических зарядов $+q$ и $-q$, равных по абсолютному значению и противоположных по знаку, равен $\mu = q \cdot r$, где r – расстояние между зарядами. Эти два заряда образуют электрический диполь:



Химическая связь поляризуется, когда связываются два атома с разной величиной электроотрицательности. Тогда на атоме с большим значением ОЭО возникает избыточный отрицательный

заряд, а на другом атоме с меньшим значением ОЭО – избыточный положительный заряд. В качестве единицы измерения полярности химической связи используют внесистемную единицу Дебай (D): $1 \text{ D} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Например, полярность связи между кислородом и водородом воды равна $1,5 \text{ D}$.

В большинстве случаев показатели одной и той же химической связи в соединениях имеют приблизительно одинаковые значения. Поэтому взаимодействия, приводящие к образованию данной связи между атомами, имеют одинаковую природу в разных молекулах.

Энергия взаимодействия ($E_{\text{ин}}$) между двумя атомами состоит из обменной ($E_{\text{об}}$) и кулоновской (E_{Q}) энергии:

$$E_{\text{ин}} = E_{\text{об}} + E_{\text{Q}}$$

В результате обмена электронами между атомами возникает сильное притяжение. Такой тип взаимодействия называется обменным. Для молекулы водорода (H_2) обменная энергия составляет примерно 90 % от всей энергии связи ($E_{\text{с}}$). Обменное взаимодействие электрическое.

Определенный вклад в энергию химической связи вносят кулоновские силы (электростатическое притяжение). Кулоновское взаимодействие возрастает с уменьшением расстояния между зарядами, достигая максимума при длине связи, равной $r_{\text{с}}$. При дальнейшем сближении атомов электростатическое притяжение уменьшается вследствие отталкивания ядер и на малых расстояниях $r < r_{\text{с}}$ кулоновское отталкивание становится преобладающим.

Характер взаимодействия между атомами зависит также от знака спиновых чисел электронов. Электроны в разных атомах могут характеризоваться одинаковыми по знаку спинами: $s_{\text{a}} = +\frac{1}{2}$, $s_{\text{b}} = +\frac{1}{2}$, или $s_{\text{a}} = -\frac{1}{2}$, $s_{\text{b}} = -\frac{1}{2}$. В этих случаях энергия взаимодействия $E_{\text{ин}}$ между атомами всегда положительная. При уменьшении расстояния $r_{\text{ин}}$ между атомами растет сила отталкивания и химическая связь не образуется. Если спиновые числа электронов в атомах противоположны по знаку, энергия взаимодействия $E_{\text{ин}}$ отрицательная, когда расстояние $r_{\text{ин}}$ между ядрами не слишком малое. Тогда атомы притягиваются и образуется химическая связь. Для молекулы водорода энергия связи между атомами составляет 350 кДж/моль .

Длина химической связи $r_{\text{с}}$ является ее наиболее наглядной характеристикой. Она должна быть примерно равной сумме орбитальных радиусов, связываемых атомы А и В:

$$r_c(A-B) = r_{op}(A) + r_{op}(B).$$

Американский ученый Л. Поллинг выдвинул дополнительное положение о возможности гибридизации атомных орбиталей при образовании химических связей. Гибридизацией называют образование одинаковых по энергии и форме орбиталей атома в результате сложения различных по энергии и форме орбиталей при возбуждении этого атома.

Химические связи в молекулах обычно очень прочны, их энергия находится в пределах 100–150 кДж/моль. Однако существуют и более слабые связи. Например, в водородной связи прочность составляет 10–40 кДж/моль. Длина этих связей соответственно 270–230 нм. Водородная связь имеет место в воде, белках, жирах и углеводах.

В живых организмах комплексные соединения выполняют важную физиологическую функцию. Это биокатализаторы – большая и разнообразная группа ферментов. Строение комплексов раскрыл швейцарский ученый А. Вернер в 1893 г.

В молекулах комплексных соединений выделяют центральный атом (ион M) и связанные с ним n -молекул или ионов L , называемые лигандами. Центральный атом с окружающими его лигандами образуют внутреннюю сферу комплекса ML_n . В состав комплекса могут входить m катионов или анионов X , которые образуют внешнюю сферу комплекса. Общая запись комплексного соединения $[ML_n]X_m$. В квадратные скобки заключен центральный атом и лиганды. Центральный атом координирует лиганды, геометрически правильно располагая их в пространстве. Например, соединение $CuSO_4 \cdot 4 NH_3$ в соответствии с приведенными общими правилами можно записать следующим образом: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. Здесь ион меди – центральный атом, лиганды – NH_3 , координационное число $n = 4$. Во внешнюю сферу входит анион SO_4 . Катионы (K^+) во внешней сфере ставятся перед квадратной скобкой: $K_2 [CuBr_4]$. В живой природе распространены лиганды с несколькими донорными атомами, их называют полидентатными. Они связываются ионами металла сильнее, чем монодентатные лиганды с теми же донорными атомами.

Повышенная прочность комплексных соединений с полидентатными лигандами называется хелатным эффектом.

Наиболее прочные комплексы образуют d -элементы. Для жизнедеятельности человека важны комплексные соединения Mn , Fe , Co , Cu , Zn , Mo . Различные комплексы образуют амфотерные p -элементы (Al , Sn , Pb). Биогенные s -элементы (Na , K , Ca , Mg)

могут образовывать непрочные комплексные соединения только с лигандами определенной структуры. В блоках Периодической системы Д. И. Менделеева способность к комплексообразованию убывает следующим образом: $f > d > p > s$. Если атом отдает один или несколько электронов в общее пользование, его называют донором. Атом, принимающий эти электроны, называется акцептором. Такую связь называют донорно-акцепторной.

Во многих случаях катионы тяжелых металлов взаимодействуют с бионеорганическими комплексами. Они накапливаются в организме, и нарушается его жизнедеятельность.

Свойство ионов тяжелых металлов образовывать прочные связи с серосодержащими лигандами используется при подборе лекарств, применяемых для лечения при отравлениях. Они затем выводятся из организма через почки. Такие лекарства имеют общее название – антидоты. Это унитиол, ЭДТА и другие.

2.2. Химические элементы в среде и живых организмах

Наша планета Земля содержит большинство известных химических элементов. Они распределены и распространены неравномерно. Около 50% приходится на кислород, 27,6 – на кремний, 7,4 – на алюминий, 4,6 – на железо, близко к 2% содержание кальция, калия, натрия, магния, примерно 1% водорода. Всего лишь около 5% приходится на другие химические элементы.

В ходе эволюции и образования органических соединений, затем живых организмов произошло перераспределение химических элементов. Естественный отбор привел к накоплению в живых организмах тех химических элементов, из которых можно строить высокомолекулярные органические соединения и металлы, составляющие активные центры Вселенной. Поэтому структурную основу живых организмов составляют О (70%), С (18), Н (10,5), Са (0,5), N (0,3), Р (0,07), S (0,05%). В сумме они составляют более 99%. Их называют органогенами. На долю остальных химических элементов приходится около 0,5%, среди которых есть жизненно необходимые элементы, выполняющие незаменимую физиологическую функцию. Для всех них характерно разнообразие образуемых ими связей и соответственно сложных биомолекул в живых организмах, особенно углеродом.

Основу живых организмов составляют, во-первых, легкие элементы по массе, во-вторых, находящиеся в достаточном количестве для живых организмов в растворенной форме.

Исходя из структурной и физиологической роли для жизнедеятельности организмов, В. В. Ковальский разделил все химические элементы на три группы с уточнением автора.

- Жизненно необходимые и незаменимые: С, О, Н, N, Ca, P, K, S, Na, Mg, Cl, J, Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Mo, V, F, B, Br, Si, Cr, Se.

- Биологическая роль которых недостаточно изучена: Ga, Sb, Sr, Be, Li, Sn, Cs, Al, Ba, Ge, As, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, U.

- Биологическая роль которых не изучена: Sc, Tl, In, W, инертные газы, лантаноиды и актиноиды, золото и платиноиды. Франций и технеций отсутствуют в земной коре.

Химические элементы неравномерно распределяются между органами и тканями. Йод концентрируется в щитовидной железе, фтор – в костной ткани, хром – в гипофизе, алюминий и мышьяк – в волосах и ногтях, олово – в тканях кишечника, стронций – в предстательной железе и т. д.

Топография некоторых элементов представлена на рис 2.1.

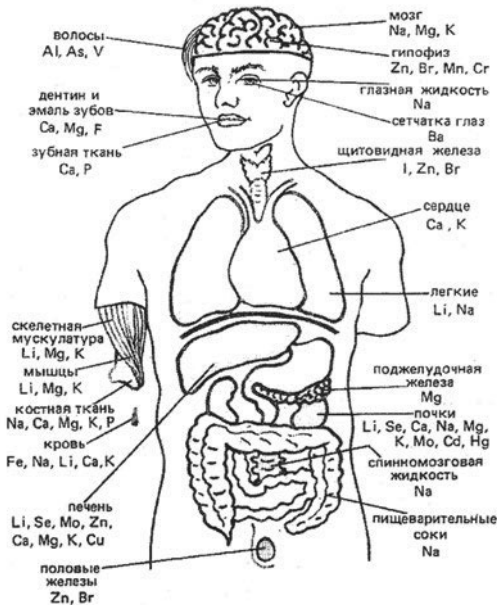


Рис. 2.1. Концентрация химических элементов в организме человека (Е. А. Ершов и др., 2007)

Химические элементы в организме могут находиться также в свободной ионной форме (K^+ , Na^+), в виде комплексов с биолигандами – аминокислотами, белками, нуклеиновыми кислотами, гормонами, витаминами. Например, ион Fe^{2+} в качестве комплексобразователя входит в состав гемоглобина, Co^{2+} – в витамин B_{12} , Mg^{2+} – в хлорофилл.

Заболевания приводят к изменению содержания химических элементов. При рахите нарушается фосфорно-кальциевый обмен со снижением содержания кальция; при нефрите уменьшается содержание кальция, натрия и хлора и повышается содержание магния и калия в организме. В поддержании оптимального содержания элементов в организме принимают участие гормоны.

В настоящее время выявлен ряд заболеваний, связанных с избытком или недостатком ряда элементов. Дефицит фтора вызывает кариес зубов, а его избыток – флюороз, дефицит йода – эндемический зоб, избыток молибдена – эндемическую подагру. В случае алкогольного отравления этиловым спиртом в печени повышается содержание кальция и снижается – натрия и калия. При этом в сердце и почках снижается содержание кальция.

Жизненная необходимость, дефицит, токсичность химического элемента представлены в виде кривой зависимости (рис. 2.2).

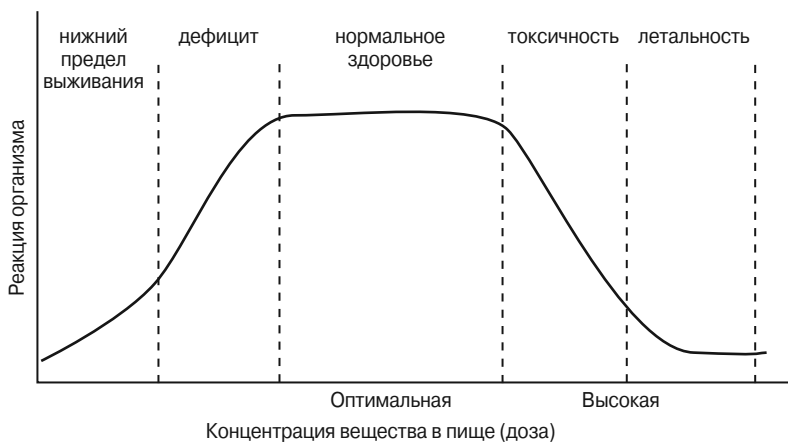


Рис. 2.2. Кривая зависимости реакции организма от концентрации химических элементов в организме (Е. А. Ершов и др., 2007).

Большая протяженность плато указывает на малую токсичность элемента и на большую способность организма к адаптации при значительном изменении его содержания.

Широко используются многие химические элементы и их соединения в качестве лекарственных средств, даже токсические, которые не выполняют какой-либо физиологической роли, например ртуть, барий, серебро и другие.

Сходство и различие биологического действия химических элементов связаны с электронным строением их атомов и ионов. Замещение элементов в биологических системах обуславливают близкие значения атомных ионных радиусов, энергий ионизации, координационных чисел, а также склонность к образованию связей с одними и теми же элементами в молекулах биополимеров. Замещение ионов может происходить с усилением (синергизм), с угнетением (антагонизм) активности замещаемого элемента. Литий и натрий взаимозамещаются по принципу синергизма, рубидий и цезий – с калием (антагонизм), бериллий – с магнием (антагонизм). Ионы двухвалентных марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка имеют близкое значение констант устойчивости с биополимерами. Все они усиливают обмен веществ, влияют на биосинтез. Таллий со свинцом являются антагонистами серы, так как они блокируют сульфгидрильные группы ($-SH$) ферментов; синергисты серы – мышьяк, селен, сурьма и висмут.

Элементы VIA-группы (O, S, Se) образуют в биомолекулах связи с различными элементами и друг с другом.

Галогены VIIA-группы контрастны по образованию соединений. Хлор и бром обычно находятся в организме в виде гидратированных ионов Γ^- , фтор и йод – в связанном состоянии. Йод образует соединения с углеродом, а фтор связывается металлами (Ca, Mg, Fe). Хлор, бром, йод близки по своим свойствам и замещают друг друга в организме, проявляя как синергизм, так и антагонизм.

Исследование синергизма и антагонизма между химическими элементами важно, так как знание их позволит раскрыть биологическую роль элементов, поможет создавать новые лекарственные препараты, включая антитоксины, прогнозировать поступление различных соединений этих элементов в организм растений, животных и человека.

Жизнедеятельность организмов протекает в биосфере – среде, которая является результатом этой жизнедеятельности. Спецификой биосферы является постоянно протекающий круговорот химических элементов. Деятельность человека (техногенез, антро-

погенез) ускорила круговорот химических элементов, привела к их распространению и концентрации, появлению техногенных биогеохимических провинций с характерными эндемическими заболеваниями, вызванными избытком химических элементов.

В некоторых регионах Земли в результате неравномерного распределения химических элементов сформировались природные биогеохимические провинции. Повышенное содержание стронция установлено в долине р. Ур в Восточной Сибири, пониженное содержание йода и кобальта – в Белорусском Полесье и в других регионах Земли.

Глава 3

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ *s*-БЛОКА

В состав *s*-блока входят элементы IA-группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), IIA-группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) и H, He.

Из-за специфики свойств H и He рассматриваются отдельно.

Химические элементы IA-группы имеют на внешнем энергетическом уровне по одному *s*-электрону, а IIA-группы – по два электрона. Эти элементы легко отдают валентные *s*-электроны, т. е. являются сильными восстановителями. Относятся к металлам. Химически весьма активны. У них большие ионные радиусы и малые значения энергии ионизации, поэтому легко отдают электрон и образуют связь по ионному типу. Частично ковалентная связь лишь в соединениях Li, Be, Mg.

Большинство природных соединений Na, K, Ca, Sr растворимы в воде и слабых кислотах, поэтому активно мигрируют в водных растворах и поступают в живые организмы. В рассматриваемых группах жизненно необходимы Na, K, Mg, Ca.

Все щелочные металлы (IA-группа) имеют отрицательные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и большие по абсолютной величине, как у сильных восстановителей. Поляризующее действие у них незначительное, поэтому комплексообразование для ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ мало характерно. Они близки по воздействию на биологические процессы, однако различие в электронной структуре обуславливает их разную биологическую роль. Натрий и литий накапливаются во внеклеточной жидкости и взаимозамещаемы в организме как синергисты, а калий, рубидий и цезий – во внеклеточной как синергисты. На этих свойствах основано введение натрия хлорида при отравлении солями лития, и солей калия – при отравлении солями рубидия. Натрий и калий являются антагонистами, но возможна их взаимо-

заменяемость. При введении в организм натрия происходит выделение почками калия, т. е. наступает гипокалиемия.

Щелочные металлы активно взаимодействуют с галогенами и серой. С водой они образуют гидроксиды (щелочи). С многоосновными кислотами (серной, фосфорной, углекислой) образуют как средние, так и кислые соли.

Водород

Водород является самым распространенным и легким химическим элементом во Вселенной. Хорошо растворим в некоторых металлах. Молекула H_2 прочная и неполярная, поэтому при комнатной температуре взаимодействует только со фтором. В организме человека его содержание составляет около 7 кг (10%), а в земной коре – 1%, что свидетельствует об исключительной роли водорода в биологических процессах. На 100 атомов водорода в организме человека приходится 58 атомов остальных элементов. Он входит в состав воды, белков, жиров, углеводов и костной ткани.

Из трех изотопов водорода в природе распространен протий (H), очень мало дейтерия 2_1H (или D) и трития 3_1H (или T). Дейтерий используется в качестве метки, вводимой в различные лекарственные препараты для исследования фармакокинетики. Тритий является излучателем β -частиц и используется в качестве метки для изучения различных метаболических реакций и для диагностики ряда заболеваний. Ион водорода H^+ представляет собой элементарную частицу – протон. Степень окисления +1.

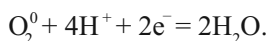
В организме человека водород ковалентно связан с углеродом, азотом, серой. Он образует также водородную связь в воде и в растворенных в ней веществах. Небольшая часть его находится в виде иона оксония H_3O^+ (в желудочном соке), который оказывает противомикробное действие и участвует в гидролизации белков, полисахаридов и других биосоединений.

Атом водорода может присоединять электрон. Образуется отрицательный ион гидрид (H^-), который имеет устойчивую электронную конфигурацию благородного газа гелия. Гидрид соединяется с активными металлами.

Из соединений водорода имеют биологическое значение вода (оксид водорода, или гидрид кислорода) и водородпероксид (H_2O_2), или перекись водорода. Жизнь без воды невозможна, так как все химические реакции протекают в водной среде.

Формула воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, где n от 2 до 860 (в зависимости от температуры). Вода отвечает общепринятой формуле H_2O при температуре выше 250°C . Большинство свойств воды аномально, что обусловлено водородной связью. Ее энергия составляет $17\text{--}33$ кДж/моль. С высокой диэлектрической проницаемостью воды связана ее уникальная растворяющая способность. Эта величина характеризует отношение силы взаимодействия заряженных частиц в вакууме к силе взаимодействия их в этом веществе. Для воды диэлектрическая проницаемость составляет $80\text{--}81$ (у нефти она $2\text{--}2,2$, у других жидкостей $10\text{--}15$). Она зависит от поляризационных свойств раствора.

Водородпероксид может проявлять в большей степени свойства окислителя и в меньшей степени – восстановителя. Он образует донорно-акцепторные связи с лигандами – акцепторами электронов. Водные растворы его более устойчивы. В митохондриях атомы водорода отщепляются от субстрата дегидрогеназами, передают свои электроны через цепь переносчиков кислороду O_2 , который восстанавливается до воды. Для клетки важно, чтобы, присоединив 4 электрона, молекула кислорода восстановилась до двух молекул воды:



При неполном восстановлении кислорода (присоединение 2 электронов) образуется водородпероксид, при присоединении 1 электрона – супероксидный токсичный радикал O_2^- .

Процесс разложения водородпероксида ускоряется в присутствии солей тяжелых металлов. Однако оно может приводить к образованию радикалов ($\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$). Токсичность радикалов связана с тем, что они взаимодействуют с липидным слоем клеточных мембран и повреждают их. Аэробные клетки могут защитить себя от вредного воздействия водородпероксида и супероксид-радикала с помощью ферментов каталазы и супероксиддисмутазы, превращая их в воду и элементарный и нейтральный кислород (O_2).

В фармакологии используют препараты 3, 6 и 30% водного раствора водородпероксида.

3.1. Химические элементы IА-группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

Литий

Среднее содержание (кларк) лития в живом веществе $1(6) \cdot 10^{-5} \%$. Для него характерны слабо выраженная щелочность, по сравнению с другими щелочными металлами, высокий парамагнетизм и гидрофильность. Многие соединения токсичны. Наиболее растворимы галогениды, сульфид и гидрид лития, менее растворимы другие соединения, нерастворимы силикаты. Хорошо сорбируется глинами и органическим веществом.

Литий концентрируется в глубинных водах артезианских бассейнов (среднее содержание 10,2 мг/л) и жестких поверхностных водах, в грунтовых его меньше – 14 мкг/л, в поверхностных – в среднем 1,5 мкг/л. Оптимальное содержание лития в воде 70–170 мкг/л.

В организме человека содержится 0,67 мг лития. Суточное поступление с пищей и водой около 0,1 мг. Период полувыведения – 1–2 суток. Концентрируется в лимфатических узлах, яичниках, гипофизе, щитовидной железе, надпочечниках, крови и мышечной ткани. Биологическая функция лития пока недостаточно известна. Установлено положительное влияние лития на больных маниакальной депрессией. При повышении концентрации лития в крови снижается эмоциональная напряженность и ослабляется маниакальное возбуждение.

При дефиците калия и натрия литий реабсорбируется и заменяет их в тканях. При недостатке лития снижается рост и развитие организма, развиваются галлюцинации, нарушается репродуктивная функция у животных. Он предрасполагает к артериальной гипертензии, подагре, бронхиальной астме, сахарному диабету. Литий нормализует обмен медиаторов в центральной нервной системе, поэтому используется в психиатрической практике. С недостатком в организме лития связывают развитие маниакально-депрессивного психоза, появление депрессии и попытки суицида. Показано, что в регионах, где питьевая вода бедна литием, наблюдается повышенное число наркоманов, преступлений и самоубийств.

При избытке лития появляются токсические признаки: астения, сонливость, нейропатия, тремор, снижение болевой чувствительности, светобоязнь, нистагм, мышечные судороги, стерильность у мужчин, трахеобронхит. Летальная доза лития в плазме крови – 4–5 ммоль/л, высокая – 2–3 ммоль/л, токсическая доза для организма – 90–200 мг. Диуретики усиливают токсическое действие лития, а витамин Е ослабляет его.

Литий тормозит синтез непредельных жирных кислот, простогландидов, оказывает мягкое противовоспалительное действие, снижает активность процессов перекисного окисления мембран, способствует повышению уровня холестерина в крови, улучшает утилизацию триглицеридов.

Соли лития стимулируют процессы аэробного гликолиза, способствуют усиленному поглощению глюкозы, повышению уровня инсулина, оказывают противогипоксическое действие на мышечную ткань. В присутствии лития происходит более медленное накопление лактата и пирувата при интенсивной мышечной работе. С антагонизмом ионов лития и калия связывают антиаритмическое действие солей лития, замедление процессов катаболизма белковых молекул, нормализацию превращения триптофана в серотонин. Препараты лития могут угнетать функцию щитовидной железы.

Много лития в хлебе, сахарной свекле и морепродуктах. Расщепления-концентраты: пасленовые, лютиковые, мальвовые, табак, белена, дурман, морские водоросли, сабельник болотный, алоэ. Более высокое содержания лития в следующих пищевых продуктах: сельдерее – 6,6 мг/кг, свекле – 6,2 мг/кг, в других – ниже на 1–2 порядка. Нормальной считается концентрация лития в листьях растений 3 мг/кг сухого вещества, избыточная – 5–50 мг/кг сухого вещества.

Многие промышленные предприятия выбрасывают в атмосферу литий. Среди них наиболее высокие выбросы предприятий, сжигающих большой объем твердого минерального топлива, много его также в ядерно-ракетном топливе.

Натрий

Жизненно необходимый элемент. Самый распространенный среди щелочных металлов в природных геосферах. Большое геохимическое сходство проявляет с Li, K, Mg, Ca, Be и может их замещать в породах и живых организмах. Активно реагирует с O₂, H, S, SO₃, CO₂, OH, галогенидами. Глобальный перенос натрия в атмосфере связан с испарением океанических вод и попаданием на континенты (в среднем 1,29 т/км²) в год. Самое высокое содержание натрия в подземных водах (до 70 г/л). Растворимость его солей высокая.

Среднее содержание натрия в живом веществе $2 \cdot 10^{-2}\%$, в организме человека 60–100 мг (более 0,08%). Основная часть натрия (44%) приходится на внеклеточную жидкость, 9% – на внутриклеточную, 47% – на костную ткань. Около 40% костного натрия

участвует в обменных процессах. Это способствует поддержанию постоянства концентрации натрия во внеклеточной жидкости. Суточное потребление с пищей – 4,4 г, период полувыведения 10–16 суток. Натрий поддерживает осмотическое давление, нормальную деятельность сердечной мышцы и равновесие с ионами калия при нервно-мышечной возбудимости, удерживает воду в тканях. Избыток натрия провоцирует гипертонию.

Концентрация ионов натрия внутри клетки в 15 раз меньше, чем во внеклеточной жидкости, а его антогониста калия, наоборот, примерно в 35 раз выше внутри клетки, чем вне ее. Чтобы поддержать такое неравномерное распределение их концентраций, необходима постоянная работа натрий-калиевых насосов. Они обеспечивают перенос ионов через плазматическую мембрану против градиента концентрации с использованием большой затраты энергии. Разность концентрации обуславливает возникновение разности потенциалов на клеточной мембране. За счет энергии гидролиза одной молекулы АТФ (аденозинтрифосфата) три иона Na^+ выводятся из клетки, а два иона K^+ поступают внутрь клетки. При этом внутренняя сторона мембраны заряжена отрицательно, внешняя – положительно. Значительная часть натрия (около 30%) находится в костной системе.

В лечебных целях используются изотонический раствор NaCl (0,9%), гипертонические растворы NaCl (3–10%), питьевая сода (NaHCO_3), глауберова соль (Na_2SO_4).

Заболевания, вызванные недостатком натрия: сгущение крови, кишечные колики, судороги скелетных мышц, угнетение центральной нервной системы. При недостаточном поступлении натрия в организм (менее 1 г в сутки) ухудшается общее состояние организма (слабость), что отражается на состоянии нервной системы.

Заболевания, вызванные избытком натрия: гипернатриемия – жажда, лихорадка, тахикардия, повышение артериального давления. За счет дегидратации клеток происходят мозговые нарушения, появляется сердечная недостаточность. При поступлении натрия в избытке (более 6 г в сутки) повышается хрупкость сосудов, нарушается водный баланс организма. Токсичная доза натрия – 14 г.

Концентрируют натрий галофиты, пасленовые, крестоцветные, лебедовые, морские водоросли.

Натрий и его соединения являются обычными примесями в большинстве производств, при разработке месторождений каменных и калийных солей. Ряд его солей токсичны (цианистый натрий, NaF , Na_2O , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другие).

Калий

Среднее содержание калия в земной коре составляет 2,5%, в организме человека – 140–175 г (около 0,23%). Большинство его солей хорошо растворимые. В почвах калий слабо подвижный, для растений характерно сильное биологическое накопление. В эталоне чистого воздуха над Антарктидой содержание калия 0,3–0,6 нг/м³, фон воздуха крупных городов – 400 нг/м³.

Калий концентрируется внутри клеток (98%) и распространен по всему организму. Жизненно необходимый элемент. Суточное потребление его с пищей 2–6 г, период полувыведения 30 суток. Ионы калия играют важную роль в физиологических процессах – сокращении мышц, нормальном функционировании сердца, проведении нервных импульсов, обменных реакциях. Они активируют ферменты, находящиеся внутри клеток, и являются антагонистами ионов натрия.

Калий участвует в комплексообразовании с ферментами и субстратами, особенно с некоторыми антибиотиками. Антибиотики вызывают транспорт ионов калия в митохондрии. Концентрация внутриклеточного калия составляет 115–125 ммоль/л, во внеклеточной жидкости – 3,5–5,5 ммоль/л.

Заболевания, вызванные недостатком калия: гипокалиемия, гипогликемия, водянка. Для поддержания калия и магния на оптимальном уровне при необходимости используется панангин или аспаркам.

Заболевания, вызванные избытком калия: гиперкалиемия, снижение возбудимости сердечной мышцы, урежение ритма сердечных сокращений. Токсичная доза калия составляет 6 г, летальная – 14 г.

У растений калий регулирует поступление углекислоты из атмосферы, фотосинтез и образование хлорофилла, водный, азотный и фосфорный обмен, принимает участие в синтезе и перемещении углеводов из листьев к корням, влияет на синтез и накопление белков, на образование сахарозы, фруктозы, крахмала. Большая часть калия находится в растениях в ионной форме, меньшая непечно связана в плазме. Он легко вымывается из листьев во время дождя. Концентрация калия отмечена в грибах, папоротниках (35,4% в золе), лилейных, зонтичных, бобовых, крестоцветных, злаках, пасленовых. Калием богаты крупы, фасоль, соя, молочные и хлебные продукты.

Калий распространен в сырье, продуктах и отходах различных производств. Незначительное количество токсичных цианистого

калия, хлората и арсената встречаются в выбросах производства пестицидов, красителей, взрывчатых веществ, бумаги, текстиля, обуви, химических веществ.

Радиоизотоп ^{40}K в Беларуси занимает второе место как источник природного радиоактивного фона. Поступает в почву с калийными удобрениями и с метеорным веществом. Концентрируется в норме внутри клеток поблизости от ДНК и вызывает усиленную мутагенную активность, которая приводит к новому видообразованию растений. По органам человека распределяется равномерно, незначительно концентрируясь в мышцах.

Таким образом, калий относится к общетоксичным элементам, но некоторые его соединения сильно токсичны.

Рубидий

В земной коре содержится $9 \cdot 10^{-4}$ ($1,1 \cdot 10^{-2}$)%, в организме человека – 320 (680) мг рубидия. Суточное потребление его с пищей – 2,2 мг. Период полувыведения – 95 суток. Элемент токсичный и рассеянный. Минералы рубидия неизвестны. Наибольшее физическое и химическое сходство у него с калием. Большинство соединений рубидия имеют высокую растворимость в воде. В почвах и растениях не накапливается. Фактическое содержание его для пород крупных регионов от 60 до 110 г/т.

Биологическая функция и техногенное поведение мало изучены. Источником загрязнения являются ТЭЦ и отходы калийного производства, частично минеральные соли. Радионуклид ^{87}Rb встречается в микроколичествах, имеет мягкое излучение и не представляет повышенной опасности.

Рубидий накапливается в мышцах, сердце, эритроцитах. Полностью всасывается из желудочно-кишечного тракта. Содержание его в живых организмах в 100 раз выше, чем в морской воде. Биологическая роль рубидия не выяснена. Он является полным аналогом калия и накапливается во внутриклеточной жидкости. Может заменять в эквивалентных количествах ионы калия как синергист, поэтому активизирует те же ферменты, что и калий.

Радиоактивный изотоп ^{87}Rb используют в радиотерапии злокачественных опухолей, при изучении метаболизма калия.

Рубидий концентрируется в водорослях и растениях, где породы им обогащены. Токсичная доза его не установлена, избыток в организме нейтрализуется введением калия.

Цезий

Кларк цезия в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}$ ($4,3 \cdot 10^{-4}$)%, в организме человека – 1,5 мг цезия. Суточное потребление с пищей – 0,01 мг. Период полувыведения его из организма – 105 суток. По органам и тканям распространен равномерно. Биологическая роль не выяснена. Редкий токсичный металл. В техногеохимическом цикле цезий не изучен.

В природную среду он поступает разными способами: при сжигании минерального топлива с угольной пылью, при разработке и хранении солей калия и магния. Не вызывает негативных проблем, за исключением радиоактивного изотопа. Цезий является синергистом калия и может его замещать в организме человека.

Токсичен для организма радиоактивный изотоп ^{137}Cs , который удаляется избыточным поступлением калия при регулярном приеме аспаркама или панангина. Из-за равномерного распределения в организме опухолевое воздействие ^{137}Cs наиболее широкое. Глиной цезий сорбируется практически полностью.

Наиболее восприимчивы к цезию грибы, зерновые продукты, затем мясные и молочные и наименее – фрукты и овощи.

Франций

Радиоактивный металл с коротким периодом полураспада (21,8 мин). В природе не встречается. Ничтожное количество франция образуется в урановых рудах. Получается в следовых количествах из актиния при нейтронной бомбардировке радия для научных целей.

3.2. Химические элементы ПА-группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

Для живых организмов незаменимы Ca и Mg, участвуют в физиологических процессах Sr и Ba. Кальций является основным компонентом костной ткани, магний входит в состав некоторых ферментативных систем. Стронций влияет на процессы в костной ткани, барий — на функционирование органов зрения. Радий относится к примесным элементам.

Атомы этих элементов имеют по два валентных электрона на *s*-подуровне внешнего энергетического уровня. В нормальном состоянии у атомов отсутствуют неспаренные электроны, но при их возбуждении один из *s*-валентных электронов переходит

на *p*-подуровень. Этим объясняется проявление у них степени окисления +2.

Свойства магния и бериллия существенно отличаются от свойств щелочно-земельных элементов из-за различия их атомов и ионов. Бериллий во многом сходен с алюминием (диагональное сходство в Периодической системе). Атомный и ионный радиус у него значительно меньше в сравнении с другими элементами этой группы, поэтому энергия ионизации атома амфотерного бериллия существенно выше и характерна ковалентная связь с другими атомами. Бериллий и магний являются антагонистами, отчасти – магний с кальцием. Физико-химические свойства ионов магния ближе к ионам марганца (II), поэтому они часто являются синергистами. Ионы магния координируются преимущественно с атомами азота. Оксиды бериллия и магния не соединяются с водой в отличие от других элементов этой группы.

Бериллий

Среднее содержание бериллия в земной коре составляет 2,0–2,6 · 10⁻⁴%, живых организмах – 1 · 10⁻⁷%. В организме человека содержится 11–36 мкг бериллия. Суточное потребление его с пищей до 12 мкг. Период полувыведения 1040 суток, ускоряется комплексообразователями ЭДТА, тримефацином. Свободно проникает в клетки всех тканей. Он относится к высокотоксичным биологически активным ультрамикрорезультатам, функция его неизвестна. Соединения бериллия также токсичны и вызывают ряд заболеваний, так как он способен образовывать прочные связи с биолигандами, фтором и фосфатами, которые вместе с ним выводятся из организма. Ион бериллия подавляет активность многих ферментов, активируемых ионом магния и молибдена, щелочной фосфатазы. Возникает «бериллиевый рахит». Избыток магния в организме восстанавливает активность ферментов.

Поляризация бериллия высокая и активная, чем вызвана трудная растворимость ряда его солей. Осадителями его в природе являются глинистые минералы, гидроксиды железа и органическое вещество. Содержание в почвах колеблется от 1 до 15 мг/кг.

Бериллий может накапливаться в некоторых бобовых, крестоцветных, особенно в корнях, а также в листьях и плодах томатов, лишайниках и мхах. Токсичное содержание его в листьях растений 10–50 мг/кг сухого вещества.

Заболевания, вызванные избытком бериллия: лихорадка у лейтейщиков, воспаление легких, бериллиевый рахит, остеосаркома.

Основные источники загрязнения бериллием: минеральное топливо в энергетике, пыль металлургических и машиностроительных заводов, шахты по добыче руды.

Магний

Среднее содержание магния в земной коре составляет 2,3%, в организме человека – 21–28 г, из них в костях 70%, плазме крови 1%. Суточное поступление с пищей – 600 мг. Период полувыведения – 130 суток. Организм должен получать 6 мг магния в день на 1 кг веса тела.

Химические связи иона магния с донорными атомами кислорода и азота библигандов имеют ионный характер. По размерам орбитальных радиусов, по энергетическим и окислительно-восстановительным свойствам, по относительной подвижности ионов магний ближе всего к Fe, Mn, Ni, Co, Cu.

Комплексные соединения магния выполняют важную функцию в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Ион магния является комплексообразователем в хлорофилле растений, участвующем в фотосинтезе.

Во внутриклеточной жидкости, для которой характерно высокое содержание ионов магния, аденозинтрифосфат (АТФ) и аденозиндифосфат (АДФ) присутствуют в основном в виде комплексов $MgATP^{2-}$ и $MgADP^-$. Концентрация ионов магния влияет на устойчивость рибосом. При длительном поступлении в организм избыточных количеств магния происходит усиленное выделение кальция из костной ткани и некоторых белков. В большинстве случаев ион магния является активатором внутриклеточных ферментов. Магний медленно взаимодействует с водой с образованием мало-растворимого $Mg(OH)_2$. В качестве лекарственного препарата используют MgO как антацидное средство при повышенной кислотности желудочного сока. При взаимодействии с кислотой не выделяется углекислый газ и не наблюдается гиперсекреции. Образуется хлорид магния ($MgCl_2$), который в кишечнике оказывает легкий слабительный эффект. Смесь оксидов MgO (85%) и MgO_2 (15%) образует магний перекись, который применяют при желудочно-кишечных расстройствах. Слабительным действием обладает также основной карбонат магния $Mg(OH)_2 \cdot 4 MgCO_3 \cdot H_2O$ (белая магнезия) и сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ (горькая соль). Последний оказывает также успокаивающее действие на центральную нервную систему, так как ионы магния в зависимости от концентрации

блокируют или обеспечивают нервно-мышечную передачу, снижают артериальное давление.

В качестве обволакивающего и адсорбирующего средства применяют силикатную соль магния – тальк $2 \text{MgSiO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{HSiO}_3)_2$. Его используют также в качестве составной части при приготовлении паст и таблеток.

Магний оксид входит в состав цинкофосфатных и поликарбосиликатных цементов, применяемых в стоматологической практике. Этот материал быстро затвердевает, отличается прочностью при фиксации одиночных коронок и мостов.

В организме человека магний концентрируется в дентине и эмали зубов, костной ткани. Он накапливается в поджелудочной железе, скелетных мышцах, почках, мозге, печени и сердце.

В биологических жидкостях и тканях организма магний находится в виде акваиона и связанном с белками состоянии. Концентрация ионов магния внутри клеток примерно в 2,5–3 раза выше, чем во внеклеточных жидкостях. Вследствие малого ионного радиуса и большой энергии ионизации ионы магния образуют прочные связи и поэтому являются активными катализаторами во многих ферментах (около 300): карбоксипептидазе, холинэстеразе и др., при гидролизе АТФ и других биомолекул.

В миокарде магний участвует в регуляции гликолиза, цикла Кребса. Соотношение Са : Mg в костях в норме 1 : 55, во всем организме – 2 : 1. Адсорбция магния в организме улучшается белками (особенно казеином), витамином D; ухудшается – фосфатом, жирными кислотами.

Заболевания, вызванные недостатком магния: нарушения нервной регуляции, повышенная возбудимость центральной нервной системы, атаксия, спазм мышц, подергивание век, аритмия, выпадение волос, гипопаратиреоз, артрит, мочекаменная и желчекаменная болезнь, артериальная гипертензия, сахарный диабет, синдром повышенной усталости, повышение риска онкогенеза, инфаркт миокарда.

Заболевания, вызванные избытком магния: седативный, иногда наркотический эффект, угнетение дыхательного центра, уремия.

Растения содержат до 10% магния в молекуле хлорофилла. Биохимическая активность магния может подавляться бериллием, который способен замещать его в растениях. Он взаимодействует со многими элементами как синергист (Al, Zn) и как антагонист (Be, Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, F). Растения-концентраторы: гречиха, пшеница.

Избыточные экологические нагрузки магния характерны для всех горнодобывающих предприятий, перерабатывающей магниевой промышленности, при получении асбеста, доломита, пиротехнических и керамических изделий, удобрений, пестицидов, консервантов древесины.

В глобальном геохимическом цикле для магния характерно снижение содержания в молодых породах и биологических видах, поэтому чаще характерен дефицит магния в почвах и живых организмах.

Кальций

Кальций – биологически необходимый и широко распространенный химический элемент в земной коре (среднее содержание 4,1 (3,8)%, в речных водах – 15 мг/л, в организме человека – более 1 кг (в костях 98 %)). Суточное потребление с пищей около 1,1 г. Всасывается желудочно-кишечным трактом 10–80 % от его поступления (меньше в пожилом возрасте). Период полувыведения 2000–7000 суток. Чем больше его поступает, тем меньше всасывается.

Кальций проявляет координационные числа 6, 7 или 8 и образует несимметричные комплексы. Способность ионов кальция образовывать комплексные соединения различного строения позволяет им легко приспосабливаться к окружающим их донорным атомам биолигандов и служить мостиком между лигандами во внеклеточном пространстве.

В биохимических процессах ионы кальция являются антагонистами ионов магния. Например, ионы кальция подавляют активность многих ферментов, активируемых ионами магния. Метаболизм кальция находится под контролем околотитовидных желез, кальцитионина – гормона щитовидной железы, кальциферола (витамин D).

Синергистами ионов кальция являются ионы стронция и бария, так как по величине радиусов ионов, энергии ионизации, координационному числу они близки между собой. Однако замена ионов кальция на ионы стронция приводит к заболеванию организма, костная система становится неустойчивой, искривляется позвоночник животных и человека. Слабая растворимость фторида, фосфата и карбоната кальция является одной из причин формирования костной системы живых организмов из этих соединений. Гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является основным веществом костной и зубной тканей.

В организме человека кальций обладает высокой биологической активностью и выполняет многообразные функции: входит

в состав биомолекул; формирует костную систему; регулирует внутриклеточные процессы, нервную проводимость, мышечные сокращения, проницаемость клеточных мембран; участвует в свертывании крови и поддержании стабильности деятельности сердца; снижает проявление аллергии; оказывает противовоспалительное действие; повышает защитные силы организма.

Многие соли кальция находят применение в медицине. При отравлении солями магния используют хлорид кальция. Антацидным и адсорбирующим действием обладает карбонат кальция CaCO_3 . Его назначают при повышенной кислотности желудка. Сульфат кальция используется для приготовления гипсовых повязок при переломах и как слепочный материал при протезировании зубов. С помощью радиоактивного изотопа ^{45}Ca были изучены процессы всасывания и распределения кальция в организме, отложения в костях и выведения из организма. В желудочно-кишечном тракте он образует труднорастворимый фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO})_2$ и кальциевые соли жирных кислот.

С использованием препаратов кальция проводят профилактику ряда заболеваний: остеопороза, рахита, аллергии, гепатита, нефрита, в период беременности и кормления грудью детей, перед сложными операциями, при недостатке функции паращитовидной железы, токсическом поражении печени, воспалительных процессах и кожных заболеваниях, для ускорения свертывания крови.

Механизм свертывания крови состоит из ряда этапов, многие из которых зависят от наличия ионов кальция. Они принимают также участие в передаче нервных импульсов, сокращении мышц, регулировании работы сердечной мышцы.

Естественные источники кальция: молоко, сыр, творог, яичный желток, икра, соя, капуста савойская и брокколи, петрушка, салат, пастернак. Усвоение кальция повышается в присутствии белков, лизина, аргинина, лактозы и лимонной кислоты и ухудшается при наличии щавелевой и жирных кислот вследствие его осаждения. С возрастом усвоение кальция из пищи ухудшается и развивается остеопороз.

Заболевания, вызванные недостатком кальция, – остеопороз, рахит, нервная возбудимость, нервные тики, бессонница, высокое артериальное давление, анемия и покалывание рук и ног, учащенное сердцебиение, болезненность десен, замедление роста.

Повышенное содержание кальция в организме может приводить к потере аппетита, тошноте, слабости, судорогам, накоплению в крови продуктов белкового обмена, образованию оксалатных камней в мочевых путях.

Для здорового организма характерно соотношение $Ca : P = 1 : 1,5$, $Ca : Mg = 1 : 0,6$ (в треске, овощах и фруктах, молочных продуктах).

В растениях Ca проявляет синергизм с Cu, Mn, Zn и антагонизм с Al, B, Ba, Be, Co, Cd, Cr, Cs, F, Fe, Li. Среднее содержание кальция в золе растений высокое (3%). В поверхностных и питьевых водах чаще наблюдается избыток кальция, чем его недостаток, поэтому такие воды относят к жестким и их длительное употребление может привести к образованию известковых камней в организме.

Техногеохимия кальция весьма многообразна, а экология и техногенез не изучены. Соединения кальция широко используются в качестве основного материала при известковании и гипсовании почв для регулирования кислотно-основного равновесия в почве. В природную среду кальций поступает при переработке всех горных пород, от строительной, цементной, стекольной и керамической индустрии.

В общем геохимическом цикле в течение геологического времени кальций становится все более биофильным элементом.

Стронций

Стронций относится к токсичным и редким микроэлементам. Радионуклид ^{90}Sr является одним из наиболее биологически опасных радиоактивных элементов. Он поражает костные ткани и мозг. Развивается лейкемия и рак костей. Среднее содержание в земной коре $3,7 \cdot 10^{-2}$. В организме человека содержится 0,32 г стронция. Суточное поступление его с пищей – 1,9 мг. Период полувыведения – 980 суток.

По основным свойствам стронций наиболее близок к кальцию, но имеет больший размер иона. Наиболее важные кислородные соли стронция (карбонаты и сульфаты) трудно растворимы в воде. Большинство его соединений токсичны.

В организме человека стронций концентрируется в костях, частично замещая кальций. Стронций используется для диагностики лейкоза. При этом заболевании его содержание в плазме крови уменьшается, а в эритроцитах увеличивается. Для удаления ионов ^{90}Sr из организма используют комплекс $\text{Na}_2\text{CaЭДТА}$.

Избыток стронция в организме приводит к замещению Ca на Sr, снижению поступления фосфора. Стронций выводится из организма быстрее, чем его радионуклид.

Заболевания, вызванные избытком стронция, – стронциевый рахит (уровская болезнь), когда содержание его в костях в 5–6 раз

выше нормы. Токсичная доза не установлена. С возрастом отложение стронция в скелете снижается.

Сорбентами ^{90}Sr в почве являются цеолиты и железо-марганцевые конкреции. Активность стронция может снижена внесением в почву Са, Mg, К, Na. Отмечается обогащение стронцием осадочных пород и почв по мере омоложения их возраста.

Концентраторы стронция – радиольярии, люцерна, клевер, гречиха. Мало его в зерновых и картофеле. В растениях накапливается в корнях и стебле.

Для живых организмов опасны сточные и грунтовые воды районов добычи и переработки стронциевых и апатитовых руд, фосфоритов. Он также накапливается в выбросах пиротехнических, фармацевтических, спичечных и антисептических производств.

Барий

Барий – сильно токсичный металл и самый тяжелый элемент II группы. По многим свойствам он близок к стронцию и радю. Легко поглощается сорбентами. Карбонаты бария легче растворимы, чем сульфаты и наиболее распространенные силикаты.

Среднее содержание бария в земной коре $5 \cdot 10^{-2}$ ($4,7 \cdot 10^{-2}$)%, в организме человека 22 мг. Суточное потребление с пищей – 0,75 мг, период полувыведения – 70 суток. Коэффициент всасывания бария из желудочно-кишечного тракта низкий (0,06). Более активно всасывается радиоизотоп ^{140}Ba (с пищей 100 %, из воздуха – 75%). Концентрируется в скелете, меньше – в пигментной и радужной оболочке глаз. Токсичная доза бария составляет 200 мг, летальная – 3,7 г.

При избытке бария возникают баритозы. Острый баритоз вызывает летальный исход в первые сутки, хронический – нарушает различные функции организма. С ними могут быть связаны бронхиты, пневмония. Всего насчитывается 20 видов патологий при избытке бария.

В природной среде барий слабо подвижный, так как осаждается или сорбируется глинистыми минералами. Значительное количество его содержится в современных термальных водах. В растениях барий концентрируется в надземной части. Злаки, клевер и люцерна удерживают бария на порядок выше, чем другие растения. Морские растения богаче им, чем наземные. Для водных растений токсично содержание Ba более 10 мг/л.

При производстве бария опасна пыль, сточные и технические воды. Барий содержится в выбросах очень многих промышленных

производств. Патологичность элемента высокая (уступает ртути), поэтому за ним необходимо вести постоянные наблюдения (мониторинг) на предприятиях.

Радий

Редкий радиоактивный сильно токсичный химический элемент и биологически весьма активен. Наиболее распространены изотопы ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra . Самый большой период полураспада ($T_{1/2} = 1,62 \cdot 10^3$ лет) имеет изотоп ^{226}Ra . Конечным нерадиоактивным продуктом превращений радия служит свинец. Радий обладает наиболее мощным α -радиоизлучением и дает много дочерних нуклидов. Он наиболее сходен с Ba, но химически более активен.

Известны различные соли радия. Встречается в урановых и ториевых рудах. Рассеянный в земной коре. Более устойчивы его комплексные соединения с рядом органических кислот. В окислительных условиях выщелачивается слабо, а в восстановительных – активно.

Среднее содержание радия в земной коре $6,0 \cdot 10^{-11}\%$, в организме человека – $2,64 \cdot 10^{-11}\%$. Суточное потребление с пищей, воздухом и водой – $2,2$ пг ^{226}Ra . Период полувыведения 18 лет. Радий концентрируется в костной ткани, меньше в мышцах и крови. В организме он ведет себя аналогично кальцию. Максимально допустимое содержание его в организме человека $1 \cdot 10^{-7}$ г.

Растения не имеют барьеров, препятствующих поступлению радия, и его может накапливаться в них больше, чем в почвах. Много радия накапливается в бразильском орехе, тихоокеанском лососе, мидиях и моллюсках, относительно повышено его содержание в чернике и бруснике.

В природную среду основное количество радия и его спутников поступает при производстве урана, тория, фосфатных удобрений, цемента, при сжигании топлива. Постоянно воздействует на организмы и биосферу.

Глава 4

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ *d*-БЛОКА

Химические элементы *d*-блока составляют наиболее распространенную группу. В нее входит 32 элемента 4–7-го периодов. Первый электрон на *d*-орбитали появляется у атомов IIIБ-группы. В последующих Б-группах происходит заполнение *d*-подуровня до 10 электронов (отсюда название *d*-элементы) (рис. 4.1).

Период	Г Р У П П А									
	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIIIБ			IB	IIБ
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

○ – металлы жизни

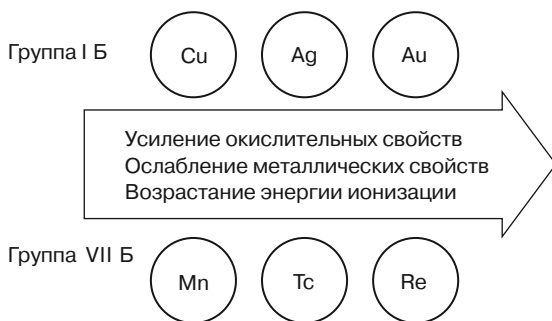
□ – биогенные элементы

Рис. 4.1. Химические элементы *d*-блока

Для химических элементов этих периодов характерно непропорционально медленное возрастание атомного радиуса с увеличением числа электронов. Это явление называется лантаноидным сжатием вследствие проникновения *ns*-электронов под *d*-электронный слой. В результате этого наблюдается незначительное изменение атом-

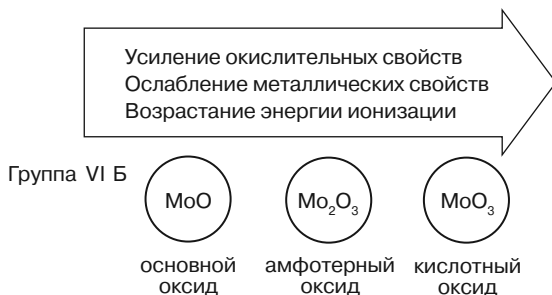
ных и химических свойств этих элементов с увеличением атомного номера, что проявляется в образовании комплексных соединений с разнообразными лигандами.

Элементы *d*-блока имеют переменную валентность и разнообразную степень окисления (кроме элементов IB- и IIB-групп). В низших степенях окисления *d*-элементы проявляют свойства металлов, а с увеличением атомного номера металлические свойства уменьшаются:



В растворах кислородсодержащие анионы *d*-элементов с высшей степенью окисления проявляют кислотные и окислительные свойства. Катионные формы низших степеней окисления характеризуются основными и восстановительными свойствами.

Химические элементы *d*-блока в промежуточной степени окисления проявляют амфотерные свойства. Эти закономерности можно рассмотреть на примере соединений молибдена, которые при изменении свойств изменяют окраску комплексов в различных степенях окисления:



В периоде с увеличением заряда ядра происходит понижение устойчивости соединений элементов с высшей степенью окисления. Одновременно возрастают окислительно-восстановительные потенциалы соединений. При увеличении относительной электроотрицательности усиливаются кислотные и неметаллические свойства. С увеличением устойчивости соединений в направлении сверху вниз в Б-группах одновременно уменьшаются их окислительные свойства.

Возможно, в ходе биологической эволюции отбирались соединения химических элементов с промежуточными степенями окисления, которые имеют мягкие окислительно-восстановительные свойства. Такой отбор способствовал плавному протеканию биохимических реакций. Уменьшение окислительно-восстановительного потенциала создает предпосылки для более тонкой «регулировки» биологических процессов, что обеспечивает выигрыш в сохранении энергии. Функционирование организма становится менее энергоемким и более экономичным при использовании продуктов питания.

С точки зрения эволюции оправданно использование живыми организмами химических элементов с низшими степенями окисления. Например, ионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и др. при физиологических процессах не являются сильными восстановителями. При взаимодействии этих ионов с биоорганическими лигандами происходит дополнительное снижение их реакционной способности.

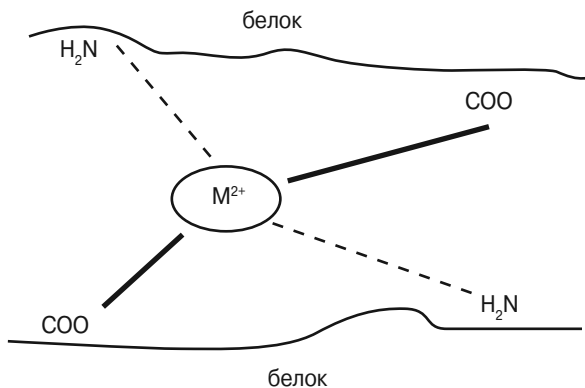
Комплексообразующие способности химических элементов *d*-группы значительно выше, чем у *s*- и *p*-элементов, так как они могут быть донорами и акцепторами пары электронов, образующих координационное соединение.

Более 30% всех микроэлементов живых организмов составляют *d*-элементы. Они существуют в виде комплексных соединений или гидратированных ионов. В биохимических реакциях они выступают в роли металлов-комплексообразователей.

Белковые молекулы образуют с *d*-элементами бионеорганические комплексы – кластеры или биокластеры. Ион металла-комплексообразователя располагается внутри полости кластера, связываясь с электроотрицательными атомами групп белка: гидроксильных ($-OH$), сульфгидрильных ($-SH$), карбоксильных ($-COOH$) и аминокрупп белков (H_2N^+). Ион металла проникает в полость кластера, если диаметр иона соизмерим с диаметром полости. Так природа регулирует формирование биокластеров с ионами *d*-элементов определенных размеров.

Биокластеры выполняют разнообразные функции в организме: транспортную, аккумуляторную, катализаторную.

Транспортные белковые комплексы доставляют к органам кислород и необходимые элементы. Координация металла (M^{2+}) идет через кислородкарбокислые группы и азот аминогрупп белка с образованием устойчивых хелатных соединений:



Примером железосодержащего транспортного белкового комплекса может служить трансферрин. Железо также входит в состав комплексов, которые выполняют накопительную функцию: гемоглобин, миоглобин, ферритин. В состав ферментов, выполняющих определенную функцию, входят Zn , Fe , Co , Mo , Cu . Они катализируют реакции, которые можно разделить на три группы:

1. Кислотно-основные взаимодействия. Участвует ион цинка, входящий в состав карбоангидразы. Этот фермент катализирует обратимую гидратацию CO_2 в биосистемах.

2. Окислительно-восстановительные взаимодействия. В них участвуют ионы Fe , Co , Cr , Mo . Железо входит в состав цитохрома, который переносит электрон.

3. Перенос кислорода. В этом процессе участвует Fe и Cu . Железо входит в состав гемоглобина, медь – в состав гемоцианина. Предполагается, что эти элементы связываются с кислородом, но не окисляются им.

Химические элементы d -группы обеспечивают в организме запуск большинства биохимических процессов для обеспечения нормальной жизнедеятельности.

4.1. Химические элементы IB-группы

В эту группу, именуемую группой меди, входят Cu, Ag, Au. Это переходные металлы, которые имеют сходное распределение электронов, которое называют «проскоком» или «провалом» электронов: символическое перенесение одного из двух валентных *s*-электронов на *d*-подуровень, что отражает неравномерное удержание ядром внешних электронов, но стабилизирует *d*-подуровень. Поэтому в зависимости от степени возбуждения атомы IB-группы могут отдавать на образование химической связи от одного до трех электронов и формировать соединения со степенью окисления +1, +2, +3. Различия состоят в следующем: для меди наиболее устойчивые степени окисления +1 и +2, для серебра +1, для золота +1 и +3. Координационные числа для этих элементов 2, 3, 4.

Химические элементы IB-группы относительно инертны. Характеризуются слабой восстановительной способностью, поэтому в природе встречаются в самородном состоянии. Они относятся к первым металлам, которые использовал человек с древних времен. Восстановительные и основные свойства убывают в ряду Cu → Ag → Au, а энергия ионизации и электроотрицательность возрастают.

Медь

Медь относится к биогенным химическим элементам, хотя металлическая медь и ее соединения токсичны. Среднее содержание ее в земной коре составляет $5,0 (5,3) \cdot 10^{-3}\%$, в организме человека 72–150 мг. Суточное потребление с пищей 2–6 мг. Период полувыведения 30 суток. Токсичная доза 250 мг. Токсичность меди возникает главным образом благодаря ее способности блокировать SH-группы белков, в особенности ферментов, и повышать проницаемость мембраны митохондрий. Такие белки становятся нерастворимыми и теряют ферментативную активность. Катионные формы ее токсичнее нейтральных и анионных форм.

Цинк, кадмий, железо, молибден, алкоголь и белок пищи понижают всасывание меди в организме.

Геохимические особенности меди сходны с Fe, Ni, Co, Zn, Pd, Ag. Она не образует карбонильных комплексов. В водных растворах медь проявляет основные (Cu^+) и близкие к амфотерным (Cu^{2+}) свойства. Растворимость соединений меди снижается от легкорастворимых CuSO_4 и CuCl_2 к очень трудно растворимым CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и к нерастворимым сульфидам. Важная роль в ее мигра-

ции в гидросфере принадлежит гидробионтам – зоопланктону (фон 20 мг/кг сухого вещества) и фитобентосу (среднее 10 мг/кг) при концентрации в некоторых видах планктона до 9000 раз. Минералами, осадителями меди, являются гидроксиды Fe, Al, Mn, карбонаты, глины и органическое вещество.

Медь (I) более прочно связывается с серосодержащими лигандами, а медь (II) с карбоксильными, фенольными, аминогруппами белков.

Нормальное содержание меди в почве составляет 15–60 мг/кг. Избыток меди в почве ведет к развитию хлороза у растений, ПДК для злаков – 10 мг/кг, для бобовых – 32 мг/кг сухой массы. Она концентрируется в фитопланктоне (60 мг/кг сухой массы). Врожденная недостаточность меди бывает при болезни Менкеса (1–5 случаев на 100 000 новорожденных). Дефицит меди характерен при поступлении ее менее 1 мг/сутки. При недостатке ее в почве и растениях животные заболевают анемией, человек – дисплазией соединительной ткани, нейродегенерацией, гипохромной анемией, экземой; при избытке поражается печень и развивается желтуха, острый панкреатит, язва двенадцатиперстной кишки, бронхиальная астма, гиперкупремия, бессонница, эпилепсия, ускоренное старение, нарушение умственной деятельности.

Медь входит в состав ряда окислительных ферментов и занимает второе место после железа в качестве катализатора процессов. Она оказывает положительное воздействие на фотосинтез растений, синтез белковых веществ, образование хлорофилла. Входя в состав гормонов, она влияет на рост, развитие, воспроизводство, обмен, образование гемоглобина, на активность лейкоцитов. Медь ускоряет созревание эритроцитов, способствует росту и регенерации костной ткани, усиливает эффект действия инсулина, препятствует распаду гликогена в печени, катализирует окисление аскорбиновой кислоты, участвует в синтезе коллагена, эластина, кровеносных сосудов, корректирует функции витаминов А, В, Р, РР, С.

В организме человека медь концентрируется в мышцах (30%), печени и мозге. С физиологической точки зрения наиболее важными являются медьсодержащие белки (ферменты) – цитохромоксидаза, супероксиддисмутаза.

Цитохромоксидаза является одним из компонентов дыхательной цепи, локализованной в мембранах митохондрий. Обеспечивает клеточное дыхание, восстанавливая кислород до воды на конечном участке дыхательной цепи. При неполном восстановлении

кислорода в дыхательной цепи образуются супероксид-анион радикал: $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$.

Взаимодействие O_2^- с органическими соединениями клетки приводит к образованию радикалов и нарушению нормального развития клетки. Его повреждающее действие предотвращается супероксиддисмутазой (СОД) в результате каталитической реакции:



Образующаяся перекись водорода разлагается каталазой. Опасность для организма представляют напитки, хранящиеся в медных сосудах без защитного покрытия стенок.

Переносчиком кислорода у моллюсков и членистоногих является не гемоглобин, а гемоцианин, поэтому кровь этих животных имеет голубой цвет.

Медь необходима также для усвоения железа, при синтезе цитохромоксидазы, которая содержит железо и медь.

Естественные источники меди: телячья и баранья печень, эментальский сыр, какао, огурцы, пивные дрожжи, фундук, шиповник, грейпфруты, устрицы, кальмары, рыба, бобовые. Абсорбция меди ухудшается в присутствии Mo, Ca, Zn, Cd, Pb, Mn.

В гомеопатической фармакологии применяется 20 препаратов для регулирования естественного баланса меди. Общее количество патологий, связанных с избытком меди, – 10 и с недостатком – 13. Таким образом, показатель патологичности у меди один из самых высоких.

Концентрирование меди установлено для техногенных грунтовых вод медных и полиметаллических месторождений. Опасными являются также предприятия цветной металлургии, транспорт, производство удобрений и пестицидов, сварка, гальванизация и сжигание минерального топлива. В сточных водах металлургического, машиностроительного, химико-фармацевтических производств содержание меди может достигать 400–500 мг/л.

При оценке экологического состояния территории рекомендуется использовать геохимический показатель содержания меди в укосах растений и растительных кормах, мг/кг сухого вещества: экологическое бедствие – меньше 3 или больше 10; чрезвычайная ситуация – 3–5 или 80–100; удовлетворительная обстановка – 10–20.

Усредненные критические показатели содержания меди в воде, мг/л: экологическое бедствие – более 15; чрезвычайная ситуация – 10–15. При содержании меди в питьевой воде 5 мг/л она приобретает неприятный привкус.

Серебро

Редкий благородный металл.

Биологическая функция серебра изучена недостаточно. Среднее содержание его в земной коре составляет $0,07 \cdot 10^{-4}$ ($7,3 \cdot 10^{-6}$)%, в организме человека – 790 мкг. Суточное поступление с пищей 70 мкг, период полувыведения – 80–160 суток.

Серебро образует характерные ионы типа купро с сильной поляризацией и валентностью, равной единице. По ряду свойств оно примыкает к палладию. Нерастворимые и комплексные соединения серебра по свойствам близкие к золоту и меди, а легко-растворимые соли – к натрию. У него самая высокая электропроводимость среди металлов, в геохимии электронейтральный. Этот металл является спутником Pb, Co, Au. Способен образовывать акваионы. Катионы серебра имеют амфотерные свойства, сульфок-комплексы легко-растворимы.

С сильной поляризацией связана слабая электролитическая диссоциация атомов серебра в водных растворах. Высокий атомный радиус серебра тождествен атомному радиусу золота, что обеспечивает широкий диапазон взаимных сплавов серебра и золота.

Тесная связь серебра имеется с Se, Te, Sb, As, в меньшей степени с Bi, Tl, Ga, Pb, Au. Характерны галоидные соединения элемента с Cl, Br, J. Минералы серебра формируются при средних и низких температурах.

Окислительные свойства оксида серебра (I) используются в медицине и практике в качестве антисептического средства. Металлическое серебро реагирует только с окисляющими концентрированными азотной и серной кислотами. Большинство солей серебра мало или плохо растворимы. Практически нерастворимы галогениды, фосфаты. Плохо растворимые сульфат и карбонат серебра.

Бактерицидные свойства AgCl используются в препаратах для обработки слизистых оболочек глаз. Для стерилизации и консервации пищевых продуктов применяется «серебряная вода» – дистиллированная вода, обработанная кристаллами AgCl. Ионы серебра в количестве 0,5–1,0 мг/л в течение полуминуты ослабляют вирус гриппа, в течение часа убивают возбудителя брюшного тифа, дифтерии, стрептококка и стафилококка. Они проникают внутрь клетки бактерии, образуя нуклеаты, и клетка отмирает, а также угнетают образование аминокислот опухолевой ткани. Аналогично действуют ионы ртути и меди. В ферментных системах серебро блокирует тиоловые группы.

Заболевания, вызванные избытком серебра: аргирия – процесс отложения кристалликов металлического серебра в коже и ее потемнение, как при загаре, при поступлении его выше 40 мкг в сутки. Патологии это заболевание не вызывает.

Токсичная доза серебра в организме 60 мг, летальная – 1,3–6,2 г. Наиболее токсичны соединения серебра: хромат (Ag_2CrO_4), цианид (AgCN), фторид (AgF).

В медицине используется кристаллический нитрат серебра (ляпис) и его водные растворы, коллоидное металлическое серебро (протаргол – 8% Ag) или колларгол (70% Ag) в оболочках альбумина и коллагена. Их применяют как противовоспалительные, антисептические и вяжущие средства.

Содержание серебра в растениях колеблется в пределах от 0,01 до 16 мг/кг. Растения – концентраторы серебра: огурцы, капуста, грибы, зеленые водоросли, полынь, тысячелистник, шалфей. В питьевой воде его содержание менее 1 мкг/л, редко до 60 мкг/л.

Серебро накапливается во многих промышленных и бытовых отходах, особенно в водах сульфидных месторождений (до 126 мг/л). В атмосфере оно поступает при сжигании каменного угля.

Золото

Биологическая функция золота изучена недостаточно.

Среднее содержание золота в земной коре $0,11 \cdot 10^{-6}$ ($3,5 \cdot 10^{-7}$), в организме человека – 60 мкг. Суточное потребление с пищей менее 10 мкг. Период полувыведения 40–120 суток.

В химии известны две валентности золота +1 и +3, более устойчиво в состоянии Au^0 . Характерна сильная поляризация, близость его ионного радиуса к радиусу серебра приводит к образованию их сплавов в природе, отчасти с медью. В зоне гипергенеза (поверхностной) оно химически инертно. По термическим свойствам близко к Cu, по химическим – к Ag, Cd. В природных соединениях золото ассоциируется с Ni, Pt, Pd, Os, Fe, Zn, Hg, Pb, Bi. Высокая плотность приводит к накоплению золота в россыпях и самородному состоянию.

Свойства золота приводят к его распылению и образованию коллоидных растворов. Для золота известны комплексные соединения с галогенами, гумусовыми кислотами, органическими соединениями. Оно может образовывать гетерополярные комплексы с Sb, Bi, As, Te, Se типа H_2AuMeS_2 в кислой среде и HAuMeS_2 – в щелочной.

Миграция золота возможна в форме комплексов с Au^{3+} , в растворах щелочно-хлоридно-бикарбонатного типа, основу газовой фазы которой составляют CO_2 и CH_4 . Неблагоприятна для его миграции сернокислая, сероводородная среда и наличие органических соединений.

Механизм токсического действия золота аналогичен механизму токсического действия соединений меди и серебра.

В качестве эффективных противовоспалительных средств применяют препараты золота: кризанол ($Au-S-CH_2CH(OH)CH_2 \cdot SO_3$) и коллоидную форму золота. Коллоидные растворы и органические соединения его бактерицидны.

В организме золото химически инертно. Концентрируется в печени и костном мозге в 20–30 раз больше, чем в других органах. Коллоидное золото угнетает функции костного мозга, ингибирует уреазу, пероксидазу, амилазу. Самородное золото выявлено в составе железобактерий, микроскопических грибах. Постоянные контакты с золотом и его сплавами могут вызывать аллергические дерматиты и экзему.

Концентрируют золото кукуруза, конский щавель, а в почве – органическое вещество.

4.2. Химические элементы ПБ-группы

У химических элементов ПБ-группы (Zn, Cd, Hg) предпоследний электронный слой полностью заполнен. Это определяет их стабильность и особенности химических свойств. Они имеют два спаренных электрона на *s*-подуровне внешнего уровня. Эти электроны определяют их постоянную валентность, равную двум.

В соединениях химические элементы этой группы имеют степень окисления +2. Для ртути также характерна степень окисления +1 из-за димеризации ртути. Связь в димерах между атомами ртути неполярная ($^+Hg - Hg^+$).

Химические элементы Zn, Cd, Hg находятся на границе с неметаллами (*p*-элементами) и металлами (*d*-элементами), поэтому их оксо- и гидроксо соединения проявляют амфотерный характер. Эти элементы могут находиться не только в гидратированной катионной форме, но и в анионной, в том числе в виде аутокомплексов, например $Cd[CdI_3]_2$, $Hg[HgCl_3]_2$.

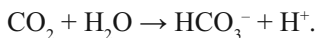
Комплексообразование в этой группе элементов идет за счет свободных орбиталей ионов металлов и неподеленных пар *d*-электронов (*n*-1)-слоя. Их оксиды и гидроксиды не растворимы в воде. Токсичность элементов увеличивается от цинка к ртути.

Цинк

Цинк – относительно распространенный, жизненно необходимый токсический металл. Среднее содержание в земной коре $75 \cdot 10^{-4}$ ($6,8 \cdot 10^{-3}$) %, в организме человека – 1,4–2,4 кг. Суточное потребление с пищей 10–15 мг, период полувыведения – 275 суток.

Геохимически цинк сходен с Fe, Cu, Cd, а с химическими элементами, которые находятся в его окружении в Периодической системе (Ca, Mg, Sr, K, Sc, Al, Ga, Y, In, Ag, Hg, Tl), может ассоциироваться в различных объектах. В водных растворах он проявляет основные свойства и образует устойчивые биокомплексы.

Цинк не проявляет переменной валентности. Возможно, по этой причине его биокомплексы принимают участие во многих биохимических реакциях гидролиза, идущих без переноса электронов. Ион цинка входит в состав более 40 металлоферментов, катализирующих гидролиз эфиров и белков. Одним из наиболее изученных является бионеорганический комплекс цинка – фермент карбоангидраза, состоящий примерно из 260 аминокислотных остатков. Белковый лиганд, связанный с Zn^{2+} , представляет активный центр фермента. Наличие цинка – необходимое условие каталитической активности карбоангидразы, которая обеспечивает гидратацию CO_2 :



Протекание этой реакции обуславливает нормальное дыхание. В отсутствие фермента нормальный газообмен был бы затруднен, так как гидратация углекислого газа замедлилась бы в 10^7 раз.

Цинк образует бионеорганический комплекс с инсулином – гормоном, регулирующим содержание сахара в крови.

Соли цинка относительно хорошо растворимы, трудно растворимы углекислые, фосфатные и сульфидные соли. Наиболее благоприятная для его миграции кислая среда. Из раствора быстро сорбируется Al, Fe, Mn и органическими комплексами.

Цинк участвует во многих жизненных процессах. Его называют «уличным регулировщиком» в организме, так как он направляет эффективное течение процессов, поддерживает работу ферментных систем клеток. Он регулирует постоянство состава крови и pH. Предупреждает развитие рака предстательной железы и простаты. Цинк улучшает всасывание белков, лизина, глутаминовой кислоты, цистеина, гистидина, лактозы, гонадотропина, глюкокортикостероидов. Он усиливает синтез специфического переносчика

для витамина А, который регулирует кинетику цинка. Входит в состав активной группы 200 ферментов, особенно антиоксидантных. В составе фермента алкогольдегидрогеназа окисляет и обезвреживает спирт. Поэтому высокая доза алкоголя приводит к дефициту цинка. Цинк способствует всасыванию витамина Е и входит в состав инсулина. Мочегонные средства ускоряют выведение его из организма. При питании углеводами возрастает потребность в цинке. Запрещается хранить продукты в оцинкованной емкости.

Отрицательное воздействие цинка заключается в ухудшении всасывания фитиновой кислоты, фосфатов, Са, Сu, Сd, Mg. При вдыхании паров цинка людьми, постоянно находящимися в районе цинкового производства, у них появляется «металлическая» лихорадка.

Токсичность ионов цинка обусловлена взаимодействием их с сульфгидрильными SH-группами белков, ферментов и аминокислот. Эти группы входят в состав более 100 ферментов, блокирование которых приводит к подавлению активности ферментов и свертыванию белков. Поэтому необходимо знать механизм блокирования и методы лечения при отравлении организма металлами, включая цинк.

Использование соединений цинка в медицине основано на их вяжущем, прижигающем и антисептическом действии. В качестве глазных капель применяют 0,25 % водный раствор сульфата цинка ($ZnSO_4$). Хлорид цинка используют для прижигания папиллом. Все чаще используют при различных заболеваниях, патологиях и комплексной терапии следующие препараты: цинкаскол, гелмагин, витаминные (комплевит, олиговит), цинкаспартат, цинккоротат и др.

Потребность человека в цинке полностью удовлетворяется пищевыми продуктами. Им богаты овес, рис, лук, яблоки, лимон, вишня, мед, курага, изюм, орехи, фасоль, грибы, печень, яйца, сельдь, устрицы, моллюски. Он концентрируется в поджелудочной железе, гипофизе, половых железах.

Заболевания, вызванные недостатком цинка: задержка роста и развития, нарушение кожных покровов, костеобразования и кроветворения, гемохроматоз, болезнь Вильсона, кистозный фиброз поджелудочной железы, железodefицитная анемия, талассемия, хронический язвенный дерматит, блефароконъюнктивит, фотофобия, эрозивно-язвенный стоматит, нарушения аппетита, диарея, нарушения вкуса и обоняния, половые дисфункции – всего около 20 заболеваний. Среднее всасывание цинка из всех соединений в желудочно-кишечном тракте принято считать 0,5 %.

Заболевания, вызванные избытком цинка: угнетение роста, анемия, снижение энзимной активности, иногда дефицит Fe и Cu. Токсическая доза цинка 150–600 мг, летальная – 6 г, оптимальная – 60 мг в сутки.

В растениях цинк участвует в окислительно-восстановительных процессах, фосфатном и углеводном обмене, стабилизирует воздушный режим, влияет на фотосинтез, инициирует превращение соединений, содержащих сульфгидрильные группы, способствует синтезу нуклеиновых кислот и белка, регулирует синтез крахмала, оказывает положительное влияние на плодоношение и рост семян.

При недостатке цинка в растениях нарушаются белковый и углеводный обмен, тормозится синтез хлорофилла и витаминов. Содержание его в почвах подвержено большим колебаниям – от 17 до 125 мг/кг. Потребление цинка растениями контролируется их метаболизмом.

Загрязнение природной среды цинком происходит весьма интенсивно. Сульфида цинка (сфалерита) много в отходах горнодобывающих, железорудных и редкометалльных предприятий, в отвалах фосфоритовых рудников, обогажительных фабриках цветной металлургии, в твердых бытовых отходах, выбросах каменноугольных ТЭС, гальванических предприятий, в пище, хранящейся в оцинкованных консервных банках.

Кадмий

Редкий, рассеянный, сильно токсичный, канцерогенный и кумулятивный металл. Среднее содержание кадмия в земной коре $0,11 \cdot 10^{-4}$ ($1,7 \cdot 10^{-5}$) %, в организме человека – 50 мг. Суточное поступление с пищей – 0,15 мг. Период полувыведения – 6,3 года. ПДК воздуха рабочей зоны 0,01 мг/м³, для водоемов рыбохозяйственного назначения 0,005 мг/л, овощей – 0,03 мг/кг.

Степень окисления +2, его ион симметричен и устойчив, как и ион палладия. Кадмий замещает цинк в решетках минералов. Его ион сильно поляризован, поэтому активно сорбируется коллоидами, органическим веществом. Геохимически близок к Zn, Hg, Ag, Cu. Кадмий связывается предпочтительно с сульфгидрильными комплексами (глутатион RS), который является наиболее токсичным. Характерен для него близкий обмен лигандами. Кадмийорганические соединения неустойчивы, легко гидролизуются.

У кадмия высокая степень подвижности в воде. В раствор переходит в форме Cd^{2+} , хелатов и комплексов $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$,

CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$. Накапливается в фосфоритах и биотитах. Сорбируется на оксидах Fe и Mn, органическим веществом, глинистыми частицами. Концентрацию кадмия снижает кальций. Установлена его связь с протеиновой фракцией растений. Он может замещать цинк в растениях, что можно объяснить почти равными значениями электроотрицательности элементов – соответственно 1,6 и 1,7.

Токсичность кадмия связана с его сродством к нуклеиновым кислотам. В результате присоединения к ДНК нарушается ее функционирование. Хроническая интоксикация кадмием может нарушить минерализацию костей. Это связано с близостью ионных радиусов кадмия (97 пм) и кальция (99 пм). Это приводит к образованию апатита несовершенной структуры и снижению прочности костей. Кадмий, как и цинк, вступает во взаимодействие с сульфидрильными группами и блокирует их действие.

В организме человека кадмий концентрируется в костях, печени, крови и почках. Дефицитного состояния его в организмах не зарегистрировано.

Заболевания, связанные с избытком кадмия: боли в мышцах, деформация скелета, нарушения функции легких, почек, появление разнообразных опухолей, развитие цианоза, отек легких, бронхопневмония, хронические формы кадмимоза (ринит, нефропатия, остеомалация, итаи-итаи, нейротоксический синдром).

Ослабить отравление кадмием могут обильный прием цинка, кальция, фосфатов, витамина D, белковая диета. Токсичная доза – 3–330 мг, летальная – 1,5–9 г.

Растения – концентраторы кадмия: рапс, салат, шпинат, шампиньоны. Больше его отлагается в корнях. В растениях кадмий и цинк являются синергистами и могут взаимозамещаться во многих ферментах. Всасывание цинка при наличии кадмия подавляется.

Основные загрязнители кадмием: цветная металлургия, гальваноцехи, производство красок, люминофоры, литография, пиротехника, текстильная промышленность и др. Нефтяные воды концентрируют кадмий. Организм курильщиков удерживает повышенное содержание элемента. Одна сигарета содержит 1–2 мг кадмия.

Ртуть

Редкий, сильно токсичный, жидкий и летучий, тяжелый металл. Среднее содержание ртути в земной коре $0,5 \cdot 10^{-5}$ ($7,2 \cdot 10^{-6}$) %, в организме человека – 13 мг. Суточное потребление с пищей –

15 мкг, всасывается 80%. Период полувыведения 30–120 суток. ПДК рабочей зоны соединений по ртути 0,05 мг/м³, почв 2,1 мг/кг (валовое содержание), в пищевых продуктах от 0,005 (молочные) до 0,5 мг/кг (рыбные). Избыточное токсичное содержание в растениях 1–3 мг/кг сухой массы.

Геохимически ртуть близка к Cd, Zn, Au, Ag, Tl. У ртути высокий потенциал ионизации, легко переходит в самородную форму, растворяет в себе (амальгирование) многие металлы (Au, Ag, Zn, Cd, Bi, Tl, Sn, Pb, Rb, K, Na, Cs, Ca). Она дает растворимые соединения с Cu, Mn, Fe, Zn. Большинство металлов вытесняют ртуть из растворов ее солей.

Ртуть – сильный комплексообразователь, образует прочные биокомплексы. Органические соединения ртути весьма устойчивы и токсичны, но чувствительны к свету, который разлагает их.

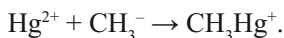
В природе преобладают соединения двухвалентной ртути. Соли ртути легко растворимы, за исключением сульфидов, трудно растворимы карбонаты и фосфаты.

Диспергированный гидроксид ртути (II) в коллоидном состоянии является бактерицидным средством. Антисептическим действием обладает также белый осадок ртути амидохлорида, который получают путем взаимодействия водного раствора аммиака с сулемой (HgCl₂) или каломелью (Hg₂Cl₂).

Повышенное содержание ртути в пищевых продуктах приводит к болезни «минамата». Токсичность ртути связана с агглютинацией (склеиванием, слипанием) эритроцитов, ингибированием ферментов. Хроническая интоксикация ртутью может нарушить минерализацию костей и снизить их прочность.

Ртуть может вызывать нарушение белкового обмена, что приводит к выделению белков плазмы через почки (протеинурия). Она может вступать во взаимодействие с SH-группами белков и подавлять действие ферментов.

При неблагоприятных условиях (анаэробный процесс) неорганические соединения ртути под действием ферментов микроорганизмов превращаются в метилртуть:



Метилртуть, попадая в организм вместе с рыбной продукцией, растворяется в липидах и накапливается в организме, включая мозг. Со временем она вызывает необратимые разрушения в организме и смерть. Сулема очень ядовита, и ее водные растворы

при разбавлении 1 : 1000 применяются для дезинфекции. Каломель плохо растворяется в воде, поэтому менее ядовита. Ее применяют в ветеринарии как слабительное средство. Кадмий усиливает токсичность ртути. Учитывая широкое распространение ртути в быту, препараты с ее содержанием лучше заменять на иные, но с аналогичным воздействием. Жидкая ртуть используется в некоторых приборах (термометрах, манометрах для измерения давления, в ртутно-кварцевых лампах для уничтожения микроорганизмов).

В организме человека ртуть концентрируется в волосах, щитовидной железе, гипофизе, мозжечке, почках.

Нейтрализаторы ртути – молоко, яичный белок. Метилированная ртуть связывается концентрированным раствором хлорного железа.

Заболевания, вызванные избытком ртути: болезнь «минамата» – поражение центральной нервной системы, мозжечковая атаксия, нарушение зрения, покалывание и онемение пальцев рук и стоп, во круг рта и по передней части грудной клетки, постоянные боли в конечностях, затрудненная речь, снижение слуха, высыпания, атрофия нервной ткани головного мозга и периферических нервов, поражение щитовидной железы в виде гипотериоидного зоба.

Токсическая доза ртути: неорганическая – 5 мг/л, метилртуть – 0,5 мг/л.

Растения – концентраторы ртути – водные макрофиты (угнегаются при содержании 1 мг/л). Известкование почв ускоряет поступление ртути в растения с концентрацией в корнях, в меньшей степени – в семенах. Ртуть используется в фунгицидах для протравливания семян против болезнетворных микроорганизмов.

В природе ртуть вездесущая и многолика, присутствует во всех средах. Переносится в газовой и водной фазе. Накапливается в хранилищах переработанного сырья многих производств, а также твердых и жидких бытовых отходах.

4.3. Химические элементы ШБ-группы

В ШБ-группу входят редкоземельные металлы: скандий, иттрий и лантан. Актиний и актиноиды образуют группу радиоактивных элементов. Кроме того, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды образуют группу *f*-элементов и имеют сходные свойства. Скандий по своим свойствам близок к иттрию. Учитывая эти особенности химических элементов, здесь рассмотрим биологическую функцию Sc, Y, La, которые образуют ШБ-группу. В от-

дельной главе в конце работы будут рассмотрены лантаноиды и актиноиды – *f*-группа элементов, биологическая функция которых не изучена или недостаточно известна.

Химические элементы ШБ-группы обладают металлическими и основными свойствами. По мере возрастания их порядкового номера усиливаются металлические свойства, плотность, атомная масса. Скандий легче отдает электроны, чем иттрий или лантан, поэтому он химически активнее и более энергично взаимодействует с кислородом и неметаллами. Они обладают сильным сродством к кислороду, за исключением лантана. Применяются в основном для получения специальных сплавов, обладающих специфическими электрическими и магнитными свойствами.

Скандий

Редкий, рассеянный, общетоксичный металл с постоянной валентностью (III). В природе известен один изотоп ^{45}Sc (100%), искусственные изотопы радиоактивны.

Среднее содержание скандия в земной коре $16 \cdot 10^{-4}$ ($1,7 \cdot 10^{-3}$)%, почве – $7 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $7 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах – 0,004 мкг/л.

По свойствам скандий близок к Zr^{4+} , Y^{3+} , геохимически связан с Ti (Fe). Образует соединения с кислородом, фтором, хлором, серой, карбонатами. Щелочно-карбонатные комплексы растворимы в воде, фосфорные более устойчивые. Образует соли с органическими кислотами. Минералы скандия в природе редкие и встречаются в виде мелких выделений среди минералов железа, алюминия, фосфора, карбонатов, циркония и урана. Он замещает трансурановые элементы в минералах, а иттрий и иттербий замещают скандий. Металлогенический потенциал скандия не менее 5 млн т.

Обладает типичными свойствами дисперсности, имеет амфотерный характер оксидов. Слаборастворимые карбонаты переносят Sc в разных процессах. Концентрируется и мигрирует совместно с Fe, Ti.

Скандий малоподвижный в большинстве геохимических обстановок, слабо мигрирует с органическими комплексами, частично – в сильноокислой среде.

Суточное потребление скандия с пищей – 0,00005 мг. Токсичная доза не установлена. Концентрируется в костной ткани и крови. Имеются сведения о содержании скандия в органах человека в пределах $n \cdot 10^{-6}$ %. В растениях данные по скандию единичны. Повышенное содержание установлено для льна, салата-латука, лишайников, мхов и грибов.

Среди техногенных источников скандия перспективными являются шламы переработки бокситов, отходы и продукты уранового производства, шлаки и зола углей, доменных печей, отходы переработки фосфоритного и цирконового сырья. Медицинская патология и токсикология элемента не изучены.

Иттрий

Главный редкоземельный, мягкий *d*-металл. Реагирует с водой с выделением водорода. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 32. В природе известен один стабильный изотоп ^{89}Y (100 %). Радионуклиды распадаются с образованием α - и β -частиц в течение нескольких десятков дней и часов. ^{91}Y (период полураспада 58 суток) присутствует среди нуклидов ядерных реакций и является одним из наиболее биологически важных радионуклидов.

Кларк иттрия в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-3}$ ($3,2 \cdot 10^{-3}$)%, почве – $2 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $1 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах – 0,7 мкг/л.

Геохимически иттрий сходен с Sc, La и тяжелыми лантаноидами (Lu, Gd, Tb, меньше с Dy, Ho, Er, Yb). Из наиболее распространенных элементов к нему ближе Ca и Ti. По многим показателям, включая энергетический, металлический иттрий особенно близок к лантаноидам Nd, Gd, Yb и скандию. Лантаноиды, которые сходны с иттрием, относятся к более тяжелой иттриевой группе (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Главная природная степень окисления иттрия +3, координация в соединениях с кислородом 6, 8, 9, проявляет основные свойства, но ближе к амфотерным кислотным элементам, чем лантан. По структуре внешних электронных оболочек иттрий является аналогом La, Gd, Lu (Sc) и отличается от большинства лантаноидов.

Гидроксид $\text{Y}(\text{OH})_3$ выпадает в виде аморфного осадка, легко адсорбирует CO_2 , образуя устойчивые карбонаты, а с фтором – фториды и оксифториды. Иттрий имеет повышенную склонность к образованию двойных и более сложных комплексных соединений, большинство из которых хорошо растворимы (сульфаты, нитраты, хлориды), а оксалаты, фториды и фосфаты – слабо растворимы.

Иттрий имеет химическое сходство и совместное нахождение в природе с лантаном и лантаноидами. Однако иттрия в породах больше, чем лантаноидов. Присутствует во флюорите, гранатах, цирконе. Иттрий в ряде решеток с ниобием, танталом и титаном замещает кальций, и его вхождение с одной избыточной положи-

тельной валентностью требует для компенсации вхождения одного одновалентного иона (фтора или ОН).

Известно около 40 минералов соединений иттриевой группы (преобладают титанониобиты и танталаты – 20, силикаты – 12). Основным широко распространенным минералом является аналог монацита – ксенотим (YPO_4). Генетически почти все минералы иттрия и иттриевых лантаноидов связаны с редкометалльными щелочными гранитными пегматитами, из которых добывается иттрий. Ксенотим может накапливаться вместе с монацитом.

Биологическое значение иттрия не изучено, и он не относится к жизненно необходимым металлам. В мышечной ткани человека содержится значительно меньше иттрия ($0,02 \cdot 10^{-4} \%$), чем в костной ($0,07 \cdot 10^{-4} \%$), в крови – около 0,0047 мг/л. Суточное потребление с пищей – 0,016 мг. Всасывание его желудочно-кишечным трактом низкое.

Из радионуклидов сильное остротоксическое действие на организм оказывает ^{90}Y , а канцерогенное – ^{91}Y . Возможно ингибирование ферментов.

Растения не являются активными поглотителями иттрия. В съедобных растениях он колеблется от 20 до 100 мг/кг золы. Концентратором иттрия предположительно является капуста, лещина, голосеменные растения (до 700 мг/кг золы). В опытах отмечены положительные и отрицательные результаты влияния иттрия совместно с РЗЭ (редкоземельными элементами – лантаноидами).

Используется в красных люминофорах для экранов цветного телевидения, в рентгеновских фильтрах, сверхпроводниках, сплавах.

Техногеохимия иттрия не изучена. Отмечалась небольшая его концентрация на заводах по производству кирпича, в минеральных удобрениях, в отходах твердого топлива. В остальных производствах и выбросах содержание иттрия недостаточно изучено, хотя его присутствие отмечается многими исследователями.

Лантан

Редкоземельный, средне распространенный, легкий мягкий металл. На воздухе окисляется, легко воспламеняется. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 26. В природе известен ^{139}Ln (99,91%) и радионуклид ^{138}Ln (0,09%), распадается с образованием β -частиц в течение $1 \cdot 10^{11}$ лет.

Кларк лантана в земной коре $32 \cdot 10^{-4} (3 \cdot 10^{-3}) \%$, почвах – 50 мг/кг, биосфере – 12 г/т, речных водах – 0,2 мг/л.

У лантана вместе с электронами f -уровня в ионизации атома принимают участие электроны d -уровня, поэтому некоторые исследователи его включают в d -группу как диамагнитный элемент, что характерно для типичных d -металлов. По энергетическим, термическим и другим показателям атом лантана близок к Ce, Pz, Sm, а также к атомам Sr и Ba. Наиболее устойчивая валентность $+3$. Химически активный элемент, проявляет свойства основания более сильно, чем Al, Fe, Cr. Гидроксид $\text{La}(\text{OH})_3$ легко адсорбирует CO_2 и образует устойчивые карбонаты, как и фториды.

Как иттрий, образует двойные и более сложные комплексные соединения и хорошо растворимые: фториды, фосфаты, сульфаты и др. Из щелочно-карбонатных растворов осаждаются цериевые земли в следующей последовательности: La, Ce, Pr, Tm, Yb, Lu.

Лантан является типичным представителем группы лантаноидов или редких земель (РЗЭ). Все металлы, входящие в эту группу, имеют сходные свойства.

Максимальное содержание лантана или лантана и церия известно для 48 минералов, из них 23 силиката, 11 карбонатов, 8 фосфатов, и редко для других соединений. Их образование протекает в щелочной среде. Сырьевые ресурсы лантана и редких земель измеряются десятками миллионов тонн.

Геохимический барьер – кислородный. Мигрирует в большинстве геохимических обстановок, частично мигрирует в сильнокислой среде.

Лантан в ничтожных количествах (0,0005 мг/л) всасывается из желудочно-кишечного тракта и накапливается в печени и скелете. Распределение лантаноидов зависит от химической формулы вводимого соединения, его массы, изотопного носителя, рН исходного раствора, возраста животного. Отмечается снижение коэффициента интеллектуальности у детей при избыточном их поступлении.

Распределение лантаноидов и лантана в породах, почвах, растениях и организмах подчиняется главной закономерности: их содержание убывает с возрастанием атомного номера, более широко распространены элементы с четными номерами. Для растений приводятся очень широкие интервалы содержания лантаноидов (0,05–15000 мг/кг сухой массы). Концентратором лантаноидов можно считать листья пшеницы и гикори.

В почвах содержание лантана колеблется в пределах 3–170 мг/кг. В растворимую форму может переходить до 50% редких земель, особенно в присутствии органического вещества, углекислого газа и HCO_3^- комплексов.

Лантан оказывает негативное действие на состояние человека: раздражение слизистых оболочек, головная боль. Летальная доза для крыс в опытах 700 (4500) мг/кг. Эти данные нуждаются в уточнении.

Техногеохимия лантана не изучена. Загрязнение природной среды возможно при сжигании твердого и ядерного топлива, переработке руд РЗЭ.

Актиний

Один из самых редких, наиболее сильно радиоактивных и токсичных химических элементов. Первый из трансурановых *d*-металлов, получаемых при нейтронном облучении радиоактивных элементов, а также при спонтанном распаде в природе $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{228}\text{Ac}$, $^{235}\text{U} \rightarrow ^{227}\text{Ac}$ ($T_{1/2}$ 21,8 года), $^{233}\text{U} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$ ($T_{1/2}$ 10 суток). Среди них ^{227}Ac имеет высшую категорию радиационной опасности. Кларк актиния в земной коре $6 \cdot 10^{-14}\%$ по ^{227}Ac , биосфере – $1,9 \cdot 10^{-10}\%$.

Актиний является гомологом и электронным аналогом La, начинает ряд актиноидов и соседствует в ряду с Ra и Th. Проявляет валентность +3 и основные свойства. Образует оксиды, галогениды, сульфиды и др. Большинство соединений не растворимы в воде.

Распределение в организме человека сходно с другими актиноидами, всасывание из желудочно-кишечного тракта низкое. Концентрируется в печени, скелете, почках, костном мозге, селезенке. Примерно 40% актиния выводится из организма за 28 суток, остальная часть за 700 суток. В организме образует комплексы с белками, аминокислотами и др.

В техногенезе использовался как источник нейтронов, позже – в качестве радиоисточника тепла в термоэлектрических генераторах для длительных космических полетов.

4.4. Химические элементы IVБ-группы

В группу входят металлы Ti, Zr, Hf. Они состоят из нескольких природных изотопов, некоторые из них радиоактивны с большим периодом полураспада ($^{96}\text{Zr} - 3 \cdot 10^{17}$ лет, $^{174}\text{Hf} - 2 \cdot 10^{15}$ лет).

В природе наиболее распространен титан. Цирконий и гафний относятся к числу редких, а гафний и к рассеянным элементам.

Суммарная энергия ионизации при переходе от титана к цирконию вниз по группе снижается, что обусловлено уменьшением энергии связи *ns*-электронов с ядром. Лишь титан проявляет высо-

кую химическую активность. Ионные и атомные радиусы увеличиваются от титана к цирконию. У гафния ионный радиус близкий к ионному радиусу циркония вследствие эффекта лантаноидного сжатия электронов на шестом энергетическом уровне, поэтому свойства этих двух элементов наиболее близкие.

Для элементов наиболее характерна степень окисления +4 (RO_2 , RH_4). Для образования химических связей атомы элементов этой группы используют активно электроны d -орбитали. Они образуют комплексные и металлоорганические соединения. Большинство их соединений имеют ковалентную связь. По мере увеличения атомного радиуса устойчивость к гидролизу у их соединений повышается. В ряду $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$ возрастает устойчивость соединений с высшей степенью окисления. Для титана устойчивы оксиды TiO_2 , TiO , Ti_2O_3 и фториды TiF_2 , TiF_3 , TiF_4 , а для циркония и гафния – только диоксиды ZrO_2 , HfO_2 и тетрафториды ZrF_4 и HfF_4 .

Склонность к проявлению низких степеней окисления +2, +3 у титана выше, чем у его тяжелых аналогов. Соединения титана (III) в виде акваионов присутствуют в кислых водных растворах, из которых выделены соответствующие сульфаты и галогениды. Соединения циркония (III) и гафния (III) в водных растворах не существуют, так как легко окисляются водой.

С понижением степени окисления усиливаются основные и восстановительные свойства соответствующих соединений. Для титана типично координационное число 6, реже 4, в соединениях циркония и гафния – часто 7 и 8.

Титан

Широко распространенный, амфотерный, общетоксичный металл большой прочности и твердости. Невосприимчивый к агрессивным химическим средам, магнитным и электрическим полям.

Среднее содержание титана в земной коре – 0,56% (0,53), основных породах – 0,9, почве – 0,46, золе растений – 0,1%, речных водах – 3 мкг/л, в организме человека – 14 мг титана. Суточное потребление с пищей – 0,85 мг. Период полувыведения – 320 суток.

С титаном ассоциируются Sc, V, Fe, Al, P, Nb, Y, Si, Zr. Широко распространенные элементы Si, Al, Fe определяют его геохимическое поведение, а сам титан влияет на геохимию Sc, Zr, Nb, Y. По строению атома титан ближе к железу, а в ионизированном состоянии – к магнию и алюминию.

Валентность титана переменная (II, III, IV), в природе преобладает IV. Типично образование гелей гидроксидов титана. Высшая

валентность IV делает его наилучшим компенсатором избытка отрицательных валентностей в породообразующих минералах, что приводит к широкому распространению его в виде примеси во многих минералах.

Титан имеет сходные черты с алюминием. Образует часто ионы Ti^{3+} , более устойчивые при высокой температуре, которые легко превращаются в $[TiO_4]^{5-}$. Более типичны ионы Ti^{4+} , $[TiO_4]^{4-}$. Различия в выделяемой этими ионами энергии невелико, поэтому переходы из одного иона в другой совершаются при незначительных изменениях геохимической обстановки. Возможно их совместное нахождение в решетках минералов. Для титана характерны комплексные ионы титаносиликатов.

Титан накапливается преимущественно с железом и магнием. Основное количество элемента связано с ильменитом, и около 20% находится в дисперсном состоянии, как изоморфная или эндокриптная примесь в силикатах. Он осаждается при избытке Ca, Fe, TR. Обилие щелочей приводит к образованию комплексных ионов TiO_4 вместе с ZrO_4 , SiO_4 .

В земной коре встречается только в кислородных соединениях. Минералы устойчивы к выветриванию и образуют значительные концентрации в россыпях.

Геохимический барьер – кислородный. Частично мигрирует в сильноокислой среде.

Для животных организмов и человека титан считается инертным металлом. Титан концентрируется в коже, селезенке, надпочечниках, легких (с возрастом содержание его увеличивается), кожной мозоли. Им богаты сливочное масло, свинина, креветки, кукурузное масло, пшеничная мука, салат-лагуик, черный перец. При остром лейкозе содержание Ti в крови снижается. Органические производные титана возбуждают центральную нервную систему, дыхание, сердечно-сосудистую систему, стимулируют ферментативную активность крови и гомеопозз.

Растворимость соединений титана в почвах ограничена и составляет около 0,03 мг/л. Накапливается в иллювиальном горизонте дерново-подзолистых почв.

Имеется информация о возможной каталитической функции титана в фиксации азота микроорганизмами, при фотоокислении азота у высших растений, при некоторых процессах фотосинтеза. Титан аккумулируется в листьях растений. Токсичен в дозе 200 мг/кг сухой массы и вызывает хлороз листьев фасоли. В морских растениях и животных титана больше, чем в наземных видах.

В промышленной токсикологии установлено общетоксическое воздействие на человека хлоридов и боридов титана. Отмечена сильная токсичность гидрида (TiH_2), который в больших количествах вызывает поражение дыхательных путей и слизистой, а TiCl_4 – ожоги. ПДК для них не установлены, а для воздуха рабочей зоны – 10 мг/м^3 .

Больше всего титана в природную и рабочую среду дают предприятия черной металлургии, по производству огнеупоров, катализаторов, а также лакокрасочной, стекольной и текстильной промышленности, ТЭЦ. Техногенная миграция его в настоящее время интенсивная.

Используется в легких сплавах, остеопротезах.

Цирконий

Твердый и самый распространенный металл из группы редких элементов, в производственных условиях токсичный. Цирконий устойчив к коррозии, но горит на воздухе. Не реагирует с кислотами (кроме HF) и щелочами.

Среднее содержание циркония в земной коре равно $1,9 \cdot 10^{-2} \%$ ($1,6 \cdot 10^{-2}$), почве – $3 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $3 \cdot 10^{-4} \%$, речных водах – $2,6 \text{ мкг/л}$, в организме человека – 1680 мг , по другим источникам – 1 мг (В. В. Иванов, 1997). Суточное потребление с пищей – $0,05\text{--}4,2 \text{ мг}$. Период полувыведения – $450\text{--}1320$ суток. ПДК циркония в воздухе рабочей зоны 6 мг/м^3 , нитрида – 4 мг/м^3 , фторцирконата – 1 мг/м^3 .

В условиях земной коры цирконий имеет валентность $+4$, $+3$, реже $+2$, химически активный элемент. В некоторых соединениях выступает как анионогенный элемент. Высокое сродство он проявляет с O_2 и F .

Для циркония характерны различные комплексные соединения, из которых наиболее устойчив MeZrF_6 , аквакомплексы $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})]^{4n-m}$. В качестве комплексообразователя может выступать ZrO^{m+} , например $\text{Me}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]$ и др. Повышенная химическая активность циркония с водой связана со стремлением его атомов присоединить дополнительные электроны. При их недостатке может происходить взаимодействие самих атомов Zr между собой и полимеризация его соединений. При этом утрачивается реакционная активность как Zr , так и его соединений.

Цирконий имеет геохимическое сходство с Si и Zn , взаимозаменяемость с Si^{4+} . По большинству физико-химических параметров цирконий близок к гафнию, отчасти к Ti , Fe , Y , Nb , La , Sc . Типичный четырехвалентный амфотерный элемент, который дает

ион Zr^{4+} в кислой среде и $[ZrO_4]^{4-}$ щелочной. Циркон накапливается в песках с монокситом и магнетитом (иногда до 50–60% шлиха). Все месторождения комплексные с Hf, Ti, Fe, Y, P, Sn, Sr.

Геохимические барьеры циркония: сорбционный, кислородный. Элемент слабо подвижный в любой обстановке. Хорошо мигрирует в кислых и щелочных водах большей частью в виде гидроксидсульфатных комплексов.

Цирконий считается биологически инертным химическим элементом. Однако И. Смит и др. (1978) отмечали угнетающее действие концентрации его на рост корней и стимулирующий эффект на рост дрожжей и метаболизм других микроорганизмов.

Для растений доступность циркония считается ограниченной из-за слабой растворимости его соединений. Поэтому морские растения удерживают его больше, чем наземные. Уровни содержания циркония в пищевых растениях колеблются от 0,005 до 2,6 мг/кг. Больше его содержится в бобовых, орехах и изюме.

В организме человека цирконий распределен по органам и тканям более или менее равномерно. Всасывание его из желудочно-кишечного тракта низкое (0,01–0,05 мг). Биологическая функция циркония не установлена. Радионуклид циркония концентрируется в скелете.

Техногеохимия циркония не изучена. В природную среду попадает вместе с отходами титанового, алюминиевого, уранового, ториевого, редкоземельного производства. При ядерных процессах может попадать радиоактивный изотоп ^{96}Zr . В глобальном круговороте антропогенное перераспределение циркония преобладает над природным.

Гафний

Пластичный, нетоксичный, редкий и рассеянный металл. Не взаимодействует с кислотами (кроме HF) и щелочами. Среднее содержание гафния в земной коре равно $5,3 \cdot 10^{-4}\%$ ($2,4 \cdot 10^{-4}$), почве – 1,8 мг/кг, золе растений – 0,01 мг/кг, речных водах – 0,004 мкг/л, в организме человека не установлено.

Гафний по своим свойствам близок к цирконию, что приводит к их совместной миграции в земной коре. Встречается совместно с Zr (близок по химизму) в силикатах (0,5–6,5%), бокситах, железо-марганцевых конкрециях, углях и нефти. Геохимический барьер – сорбционный.

По большинству свойств гафний является геохимическим и кристаллохимическим аналогом циркония, но более устойчив

в природной среде. Степень окисления +4, редко +3. Гидроксиды плохо растворимы в воде и имеют основные свойства.

Для гафния известен только один минерал – гафнон (Hf, Zr)SiO₄, содержащий до 70–75% HfO₂. Элемент является спутником циркония в его рудах и минералах и может составлять в них 8–13%. Встречается также в силикатах и других породах. Собственных месторождений не имеет. Мировые запасы гафния около 440 тыс. т. Его использование основано на способности поглощать нейтроны, образовывать сверхсплавы, защитные покрытия, на жаропрочности, механической и коррозионной устойчивости (в ядерных реакторах) и др.

В организме человека гафний накапливается в печени, костях и селезенке. Величина всасывания из желудочно-кишечного тракта низкая ($n \cdot 10^{-4}$). Может вызывать острые профессиональные отравления. ПДК металлического гафния для воздуха рабочей зоны — 0,5 мг/м³, для нитридов и карбидов – 5 мг/м³.

Распределение гафния в почвах и растениях почти не изучено. Данные по содержанию его в растениях весьма ограничены (от 0,01 до 0,4 мг/кг влажной массы), в пищевых растениях – 0,6–1,1 мкг/кг влажной массы.

Техногенез гафния не изучен. Содержание его отмечено в пылевых выбросах предприятий химической промышленности, заводов по производству бурового оборудования, строительных материалов.

4.5. Химические элементы VB-группы

В VB-группу входят распространенные, но рассеянные в природе химические элементы V, Nb, Ta. Это нечетные элементы, они образуют мало устойчивых изотопов (у ниобия –1, у ванадия и тантала – по 2). У них близкая энергия подуровней электронов 4*d* и 5*s*. Они имеют по 5 валентных электронов. По мере увеличения атомного номера электронные оболочки уплотняются.

Вниз по группе увеличивается радиус атома, у тантала он сравнивается с радиусом ниобия в результате лантаноидного сжатия. Поэтому наиболее близкие свойства у тантала и ниобия. В природе они встречаются совместно как элементы-спутники, их разделение вызывает большие трудности.

В высшей степени окисления ниобий и тантал сходны с цирконием и гафнием, а в низших – с молибденом и вольфрамом. Для них наиболее устойчивая степень окисления +5. У ванадия

степень окисления изменяется от -3 до $+5$. В его кислородных соединениях наиболее устойчивая степень окисления $+4$ (в кислой среде) и $+5$ (в нейтральной и щелочной средах). При уменьшении степени окисления элементов с увеличением основных свойств возрастает их восстановительная способность. Окислительные свойства соединений в высшей степени окисления ослабевают при переходе от V к Nb и Ta. В высшей степени окисления ванадий проявляет окислительные свойства в сильноокислых растворах.

Склонность ванадия к комплексообразованию в водных растворах повышается с ростом заряда его катионов: $\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$. Тантал и ниобий образуют сложные оксиды с Fe, Ca, Mn, Ti и редкоземельными элементами в составе щелочных изверженных пород.

В ряду элементов $\text{V} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ta}$ ослабляется химическая активность, но повышается твердость и устойчивость соединений. В этом ряду возрастает степень ионной связи. Ванадий выполняет в живых организмах биологическую функцию, ниобий и тантал изучены в живых организмах недостаточно.

Ионы Nb^{2+} и Ta^{2+} образуют кластеры, и они приобретают большую устойчивость.

Ванадий

Относится к распространенным, токсичным, жизненно необходимым мягким металлам.

Среднее содержание ванадия в земной коре составляет $160 \cdot 10^{-4}$ ($1,2 \cdot 10^{-3}$) %, почве $1-10^{-2}$, золе растений – $6,1 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах – 0,9 мкг/л, в организме человека – 10–29 мг. Суточное потребление с пищей достигает 2 мкг; с водой 8–12 мкг. Период полувыведения – 300, для костной ткани – 10 000 суток.

Строение атома сходно со строением атомов железа и титана. У него высокая способность к комплексообразованию. Низковалентные катионы ванадия не устойчивые, и их соединения проявляют амфотерные свойства. Органические соединения ванадия легко окисляются и гидролизуются.

В геохимии известны две валентности ванадия, ионы имеют вид $-\text{V}^{3+}$, $[\text{VO}_4]^{3-}$, V^{5+} , $[\text{VS}]^{3-}$. Ионы с положительным зарядом $+3$ рассеяны без образования собственных минералов и замещают Fe^{3+} , Al^{3+} . В глубинной зоне наибольшей устойчивостью обладают ионы V^{3+} , в гипергенной – V^{5+} . Многочисленные минералы образуют ионы $[\text{VO}_4]^{3-}$ в соединении с Ca, Pb, Cu.

В зоне гипергенеза при окислении ванадий переходит в подвижную форму $[\text{VO}_4]^{3-}$. Фиксация его в виде менее растворимых

соединений определяется образованием двойных комплексов $[VO_4] + [UO_4]$ или нейтрализацией ванадиевой кислоты металлами повышенной поляризации – Pb, Cu, Ni, Zn.

В гидротермальных условиях встречаются минералы V(III), V(IV) и V(V). Ванадий образует комплексные соединения с галлоидами и переносится гидротермальными растворами.

Переносится водами в виде взвесей и истинных растворов (VCl_3 , VCl_4 , $VOCl$, $VOCl_3$). Адсорбируется гидроксидами железа, алюминия и органическим веществом. Обогащенные растворы образуют ванадаты – соли ортованадиевой кислоты (H_3VO_4). Геохимические барьеры: восстановительный сероводородный, щелочной, сорбционный. Мигрирует в окислительной обстановке.

В организме человека содержится в цельной крови – 2–50 мкг/100 мл (в эритроцитах больше, чем в плазме); много в костях и зубах (дентине), жировой ткани, в легких – 0,6 мг/кг; в печени и почках – 0,03 мг/кг.

Ванадий аккумулируется в костях, зубах, жировой ткани, почках, печени, легких. В костях осаждает соли кальция и увеличивает устойчивость зубов к кариесу. Ванадий – эффективный катализатор окислительно-восстановительных биохимических реакций, являясь антагонистом Fe и Co. Стимулирует утилизацию глюкозы, повышая активность инсулина. Активирует синтез ДНК и РНК. Токсичность возрастает с увеличением валентности в 3–5 раз.

Заболевания, вызванные недостатком ванадия: снижение плодovitости, повышение смертности новорожденных, задержка роста и возникновение аномалий скелета. Наблюдается гиперхолестеринемия, задержка Na и воды вплоть до отеков (особенно на фоне недостаточности кровообращения); тяжелее протекает сахарный диабет.

Заболевания, вызванные избытком ванадия: маниакально-депрессивный психоз, повышение артериального давления; бронхиальная астма, экзема. Коррекция избытка базируется либо на введении Li, Fe и Co (антагонизм) путем восстановления ванадатов в ванадил (глутатионом или аскорбиновой кислотой до 3 г в сутки). Токсичная доза 0,25 мг, летальная 2–4 мг.

Ванадий довольно равномерно распределен по профилю почв. Содержание в торфяниках низкое и определяется окружающими породами.

Растения-концентраторы: морские водоросли (фотосинтез), азотобактерии, растительные масла, грибы, петрушка, соя, укроп, бобовые, печень, морепродукты, асцидии, черная плесень. Сти-

мулирует фиксацию азота и рост ряда азотобактерий, участвует в окислительно-восстановительном катализе, метаболизме железа, незаменим для водорослей и может заменять в биоструктурах молибден. Пятивалентный ванадий является ингибитором некоторых ферментов, токсичная его доза для растений 5–10 мг/кг. Хлороз у растений может наступить при содержании ванадия более 2 мг/кг сухой массы.

Техногенное загрязнение ванадием природной среды вызывают предприятия цветной и черной металлургии, цемента, фосфатных удобрений, сжиганий мазута, нефти и угля, бытовых отходов.

Ниобий

Токсичный, мягкий, редкий металл. Среднее содержание ниобия в земной коре $20 \cdot 10^{-4}$ ($2,1 \cdot 10^{-3}$) %, наибольшее содержание в щелочных породах ($12,2 \cdot 10^{-3}$ %), почве – 3–300 мг/кг, золе растений – $5 \cdot 10^{-5}$ %, речных водах – 0,01 мкг/л. В организме человека содержится 0,02–0,6 мг ниобия. Суточное потребление с пищей – 0,00062 мг. Период полувыведения 6–200 суток.

По соотношению ионной плотности к среднему содержанию сходен с Ta^{5+} , Sn^{4+} , W^{6+} , Mo^{6+} , U^{6+} , As^{5+} , Th^{4+} . По электромагнитным свойствам атома сходный с Rb, по энергетическим и термическим свойствам – с окружающими *d*-металлами (Ti, Mo, Cr, Zr). Наиболее устойчивое в природе – пятивалентное состояние ниобия, амфотерный элемент.

Титан поглощает ниобий, поэтому его концентрация связана с титановыми минералами. В минералах, богатых ниобием, содержится олово и вольфрам. Слабая кислота ниобия легко образует двойные и тройные комплексы с другими сложными анионами: $[SiO_4]$, $[TiO_4]$, $[ZrO_4]$, $[SnO_4]$. Известны ионы ниобия Nb^{5+} , $[NbO_3]^-$. Склонен к комплексообразованию с органическим веществом. В глобальном распределении ниобия отсутствует контрастность. Образует 72 минерала, преобладают оксиды, гидроксиды, танталониобаты, силикаты.

Ниобий ассоциирует в минералах с Ti, Ta, Fe, Mn, Zr. С танталом наблюдается непрерывный изоморфизм, что объясняется их высокими потенциалами ионизации. Они близки по ионному радиусу и имеют общую шестерную координацию с Ti и Sn. Концентрируется в щелочных породах. В качестве важнейших промышленных источников бывают гидротермально-метасоматические образования. Ниобиевое сырье – лопаритовые руды агпайтовых нефелиновых сиенитов. Практическое значение имеют пирохлор –

$\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ ($\text{Nb}_2\text{O}_5 - 40,0-71,5\%$), колумбит – $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{F}$ ($\text{Nb}_2\text{O}_5 - 40,0-76,6\%$) и лопарит – $\text{NaCe}(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6(\text{Nb}_2\text{O}_5 - 8,04-12,8\%)$.

Геохимические барьеры ниобия: кислородный, механический, сорбционный. Частично мигрирует в щелочной среде.

В организме человека всасывается слабо из-за низкой растворимости. Накапливается в крови, мышцах, скелете, печени, почках. Угнетает деятельность ферментов при содержании 830 мг/кг NbCl_5 . Токсичная доза – 2 г.

В организме животных слабо всасывается из желудочно-кишечного тракта, долго задерживается в крови, накапливается в мышцах и скелете.

Растениями ниобий захватывается слабо. Содержание его в пищевых продуктах разнообразное и низкое (около 1 мг/кг сырой массы).

Известна токсичность ниобия и его соединений в промышленности. Отмечена его концентрация в отходах горно-обогатительных производств, в строительной индустрии, в металлургической, химической и ядерной промышленности и др. Биологическое и патологическое действие на организмы слабо изучено.

ПДК воздуха рабочей зоны $\text{NbV}_2 - 4$, $\text{NbN} - 10$ мг/м³ (4-й класс опасности), для вод хозяйственного и бытового назначения $\text{NbN} - 0,01$ мг/л (2-й класс опасности).

Тантал

Редкий, мягкий, токсичный металл. Среднее содержание тантала в земной коре равно $2 \cdot 10^{-4}$ ($2,2 \cdot 10^{-4}$)%, в почве – 2 мг/кг, золе растений – 1 мг/кг сырого вещества.

Геохимически тантал наиболее схож с ниобием и может ассоциироваться с химическими элементами его окружения в таблице Периодической системы. По отношению ионной плотности к кларку (среднему содержанию) тантал схож с Sn^{4+} , As^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} . По энергетическим свойствам атома близок к Nb, Mo, отчасти к Sb, Bi. Наиболее устойчивая валентность элемента +5. Характерна склонность к комплексообразованию, устойчивы сложные комплексы с фтором и органическими аддендами. Известно 55 минералов тантала, преобладают оксиды (40) и танталониобаты (26).

Тантал образует комплексы с анионами кремния, титана, циркония, олова. Для нейтрализации танталовой кислоты используют ионы кальция, иттрия и ряда редких земель.

В земной коре тантал, как и ниобий, относится к редкому элементу. В минералах, богатых танталом, возможно повышенное

содержание урана. Элемент образует слабую амфотерную кислоту, которая нейтрализует кальций. Тантал представлен ионами Ta^{5+} , $[TaO_3]^-$.

Получают тантал главным образом как побочный продукт при извлечении олова. Важнейшим источником Ta могут быть гранитные пегматиты, щелочные породы. Геохимические барьеры тантала: сорбционный, восстановительный сероводородный. Частично мигрирует в щелочной среде.

Суточное потребление тантала с пищей – 0,001 мг. Токсичная доза 300 мг. Высокая токсичность TaF_5 , растворимого в воде. Аккумулируется в печени, костях, почках. Ведет себя, как коллоид. Характерна высокая биологическая совместимость, что используется хирургами при протезировании. Органические комплексы слабо устойчивы.

Содержание тантала в растениях изучено недостаточно. Оно может превышать 1 мкг/кг сырой массы.

Техногенез тантала не изучен.

4.6. Химические элементы VIВ-группы

В состав VIВ-группы входят переходные металлы Cr, Mo, W. В природе они встречаются в небольшом количестве, местами образуя повышенные концентрации. Благодаря полезным физическим и химическим свойствам они широко применяются не только в промышленности, но и в медицинской практике, особенно в приборах и инструментах (в хирургии, стоматологии, рентгеновских трубках). Молибден и хром выполняют определенные функции в живых организмах.

Сумма валентных электронов хрома, молибдена и вольфрама равна шести, что и определяет их положение в VIВ-группе. У хрома и молибдена последний электронный слой занимают 13 электронов, у вольфрама – 12. Как и у большинства *d*-элементов, этот слой неустойчив. Поэтому валентность этой группы элементов непостоянная, что характеризует их набором степеней окисления от +2 до +6. С увеличением порядкового номера в VIВ-группе увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления. Самым сильным окислителем является Cr^{6+} . Соседний Mo^{6+} слабее проявляет окислительные свойства. Молибденат-ион MoO_4^{2-} восстанавливается лишь до Mo_6O_{17} («молибденовая синь»), где часть атомов молибдена имеет степень окисления +5. Эта реакция используется в аналитической химии для фотометрических опреде-

лений. В природных условиях более устойчив шестивалентный вольфрам, что определяет способность его к сильной поляризации и образованию комплексного отрицательного иона (W^{6-}). Устойчивые анионные комплексы также образует W^{6+} .

В низших валентных состояниях более сильные восстановительные свойства также проявляет хром (Cr^{2+}). У ионов Mo^{2+} и W^{2+} увеличение энергии ионизации приводит к уменьшению восстановительных и металлических свойств.

Комплексные соединения химических элементов VIВ-группы чаще имеют координационное число 6 и склонность к полимеризации (конденсации) кислородных форм, которая усиливается от хрома к вольфраму.

Хром

Большинство соединений хрома имеют яркую окраску разных цветов. Соединения трехвалентного хрома химически инертны. В природе хром находится в трехвалентном (шпинель, или магнохромит $MgCrO_4$) и шестивалентном (крокоит $PbCrO_4$) состоянии. Образует оксиды основного, амфотерного и кислотного состояния.

Среднее содержание хрома в земной коре 0,01 ($9,3 \cdot 10^{-3}$)%, в организме человека – 6,6 мг. Суточное потребление с пищей 50–200 мкг при норме 90 мкг. Период полувыведения до 222 суток.

Соли двухвалентного хрома являются энергичными восстановителями. Оксид двухвалентного хрома (CrO) образует кристаллы красного или красно-коричневого цвета, нерастворимые в воде. Катион Cr^{2+} бесцветный, его безводные соли белого, а водные – синего цвета.

Гидроксид трехвалентного хрома $Cr(OH)_3$ обладает амфотерными свойствами. Легко переходит в коллоидное состояние. При растворении в кислотах и щелочах образует аква- или гидроксо-комплексы. Соединения проявляют восстановительные свойства.

Соединения шестивалентного хрома в форме оксида CrO_3 соответствуют хромовым кислотам, их соли хорошо растворимы в воде. Кислоты являются сильно токсичными растворами желтого, оранжевого и красного цветов, обладают окислительными свойствами. Чем выше концентрация оксида хрома, тем краснее раствор. Оксид хрома образует полихромные кислоты: H_3CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$, $H_2Cr_3O_{10}$, $H_2Cr_4O_{13}$.

Все исследователи отмечают участие хрома в биологических процессах. Считается, что хром стимулирует рост сельскохозяйственных растений.

В организме человека хром накапливается в костях, хрящах и гипофизе (4,8 мг), меньше в мягких тканях (1,8 мг), плазме и эритроцитах (по 0,1 мг). С возрастом его содержание снижается, но увеличивается концентрация в легких. Степень всасывания Cr^{3+} в организме в 9 раз ниже, чем Cr^{6+} . В составе ферментов регулирует синтез жиров и обмен углеводов, поддерживает нормальный уровень глюкозы в крови, регулирует деятельность сердечной мышцы, функционирование кровеносных сосудов. Оптимизирует работу инсулина, предупреждает диабет, снижает артериальное давление, участвует в обмене нуклеиновых кислот. Образует в организме коллоидные растворы. Хром выводит токсины, соли тяжелых металлов и радионуклиды из организма, снижает уровень холестерина.

Заболевания, вызванные недостатком хрома: сокращение продолжительности жизни; нарушение обмена глюкозы, липидов и белка; усугубление или провокация сахарного диабета с разнообразными метаболическими нарушениями; атеросклероз; задержка роста; помутнение роговицы. Дефицитом хрома в организме считается доза меньше 20 мкг в сутки.

Заболевания и синдромы, вызванные избытком хрома: снижение толерантности к глюкозе, ослабление метаболизма углеводов, повышение инсулина в крови, повышение холестерина и триглицеридов в сыворотке крови, увеличение атеросклеротических бляшек в аорте, периферические невропатии, нарушение деятельности нервной системы, снижение оплодотворяющей способности и числа спермиев, поражение ретикулоэндотеральной системы по всем органам; ринит; бронхит; пневмосклероз; гастрит; язва желудка и носовой перегородки; хромовые дерматозы; язвы на коже. Отмечалось воздействие хрома на структуру ДНК и канцерогенез. Токсическая доза составляет 200 мг, летальная – 3 г.

Антагонисты хрома – сахар, газированные напитки, конфеты, кальций.

Растения – концентраты хрома: кукуруза (0,23), картофель (0,13 мг/кг), свекла и морковь (0,11 мг/кг), томаты (0,04 мг/кг). Больше его в рыбных (0,55) и субпродуктах (почки и сердце 0,3 мг/кг). Гигиеническая норма в растениях – 0,2 мг/кг.

Самая высокая концентрация хрома установлена в пыли производственных предприятий цветной металлургии, металлообработки, керамики и гальваники, при сжигании бытового мусора, в сточных водах гальванического производства, в шламах отстойниках, в газовых выбросах ТЭС. В глобальном перераспределении хрома

антропогенный фактор преобладает над природным. В геологическом времени концентрация хрома снижается в породах.

Молибден

Мягкий, токсичный и жизненно необходимый металл. Среднее содержание молибдена в земной коре – $1,5 \cdot 10^{-4}$ ($1,2 \cdot 10^{-4}$)%, в организме человека содержится 9,5 мг молибдена, в крови – 1,5 мкг/100 мл. Суточное потребление с пищей – 75–300 мкг. Период полувыведения – 28–30 суток.

Молибден характеризуется активной поляризацией, пониженной твердостью соединений, образованием устойчивых соединений с серой, летучестью галоидных соединений, изменчивой валентностью и способностью к легкому образованию комплексов. Рений, как энергетически более сильный ион, чем молибден, вовлекается в его решетку и накапливается в молибдените. При недостатке свободного кислорода валентность молибдена в соединениях равна 4, преобладает валентность 6. Ионы типа $[\text{MoO}_4]^{2-}$ подвижны. Кислая реакция приводит к выпадению молибдена, щелочная – к его миграции.

С четырехвалентным ионом молибдена связано основное образование минералов молибденита. Сильнокислая среда приводит к растворению этих соединений, щелочная – к осаждению. Антагонист молибдена – медь.

По свойствам близки к молибдену W, Re, Mn. Сильный комплексообразователь, изоморфен с вольфрамом, большое сродство с серой. Легкоподвижный ион Mo^{6+} активно осаждается органикой, CaCO_3 , металлами Mn^{2+} , Cu^{2+} , гидроксидами железа, алюминия, марганца. Слабые окислительные свойства проявляет Mo^{6+} . У ионов Mo^{2+} увеличение энергии ионизации приводит к уменьшению восстановительных и металлических свойств.

У оксидов молибдена степень полимеризации высокая. В биохимических процессах он участвует в степенях окисления V и VI, создавая устойчивые оксокомплексы $[\text{MoO}(\text{оксалат})(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2]^{2-}$ или $[\text{MoO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$.

Кроме кислородных комплексов молибден образует соединения с галогенами, тиоцианатом (NCS^-) и цианидом (CN^-).

В организме человека элемент концентрируется в печени, почках, надпочечной железе. Он регулирует обмен мочевой кислоты. Входит в состав ферментов, катализирующих восстановление нитратов, фиксирующих молекулярный азот, клубеньковые бактерии. Альдегидоксидаза участвует в окислении альдегидов.

Заболевания, вызванные избытком молибдена: нарушение P–Ca обмена, деформация костей (остеопороз), подагра (образуется избыток мочевой кислоты при распаде пуринов), мышечная атония, артериальная гипотония, угнетение функции костного мозга. Метионин, цистеин, тиосульфат могут связывать молибден. Токсичная доза 5 мг.

Дефицит молибдена снижает активность фермента ксантиноксидазы в тканях, приводит к образованию ксантиновых камней в почках, развитию подагры, рака, тахикардии, импотенции.

Молибден является важнейшим микроэлементом растений, так как ферменты с его участием обеспечивают фиксацию азота в клубеньках бобовых, превращая его в аммиак или азотсодержащие продукты.

Растения – концентраторы молибдена: бобовые (350 мг/кг сухой массы). Концентрируется в корнях больше, чем в наземной массе. Естественные источники: печень, почки, фасоль, горох, листовые овощи. Избыточное содержание молибдена в пище нарушает метаболизм Ca^{2+} и PO_4^{3-} , вызывая снижение прочности костей – остеопорозы. Фосфорномолибденовый комплекс в соединении с кальцием образует нерастворимые кристаллы, которые могут инициировать отложение солей мочевой кислоты и деформацию суставов (подагру).

Критический недостаток в почвах составляет менее 1,5 мг/кг, избыток в растениях – более 4 мг/кг. Антагонист молибдена – медь.

Молибден участвует в промышленном цикле многих предприятий, поэтому его избыток может быть в сточных водах, атмосферном воздухе при сжигании твердого топлива, в промышленных и бытовых отходах. Его используют в сельском хозяйстве в качестве микроудобрения, особенно под бобовые культуры.

Вольфрам

Тугоплавкий токсичный металл. Устойчивый к кислороду, кислотам и щелочам. Среднее содержание вольфрама в земной коре $1,0 \cdot 10^{-4}$ ($1,4 \cdot 10^{-4}$)%, в костной ткани $0,25 \cdot 10^{-7}$ %, в крови – 0,001 мг/л. Суточное потребление с пищей – 0,015 мг. Период полувыведения до 4 суток, из костей – до 1100 суток. ПДК вольфрама для водоемов 0,05 мг/л.

В природных условиях более устойчив шестивалентный вольфрам, чем четырехвалентный, что определяет способность к сильной поляризации и образованию комплексного отрицательного иона. Вольфрам образует летучие соединения, что позволяет ему

ассоциироваться с легкоподвижными литием, висмутом, мышьяком. Формируются оксиды, гидраты, соли с Fe, Mn, Pb, Ca, Cu. Минеральных видов очень мало. Практическое значение имеют вольфрамит, шеелит, повелит.

Шестивалентный вольфрам образует устойчивые анионные комплексы WO_4^{2-} – ванадаты, среди которых наиболее растворимы соединения с щелочноземельными элементами (Mg, Ca, Sr, Ba).

У W^{2+} увеличивается энергия ионизации, что приводит к уменьшению восстановительных и металлических свойств.

Вольфрам более растворим со щелочноземельными элементами (Ca, Mg, Ba, Sr). Устойчивые анионные комплексы образует W^{6+} .

Повышенные концентрации отмечаются в континентальных отложениях – каменных углях, рапе соляных озер, морских, терригенных, иногда карбонатных отложениях, обогащенных Fe, Mn, С.

Биологическая функция в организме изучена недостаточно. Накапливается в костях и почках, выводится с мочой. В желудочно-кишечном тракте легко адсорбируется анионная форма и не абсорбируется катионная и металлическая формы вольфрама. В норме положительно влияет на активность ферментов. Высокие дозы блокируют активность Мо, снижают активность ферментов дыхания и роста.

В растениях токсичен при превышении нормы в 18 раз. Наиболее высокое содержание вольфрама установлено у сосны сибирской. Разработан показатель превышения концентрации вольфрама в кормовых растениях (мг/кг сухого вещества): экологическое бедствие – более 50, чрезвычайная ситуация – 10–50, удовлетворительное состояние – 1,5–2.

Используется в сплавах, нитях накаливания, для изготовления режущего инструмента, на металлообрабатывающих предприятиях вольфрам может накапливаться в отходах и пыли возле рабочего места.

4.7. Химические элементы VIII-группы

В VIII-группу входят распространенный в природе марганец, отсутствующий в природе радиоактивный технеций и рассеянный, редкий рений. Для марганца характерны степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Для рения и технеция известны степени окисления +4, +7. Как и соединения других *d*-элементов, соединения этой группы элементов низших валентностей проявляют восстановительные свойства. В высших степенях окисления химические элементы

Mn, Tc и Re находятся в анионной форме, проявляя окислительные и кислотные свойства: MnO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- .

В промежуточной степени окисления (IV) амфотерность проявляется у марганца. С увеличением порядкового номера происходит уменьшение устойчивости элементов, что приводит к ослаблению дифференциации кислотно-основных признаков в промежуточных степенях окисления. Отсюда у марганца отчетливо прослеживается закономерность изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств. Реакционная способность химических элементов уменьшается от марганца к рению.

Марганец

Твердый, хрупкий серебристый металл. Среднее содержание марганца в земной коре составляет $9,5 \cdot 10^{-2}\%$, в почве – $8,5 \cdot 10^{-2}$, в речных водах – 7 мкг/л, в организме человека – 12 мг. Суточное потребление с пищей – 3–5 мг. Период полувыведения – 22 суток.

Марганец входит в группу железа, легко меняет валентность.

В медицинской практике используются соединения марганца (II) и марганца (VII). В щелочной среде Mn^{2+} окисляется до MnO_4^{2-} , а в кислой – до MnO_4^- . В биологических процессах он не меняет степени окисления.

Оксид марганца (IV) MnO_2 в природе устойчив и встречается в четырех модификациях, которые имеют амфотерный характер и обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

Соединения марганца (VI) неустойчивы. В растворах могут превращаться в соединения двух-, четырех- и семивалентного марганца.

Производные марганца (VII) представлены оксидом высшей валентности Mn_2O_7 и его гидратной формой – кислотой HMnO_4 . Соли этой кислоты (перманганаты) обуславливают фиолетовую окраску растворов. Они сильные окислители, поэтому используются для дезинфекции. Вследствие высокой окислительной способности кислородные соединения марганца в высших степенях окисления в организме не существуют. Они являются ядами и нейтрализуются 3%-м водным раствором перекиси водорода, подкисленным уксусной кислотой.

Геохимически марганец тесно связан с железом. Химически весьма активен, является регулятором природных окислительно-восстановительных реакций. Характеризуется более высокой по сравнению с железом подвижностью ионов в водных растворах. Металл повышенной ковалентности и токсичности, поэтому

избыточные его дозы в продуктах питания приносят больше вреда, чем пользы. Антагонисты марганца – железо, углеводы.

Перманганат калия широко применяется в медицине как противомикробное и прижигающее средство, при титровании и как индикатор загрязнения воды органическим веществом.

В организме человека марганец образует металлокомплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, АТФ, АДФ, некоторыми аминокислотами. Среди них известны и хорошо изучены аргиназа, холинэстераза, фосфоглюкомутаза, пируваткарбоксилаза и др. Ионы Mn^{2+} и Mg^{2+} активизируют ферменты нуклеазы, которые катализируют гидролиз нуклеиновых кислот ДНК и РНК.

Марганец может входить в состав неорганических соединений организма, например марганец магний пиррофосфат $MnMgP_2O_7$. Кристаллы этой соли отлагаются на внутренней поверхности мембраны везикул. Близкие значения атомных радиусов марганца (128 пм) и железа (126 пм) позволяют марганцу замещать железо в порфириновом комплексе эритроцитов. Он может замещать цинк (атомный радиус 127 пм) в цинкозависимых ферментах, изменяя их каталитические свойства. Ряд элементов абсорбируется марганцевыми оксидами: P, K, Na, Mg, Ca, Fe, Al, C, Ba, Ni, Co, Cu, Li.

Аккумулируется марганец в печени, поджелудочной железе, гипофизе, почках. Стимулирует синтез холестерина и жирных кислот. Усиливает накопление фосфора в костях. Марганец необходим для образования тироксина, усвоения пищи, для работы центральной нервной системы, улучшения мышечных рефлексов и памяти. Всасывается марганца из продуктов питания около 3%, среднее содержание его в поверхностных водах также низкое – 8 мкг/л. В подземных водах его содержание может достигать 2000 мг/л.

Заболевания, вызванные недостатком марганца: атаксия, поражение ЦНС и расстройство координации движений, анемия, ухудшение усвоения глюкозы. Дефицит в организме выявляется при поступлении его в организм менее 1 мг в сутки.

Заболевания, вызванные его избытком, – рахит, боли в мышцах, неврологические синдромы, присущие болезни Паркинсона. Замедляется всасывание Mn при избытке Ca и P. Токсичная доза – 1 г/кг массы, 40 мг в сутки.

Растения – концентраторы марганца – чай, черника, овощи, картофель, помидоры, тростник, камыш, овес, бобовые, орехи, береза, дуб, багульник, вахта, лапчатка, эвкалипт. Экологическое бедствие наступает при концентрации его в кормах более 50 мг/кг, удовлетворительные условия при содержании 1,5–2,0 мг/кг мар-

ганца. При недостатке марганца снижается фотосинтез в растениях, так как он способствует утилизации углекислого газа растениями, участвует в восстановлении нитратов, ассимиляции азота растениями и в других биохимических процессах. Среднее его содержание в почвах оценивается в 850 мг/кг, по зарубежным данным – 1000 мг/кг при колебаниях от 10 до 5000 мг/кг.

По мнению Д. Браун, избыток марганца приводит к заболеванию животных губчатым энцефалитом («коровье бешенство»), так как этот элемент повреждает белки прионы и они не выполняют стабилизирующую функцию в организме.

В почву с нейтральной и щелочной реакцией марганец вносится как микроудобрение, так как в этих условиях он с трудом переходит в почвенный раствор, доступный корневой системе растений. В техногенных условиях марганец находится на допустимом уровне, за исключением воздуха, вод и отходов марганцевых горно-обогатительных фабрик.

Требуется специальное исследование токсичности радионуклидов марганца, которые присутствуют в биосредах.

Технеций

Радиоактивный, сильно токсичный металл. За геологическую историю Земли элемент распался, поэтому его называют «вымершим динозавром». Образуется искусственным путем при распаде ядерного топлива, при облучении молибдена, рутения и ниобия, в природных условиях – при распаде атомов урана. При полном распаде 1 г урана-235 образуется 27 мг ^{99}Tc .

Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 56 с массовым числом 85–118 с периодом полураспада от долей миллисекунды до миллионов лет. Распространены ^{99}Tc (период полураспада $2,13 \cdot 10^5$ лет), ^{98}Tc (период полураспада $4,2 \cdot 10^6$ лет) ^{97}Tc (период полураспада $2,6 \cdot 10^6$ лет), ^{96}Tc (период полураспада 4,2 суток). Тяжелые изотопы претерпевают β -распад, почти все изотопы при распаде дают γ -излучение.

Химически сходный с марганцем и рением, весьма стойкий. Образует оксиды (TcO_2 , TcO_3 , Tc_2O_7), галогениды, сульфиды, различные карбонильные, комплексные металлоорганические соединения и соли технециевой кислоты (MTcO_4 – пертехнетаты). Получены многоатомные кластеры технеция. Может проявлять степень окисления от -1 до $+7$.

Среднее содержание в земной коре – отсутствует (возможно, $1 \cdot 10^{-7}$ %). В норме в биологических объектах не обнаруживается.

Производство и использование технеция требует особой защиты. Уникальна его способность давать самые эффективные ингибиторы коррозии железа, однако они дорогие и радиоактивны. Активны технециевые катализаторы. В качестве источника излучения используется в медицине для диагностики заболеваний ($^{99m}\text{TcO}_4^{2-}$). Этот оксид испускает γ -квант и переходит в ^{99}Tc . Выделяемая энергия излучения 0,14 МэВ близка к энергии рентгеновского излучения.

В эксперименте после введения в организм крысы технеций полностью всасывается и почти полностью выводится с мочой и калом в течение суток. Накапливается в щитовидной железе, желудочно-кишечном тракте и печени.

Технеций-90 (период полувыведения 215 лет) установлен в выбросах всех АЭС. Информация о его поражающем действии отсутствует. Может тысячекратно накапливаться в морских червях, ракообразных и водорослях.

Рений

Редкий, рассеянный токсичный металл. Устойчив к окислению. Среднее содержание рения в земной коре $- 4 \cdot 10^{-8}$ ($8 \cdot 10^{-8}$) %.

По атомному строению рений наиболее сходен со своими соседями (Tc, W, Mo, Mn) по Периодической системе. В атомарном состоянии проявляет сродство к кислороду, водороду, сере, фтору, хлору. В кислородосодержащих системах и щелочной среде легко растворяется в форме Re_2O_7 .

Рений является химически неустойчивым амфотерным катионом. Многие соединения рения легко растворимы в воде и образуют газовую фазу (оксиды, галогениды, карбонилы и др.). Наиболее устойчивы в природе халькогениды рения, а двусернистый рений по физическим свойствам аналогичен MoS_2 , WS_2 .

Валентность рения в геохимии 4 (в сернистых соединениях), частично 7 (в кислородных соединениях). Величина четырехвалентных ионов сближает рений с молибденом, титаном, вольфрамом и осмием. Самостоятельных минералов не образует. Соединения характеризуются большой летучестью.

Многие соединения рения растворимы в воде, мигрируют и образуют газовую фазу. Устойчивы халькогениды рения. Основные и средние породы содержат 0,3–10 мг/т Re, гранитоиды – 0,2–6, осадочные – 0,2–5 мг/т. Извлекается как побочный продукт очистки газов при выплавке молибдена. Геохимический барьер – сорбиционный.

Период полувыведения 22 суток. В организме человека и животных накапливается в щитовидной железе. Растения-концентраты – лебедовые. Биологическая роль не установлена. Содержание элемента в почвах, водах и биосредах незначительное, не оказывает отрицательного влияния на живые организмы. Большинство исследователей приводят среднее содержание рения в растениях 0,001 г/т сухой массы. Он концентрируется в зеленых частях растений иногда в большем количестве, чем содержится в почве. Это, видимо, связано с высокой растворимостью его соединений. Рений может замещать молибден в биологических процессах и вызывать нежелательные эффекты.

Токсикологические особенности рения мало изучены. К сильно токсичным его соединениям относятся фториды рения, которые в очень малых дозах вызывают флюороз. ПДК воздуха рабочей зоны для рения равно 4 мг/м³.

Техногенное распространение рения весьма широкое, но слабо изученное. Он накапливается в водах горных выработок по добыче меди, цинка, свинца, молибдена, а при переработке – в воздухе рабочей зоны. Летучесть кислородных соединений рения является определяющим фактором, способствующим отделению его от других металлов.

ПДК рения в воздухе рабочей зоны составляет 4 мг/м³.

4.8. Химические элементы VIIIБ-группы

К химическим элементам VIIIБ-группы относятся металлы семейства железа (Fe, Co, Ni) и платины (Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

У химических элементов группы железа близкие размеры величины орбитальных радиусов: Fe – 123 пм, Co – 118 пм, Ni – 114 пм. Это объясняется тем, что *ns*-электроны частично экранируются (*n-1*) *d*-электронами. При этом увеличение заряда ядра на единицу не вызывает соответствующего роста экранирования.

Рост электроотрицательности в ряду Fe (1,83) → Co (1,88) → Ni (1,91) показывает, что от железа к никелю должно происходить уменьшение основных и восстановительных свойств.

Химические элементы семейства железа проявляют в соединениях степень окисления +2, +3. Соединения элементов со степенью окисления +2 малоустойчивы и активно мигрируют в воде, а со степенью окисления +3 устойчивые и осаждаются. Восстановительные свойства уменьшаются в ряду Fe²⁺ → Co²⁺ → Ni²⁺. У солей Ni²⁺ восстановительные свойства практически отсутствуют.

Железо

Среднее содержание железа в земной коре – 4,1 (5,33) %, речных водах – 67 мкг/л (норма не более 300 мкг/л), в организме человека – 3,5–4,2 г, в составе гемоглобина 80 % и миоглобина 10 %. Суточное потребление с пищей 9–20 мг. Период полувыведения из организма 700 суток. Железо относится к широко распространенному, химически и биологически активному, токсичному, главному металлу в жизни и быту человека.

Железо дает многочисленные соединения и комплексы, взаимодействуя с H, F, Cl, O₂, H₂O, S, CO₂ и другими окислителями. Оно проявляет амфотерно-основные свойства. Железо Fe²⁺ может замещать Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ и является катионом-основанием, а Fe³⁺ обладает более кислотными свойствами, взаимозамещается с Al³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Mn⁴⁺ с образованием катионных и анионных форм соединений.

Главные пороодообразующие железосодержащие минералы – пироксены, амфиболы, гранаты, оливин, слюды. Железо в почве не нормируется, хотя избыток и недостаток его отрицательно сказывается на развитии растений. Количество железа в почве изменяется от 0,5 до 5 %.

Радиусы ионов железа обеих степеней окисления (+2, +3) занимают среднее положение среди других радиусов катионов. С этим, очевидно, связано его среднее по величине электростатическое поле, определяющее возможности широких замещений или вхождений. В группу геохимического семейства железа входят Ti, V, Mn, Cr, Ni, Co.

Железо является основным химическим элементом Земли. В глубь Земли его содержание увеличивается в отдельных геосферах. В этом направлении к кислородным соединениям присоединяются сульфидные.

Мигрирует в форме бикарбонатов, сульфатов и гуминовых соединений. Fe(OH)₃ является конечным продуктом природных соединений Fe, попадающих в зону окисления. В осадочных породах железо накапливается в осадках болот и морей, при подводном извержении диабазов.

Геохимические барьеры железа: кислородный, восстановительный сероводородный, термодинамический. Элемент подвижный и слабо подвижный в восстановительно-глеевой обстановке.

С физиологической точки зрения наиболее важными являются железосодержащие белки: гемоглобин, миоглобин, цитохромы, пероксидазы, каталаза. Гемоглобин обеспечивает внешнее дыха-

ние, являясь переносчиком кислорода от легких к тканям, другие – обеспечивают клеточное дыхание. Избыток железа переносится с кровью белком – трансферрином и накапливается в виде белка ферритина в различных тканях и органах, особенно в печени, селезенке и костном мозге. Каждая субъединица ферритина вмещает до 4500 атомов железа.

Металлокомплексные свойства гемосодержащих белков проявляются при действии токсических цианидов и угарного газа. При вдыхании СО образуется металлокомплексное соединение карбонилгемоглобин HbCO , и поступление кислорода к органам уменьшается. Появляются признаки гипоксии – кислородной недостаточности. Страдают также нервные ткани. Детоксикация проводится усиленной кислородной вентиляцией легких. Аналогичный механизм действия цианидов, их токсичность выше, чем угарного газа.

Каталаза разрушает перекись водорода, предотвращая избыточное накопление перекиси и разрушение клетки.

Железо необходимо для синтеза гормонов щитовидной железы, образования гемоглобина, миоглобина (красного пигмента в мышцах), некоторых ферментов (ферритин), для метаболизма витаминной группы В, а также для обезвреживания чужеродных веществ, продуцирования иммунных защитных клеток, транспорта электронов, кислорода, окислительно-восстановительных реакций и активации перекисного окисления (предварительно подготовленного ионами меди). Последняя функция важна для детоксикации многих ксенобиотиков и деструкции микроорганизмов и раковых клеток.

Источники железа: печень, язык, шоколад, сухофрукты, бобовые, кизил, айва, земляника, персики, груши, яблоки, овес, рожь, брюква, шпинат, маслины, поваренная соль, творог, мидии, устрицы. Всасывается из пищи преимущественно неорганическое железо (3–10%) от попавшего в желудочно-кишечный тракт (всего 1–20 мг/сутки). Всасывание железа блокируется Mn , соевым белком, отрубями пшеницы, фитином, фосфатами, танином (чай), полифенолами, кофе; улучшается – аскорбиновой кислотой, животными белками, цистином, лизином, гистидином, соляной кислотой.

Антагонисты железа – кофе, чай; синергисты – витамин С, элементы Cu , Co , Mn , аминокислоты (цистеин, метионин), алкоголь.

Заболевания, вызванные недостатком железа: анемия, невращения, астения, тахикардия, кардиалгия, синдром Пламмера – Винсона. Дефицит железа складывается в организме при поступлении

в организм менее 1 мг в сутки. Витамин С, углеводы улучшают всасывание его из пищевых продуктов, подавляют поступление в организм – чай, кофе, пищевые волокна, отруби.

Заболевания, вызванные избытком железа: накопление в артериях липопротеинов с низкой плотностью, т. е. «вредной» разновидности холестерина, образование бляшек и отложение их на стенках сосудов; диффузный гемохроматоз с развитием бронзовой окраски кожи, сахарного диабета, цирроза печени с портальной гипертензией. Токсичная доза железа – 200 мг, летальная – 7–35 г.

В качестве лекарственных препаратов используются хлорид и сульфат железа. Более эффективны бионеорганические комплексы железа с сахарами, никотинамидом и другими органическими веществами. Они хорошо всасываются в кровь.

Содержание железа в растениях низкое (1% в золе растений). Однако это важнейший металл, участвующий в преобразовании энергии, необходимый для синтеза и других жизненных процессов. Количество железа в морских организмах на порядок больше, чем в наземных растениях. В кормовых растениях содержание его изменяется от 10 до 1000 мг/кг. Потребность домашних животных удовлетворяется при содержании его в растениях от 50 до 100 мг/кг сухой массы. Железо концентрируется в салате, бобовых, какао, халве, свекле, кураге, гречке, мясе животных, печени.

На производстве при сильном загрязнении воздуха железо и большинство его соединений оказывают общетоксическое действие. ПДК железа и его растворимых соединений в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³. Хронические заболевания вызывает концентрация 150–250 мг/м³. Ряд подземных питьевых вод содержат высокую концентрацию железа, которое откладывается частично на водопроводных трубах. При отсутствии иных источников железистую воду необходимо отстаивать несколько суток для осаждения окисленного железа в виде серо-ржавых хлопьев. Диагностический признак повышенного содержания железа в воде – помутнение воды в течение первых часов.

Кобальт

Кобальт является одним из важнейших биогенных элементов. Твердый металл с ферромагнитными свойствами, устойчив к кислороду. Медленно взаимодействует с разбавленными кислотами. Среднее содержание кобальта в земной коре – $2,0 \cdot 10^{-5}$ ($2,3 \cdot 10^{-3}$), в почве – $1 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $1,5 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах – 0,2 мкг/л.

В организме человека содержится 1,5 мг кобальта, из них 50–100 мкг в витамине В₁₂. Суточное потребление с пищей – 0,3 мкг. Период полувыведения – 10 суток, по другим источникам – 30–40 лет.

Элемент имеет переменную валентность – в основном +2, отчасти +3, но оба состояния энергетически близки и мало отличаются по кислотно-основным свойствам. Соединения кобальта слабо растворимы, за исключением хлоридов и сульфатов.

Характерна связь кобальта в минералах с Fe, Ni, Ca, As, Ru, Rh, Pd. Его материнским источником считаются основные и ультраосновные породы. В гипергенных условиях избирательно абсорбируется гелями и геохимически связан с рудами никеля, марганца и железа. Накапливается вместе с Cu в терригенных лагунно-дельтовых отложениях. Крупномасштабные процессы концентрации происходят на дне Мирового океана в кобальтоносных корках и железо-марганцевых конкрециях.

Кобальт накапливается преимущественно в почках, печени, эндокринных железах, лимфатической системе, в крови – 0,07–0,6 мкмоль/л (40–350 мкг/л). Основное поступление из говяжьей печени и почек (по 0,2 мкг/г сухого вещества), рыбы речной, фасоли, гороха, свеклы, салата, петрушки, малины, черной смородины, зеленых листьев овощей.

Витамин В₁₂ играет важную роль в развитии и формировании эритроцитов. Его дефицит (менее 3 мкг в сутки) приводит к тяжелому заболеванию – злокачественной анемии (малокровию). Растения и животные не могут синтезировать витамин В₁₂. Его вырабатывают некоторые виды бактерий. Они встречаются в желудочно-кишечном тракте человека и вырабатывают достаточно витамина. Злокачественная анемия связана с недостаточным всасыванием этого витамина. Прием таблеток с витамином В₁₂ не эффективен. Необходимы инъекции витамина в дозе 100–200 мкг.

Заболевания, вызванные недостатком кобальта: дегенерация центральной и периферической нервной системы, дистрофия костей, усиление аллергии замедленного типа; пернициозная анемия (Аддисон-Бирмера); нарушение обмена веществ, заболевание эндокринной системы и кровообращения. Общее число патологий при недостатке – 8. Дефицит в организме отмечается при поступлении менее 10 мкг кобальта в сутки.

Заболевания, вызванные избытком: гипотиреоз, гиперкератоз кожи, хронический бронхит, интерстициальный фиброз легких; гиперлипидемия, гипотония, кардиопатия (использование до 1,5 мг/л

хлористого кобальта для улучшения органолептических свойств пива приводит к остановке сердца – при продолжающейся электрической деятельности проводящей системы сердца), полицитемия (увеличение эритроцитов), застойная сердечная недостаточность. Общее число патологий при избытке – 12. Токсичная доза 500 мг.

Количество кобальта в почвах имеет важное биологическое значение и нормируется. Среднее общее содержание 10 мг/кг; ПДК подвижной его формы в почве 5 мг/кг. Он сорбируется оксидами железа и марганца, глинистыми минералами. Недостаток кобальта фиксируется в почвах со щелочной и нейтральной реакцией.

Кобальт в растениях определяет фиксацию азота, влияет на их рост. Избыток его вызывает омертвление листьев, уродливость и бесплодность. Элемент концентрируется в бобовых растениях; печени, почках и сердце животных. Им относительно богата рыба, мясо птиц.

Техногенные концентрации кобальта вызывают острые профессиональные заболевания. Его содержание в воздухе рабочей зоны около $0,5 \text{ мг/м}^3$. Он вызывает тошноту, аллергические заболевания, поражает печень, почки.

Загрязняют природную среду кобальтом предприятия цветной металлургии при обогащении никелевых, медных и марганцевых руд, чугунолитейное производство, ТЭЦ, заводы стройматериалов. В сельском хозяйстве используют микроудобрения при дефиците его в почвах.

Никель

Пластичный и токсичный металл, устойчив к коррозии, не реагирует со щелочами и растворяется в кислотах. Среднее содержание никеля в земной коре – $80 \cdot 10^{-4}$ ($7 \cdot 10^{-3}$)%, в почве – $4 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $5 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах – 0,3 мкг/л, в организме человека – 12 мг. Суточное потребление его с пищей – 60–600 мкг. Период полувыведения никеля – 350 суток.

Устойчивость конфигурации и высокая поляризация никеля определяют его геохимические свойства. Энергетически двухвалентные элементы, такие как никель, кобальт, магний и железо, близки между собой и взаимно замещаются. Он практически полностью захватывается протовыделениями железа, поэтому накапливается в глубинах земной коры. В земном ядре его примерно в 500 раз больше, чем в кремниевой оболочке земной коры. Никель характеризуется большим сродством к Fe, Co, Cr, Cu, Pd, S.

Никель имеет переменную валентность +2 (основание) и +3 (амфотерный катион). По устойчивости комплексов с органическими лигандами никель среди *d*-металлов занимает одно из первых мест, что благоприятно для его биологической активности, но скорость лигандного обмена низкая, что уменьшает биофильность. Наиболее растворимыми и токсичными являются хлориды и сульфаты никеля.

Элемент накапливается в виде гидросиликатов коллоидального типа, нередко связанных с высоким содержанием магния, окислением и щелочной реакцией. Мигрирует в кислых водах окислительной и восстановительно-глеевой обстановок.

В организме никель распределяется: в крови – 80 мкг/л (плазма и эритроциты – поровну); в печени и селезенке – по 20 мкг; в костном мозге – 30 мкг. Токсичная доза его – 50 мг.

Никель индуцирует синтез фосфатидилсерина (стабилизация мембран), эритроцитов (синергизм с Co), тестостерона, гликогена; стимуляторов активности макрофагов. Он активизирует ферменты: аргиназы, карбоксилазы, ацетил-CoA-синтетазы, метилдегидрогеназы, альфа-амилазы, трипсин, уреазы. Ингибирует кислую фосфатазу, участвует в регуляции работы катехоламинов, стабилизирует структуру РНК и ДНК, рибосом. В растительных продуктах его больше, чем в продуктах животного происхождения.

Заболевания, вызванные недостатком никеля: гиперхолестеринемия, снижение резервных запасов гликогена, анемия, атрофия семенников, задержка развития.

Заболевания, вызванные избытком никеля: кератит, кератоконъюнктивит, лейкома (бельмо) роговицы, альвеолиты и бронхиолиты, коронарораспизм, дуоденит, снижение иммунитета, повышение риска заболевания раком легких и почек, увеличение щитовидной железы, нарушение подвижности сперматозоидов. Установлена токсичность никеля к генам. На серпентинитах выделяют биогеохимические провинции, обогащенные никелем. Токсичная доза его – 50 мг. За счет никеля отмечено 15 патологий, часть из которых требует научной проверки. С возрастом содержание никеля повышается в печени, костном мозге, селезенке, крови, но снижается в почках и сердце. Рекомендуемый уровень содержания в моче 1 мкг/л.

Верхний критический уровень содержания никеля в почвенных растворах – 0,3–0,5 мг/л, среднее общее содержание – 20 мг/кг почвы. Двухвалентный никель относительно устойчив в воде и может мигрировать. Его осаждение происходит с оксидами железа и марганца, органикой и глинистыми минералами.

Доступность никеля почв для растений уменьшается в условиях нейтральной и щелочной реакции. Он содержится в уреазе и необходим для получения азота из мочевины. Его избыток приводит к недостатку железа и вызывает хлороз. При небольшом содержании никель положительно влияет на рост бобовых. Содержание никеля у наземных животных ниже, чем у морских. Повышенное его содержание отмечено в некоторых продуктах питания: нуте, чечевице, овсе, субпродуктах, высокое содержание также у табака (до 3 мкг на одну сигарету).

Профессиональные интоксикации приводят к литейной лихорадке, слабости, отеку легких, гепатиту, дерматиту, раку слизистой носа и легких.

Техногенное загрязнение никелем природной среды весьма существенно, так как он содержится в отходах многих производств: рудников, особенно никелевых, предприятий металлообработки, сточных водах, в фосфатных рудах и удобрениях из них. Атмосферу загрязняют угольные и мазутные ТЭС, нефте-, битумо- и сланцеперерабатывающие предприятия, твердые бытовые отходы.

Антропогенное и природное количественное распределение никеля в биосфере близко между собой.

Семейство платины

В подгруппу платины входят шесть переходных металлов: рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt). По числу электронов на $4d3s$ -орбиталях (Ru, Rh, Pd) и $5d6s$ -орбиталях (Os, Ir, Pt) и по аналогии физико-химических свойств эти элементы делятся на три подгруппы: Ru – Os, Rh – Ir, Pd – Pt. Атомный радиус у всех шести элементов изменяется незначительно от 134 пм (Ru) до 139 пм (Pt), что обуславливает близость их свойств.

По значениям электроотрицательности все элементы группы ближе к неметаллам, и соединения их проявляют амфотерность, образуя катионные и анионные комплексы с координационными числами 4 и 6.

В обычных условиях платиновые металлы не взаимодействуют с сильными окислителями (фтор, хлор, кислород). Низкая реакционная способность их определяется большой энергией связи в кристаллической решетке.

Некоторые элементы семейства платины используются при изготовлении медицинского инструментария и в приборах.

Рутений

Блестящий, серебристый, редкий и наименее изученный металл из группы платиноидов. Среднее содержание рутения в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-7}$ ($4 \cdot 10^{-7}$)%, в золе растений – $n \cdot 10^{-9}$ %.

По строению атомного ядра рутений сходен с родием и палладием, по электронной структуре и термическим свойствам – с иридием и осмием. Он имеет высокие значения энергетических параметров ионов, переменную валентность (в геохимии +4, +5, реже +2, +3), низкие величины атомного объема, размеров ионов и химической активности. Для рутения наиболее характерно взаимодействие с кислородом и фтором.

Соли рутения легко переходят из одного состояния в другое. В конечном виде дают устойчивые минералы в виде самородных сплавов и немногих соединений с серой, мышьяком и сурьмой. Эти соединения построены по принципу атомных металлических решеток. Основная часть элемента находится в самородном состоянии с платиной и осмистым иридием, частично в рассеянном состоянии. Он рассеян в железном расплаве, приурочен к ультраосновным и основным породам литосферы. В поверхностных условиях элемент устойчив и в процессе осаждения рассеивается, частично выносится в океан. Наиболее устойчивы соединения четырехвалентного рутения. Получают рутений из отходов при очистке никеля.

Геохимический барьер – механический. Перемещается механическим путем, возможно, с органическими соединениями.

В плазме крови человека содержится 2% рутения, в щитовидной железе – 1,45, легких – 1,25, почках – 1,21%, в других органах распределяется равномерно. Оксид RuO_4 высокотоксичный и равномерно распределяется по организму.

В растениях его больше содержится в корнях, чем в наземной массе (5 мг/т при варьировании 0,5–200 мг/т).

Используется для придания твердости Pt, Pd и в качестве катализатора. Рутениевый комплекс $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cl}$ применяют для анатомических и гистологических исследований. Его раствор (1 : 5000) окрашивает пектин в розово-красные тона.

Выделяющиеся в больших количествах при ядерных реакциях радионуклиды ^{103}Ru и ^{106}Ru могут накапливаться в почвах. Последний относительно доступен растениям и накапливается в корнях, не включаясь в пищевую цепь.

В техногенезе рутений не изучен. ПДК оксида рутения в воздухе производственной зоны установлен в количестве 1 мг/м³. Некоторая информация имеется по его радионуклидам. Глобальные выпадения высокие, однако быстро снижается активность. В аварийных случаях на АЭС горячие радиоактивные частицы рутения при попадании на высоту 30–35 км могут находиться в течение 10 лет. При попадании в организм разрушает кроветворную ткань костного мозга и лимфатических тканей.

Родий

Благородный, твердый, редкий нетоксичный металл.

Среднее содержание родия в земной коре равно $2 \cdot 10^{-8}$ ($5 \cdot 10^{-7}$) %, золе растений – $n \cdot 10^{-9}$ %.

По строению атомного ядра родий сходен с рутением и палладием, по электронной структуре – с платиной. По структуре, размерам и энергетическим параметрам он ближе к иридию, железу и кобальту. Имеет повышенное сходство с хлором, фтором, водородом и углеродом (карбонильные комплексы). В геохимии известны трехвалентный родий и менее устойчивые одно- и четырехвалентные соединения.

По электронейтральному самородному состоянию уступает всем благородным металлам, по кислотно-основным свойствам – амфотерен.

Соли родия мало устойчивы, легко переходят из одного состояния в другое. В конечном виде дают устойчивые минералы в виде самородных сплавов и немногих соединений с серой, мышьяком и сурьмой. Эти соединения построены по принципу атомных металлических решеток. Основная часть элемента находится в самородном состоянии с платиной и осмистым иридием, частично в рассеянном состоянии. В поверхностных условиях элемент устойчив и в процессе осаждения рассеивается, частично выносится в океан. Основными источниками родия являются некоторые медные и никелевые руды (до 0,1 % Rh).

Геохимический барьер механический. Характерно самородное состояние. Миграция механическая.

Родий и его соединения относительно нетоксичны. Данные о распределении родия в почвах, растениях, организме животных и человека не приводятся.

По данным исследователей, ПДК родия в воздухе рабочей зоны составляют 0,1 мг/м³, для растворимых его соединений в пересчете на родий – 0,001 мг/м³. Техногенез элемента не изучен.

Палладий

Благородный, твердый токсичный металл. Среднее содержание палладия в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-8}$ ($9 \cdot 10^{-7}$)%, почве 0,5–30 мг/т, золе – $n \cdot 10^{-9}$ % (2–285 мг/т), водах – 0,02–0,06 мг/л.

По структуре, размерам и энергетической характеристике палладий сходен с платиной, медью, никелем, серебром, золотом. Преимущественная валентность в геохимических процессах +2, реже +4. Самородное состояние слабо устойчиво, химическая активность высокая.

Палладий проявляет склонность к образованию соединений с направленными ковалентными связями с органическими лигандами, а также с высокоэлектроотрицательными Se, Te, As, Sb, Bi.

Соли палладия мало устойчивы, легко переходят из одного состояния в другое. В конечном виде дают устойчивые минералы в виде самородных сплавов и немногих соединений с серой, мышьяком и сурьмой. Они построены по принципу атомных металлических решеток. Основная часть элемента находится в самородном состоянии с платиной и осмистым иридием, частично в рассеянном состоянии. В поверхностных условиях элемент устойчив, в процессе осаждения рассеивается, частично выносится в океан. Наиболее устойчивы соединения двухвалентного палладия.

Геохимический барьер палладия механический. Мигрирует механическим путем. Извлекается как побочный продукт при очистке меди и цинка.

Палладий обнаружен в легких человека ($0,05 \cdot 10^{-6}$ мкг), в крови – менее 0,007–0,04 мкг/л.

Используется главным образом как катализатор, для изготовления хирургических инструментов и в ортопедической стоматологии в сплаве с другими благородными металлами. Некоторые соединения токсичны.

Техногенез палладия не изучен, однако может отмечаться загрязнение природной среды отходами по переработке руд, содержащих платиновую группу металлов.

Платина

Платина – редкий, пластичный благородный металл. Устойчив к кислороду, воде. Среднее содержание платины в земной коре – $1 \cdot 10^{-7}$ ($5,7 \cdot 10^{-7}$)%, гидросфере 0,1–0,3 мг/л, почве 0,020–0,075 мг/кг, золе растений – 3,5–6,6 мг/кг.

По ядерным свойствам платина сходна с осмием и иридием, по электронному строению – с родием. Она имеет валентность +2, реже +4. Самородное состояние устойчиво по отношению к кислороду. У нее повышена способность к комплексообразованию. Образует ковалентные соединения с Se, Te, As, Sb, Bi, устойчивые комплексы с органическими соединениями.

Соли платиновых металлов мало устойчивы, легко переходят из одного состояния в другое, и прочны лишь самородные сплавы и некоторые соединения с серой, мышьяком и сурьмой.

В поверхностных условиях минералы платины ведут себя стойко. В процессе осаждения рассеиваются в осадочных породах. Они устойчивы к химическому выветриванию, накапливаются в аллювиальных и других россыпях. В самородном виде наиболее часто встречается платина. Известны основные соединения платины с Fe, Ir Os, Ru, Pd, Sn, Pb, Te, Bi, S, As.

Руда разрабатывается при содержании Pt 3–15 г/т из россыпей песка, и получают как побочный продукт при очистке Cu и Ni. Способна к комплексообразованию, особенно с гумусовыми кислотами почв. Геохимический барьер – сорбционный.

Содержание платины в зубах составляет $0,008 \cdot 10^{-6}\%$, сердце – $0,0007 \cdot 10^{-6}\%$, крови – 0,04 мкг/л. Суточное потребление с пищей – 0,63 мкг. Период полувыведения 32 суток.

Экспериментами установлено, что платина равномерно распределяется по организму. Плохо всасывается в желудке. Активирует железосодержащие белки-ферменты, ингибирует репликацию ДНК (противоопухольевый эффект) при сохранении синтеза РНК и белков.

Используется в ортопедической стоматологии, для изготовления хирургических инструментов, в фармацевтике, как катализатор. Препараты цисплатин, платин используются для лечения онкологических заболеваний. Органоминеральные комплексы хорошо мигрируют и доступны для выполнения специфических функций.

Техногенез платины связан с антропогенными месторождениями и может оказывать негативное воздействие на природную среду.

Осмий

Очень редкий, токсичный слабо изученный металл. Среднее содержание осмия в земной коре – $2 \cdot 10^{-7}\%$. По строению атомного ядра осмий сходен с Ir, Re, Pt, а по электронной конфигурации и термическим свойствам – с Ir, Ru. Он легко взаимодействует с кислородом с образованием летучего OsO_4 , имеющего запах, и инертен к H, Cl, F. Отличается от платиноидов, проявляя в восстановительных условиях повышенную тенденцию к самородному состоянию. В окислительных условиях земной коры проявляет переменную валентность +4, +6, реже +3 и +8. По кислотно-основным свойствам осмий – амфотерный элемент.

Количественные данные по распределению осмия в почвах, растениях и водах отсутствуют. Возможное содержание его в золе растений $n \cdot 10^{-8}\%$. Отмечается отсутствие загрязнения осмием природной среды. Эксперименты с изотопом ^{185}Os показали, что 75% его за 24 часа всасывается из желудочно-кишечного тракта и накапливается в почках, в меньшей степени в печени и лимфатических узлах. В течение суток выводится 65% этого изотопа с мочой. Вдыхание паров осмиевого ангидрида легкими может приводить к развитию дистрофических изменений в легких и почках, а также анемии.

Осмий концентрируется в сульфидной фазе при металлургической плавке черных и цветных металлов, что удерживает его от улетучивания. В медеплавильном производстве небольшая часть осмия остается в черновой меди, основная часть переходит в газовую фазу и тонкие фракции пыли. Осмий характеризуется разнообразием свойств, по-разному проявляет себя в различных условиях, что усложняет выявление особенностей поведения этого элемента, затрудняет его изучение.

Иридий

Редкий и слабо изученный металл. Среднее содержание иридия в земной коре – $6,5 \cdot 10^{-8}\%$. По свойствам близок к химическим элементам группы платины. Имеет переменную валентность в геохимии: основную +3, реже +4. У него низкие величины атомного объема, величины ионов и химической активности. Может находиться в самородном состоянии, а также в соединении с железом, серой, карбонатами. Повышенное сродство отмечено с H, Cl, F. Поэтому он образует большое количество минералов (26). Замена

иридия в минералах на осмий и платину возможна при высоких температурах. Значительное количество его рассеяно среди сульфидных минералов цветных металлов. Металлогенический потенциал иридия составляет 6 тыс. т. Сведения о содержании иридия в почвах отсутствуют. Концентрация его в наземных растениях не превышает 20 мг/т сухого вещества.

В организме крыс отмечалось накопление иридия в печени, почках, селезенке и медленное выведение из крови и тканей. Приводится содержание иридия в мышечной ткани – $2 \cdot 10^{-9}\%$. Выводится из организма преимущественно с мочой. Биологический период полувыведения от 8 до 200 суток.

При разработке медно-никелевых месторождений иридий накапливается в пирротиновых концентрациях (0,012–0,034 г / т).

Глава 5

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ *p*-БЛОКА

К *p*-блоку относятся 30 химических элементов IIIA–VIIIA-групп Периодической системы. Они входят во второй и третий малые периоды и в четвертый – шестой большие периоды. У элементов IIIA-группы появляется первый электрон на *p*-орбитали. В других группах IV–VIIIA-группах происходит последовательное заполнение *p*-подуровня до 6 электронов (отсюда название *p*-элементы) (рис. 5.1).

Период	Г Р У П П А					
<i>n</i>	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2	B ?	C	N	O	F ?	Ne
3	Al ?	Si ?	P	S	Cl	Ar
4	Ga	Ge ?	As	Se	Br	Kr
5	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	<i>p</i> ¹	<i>p</i> ²	<i>p</i> ³	<i>p</i> ⁴	<i>p</i> ⁵	<i>p</i> ⁶

– незаменимые элементы
 – биогенные элементы

Рис. 5.1. Общая характеристика *p*-элементов

Строение внешних электронных оболочек атомов элементов p -блока: общая формула ns^2np^4 , где $a =$ от 1 до 6. Свойства элементов приведены на рис. 5.2. В периодах слева направо атомные r_a и ионные $r_{и}$ радиусы по мере увеличения заряда ядра уменьшаются, энергия ионизации и сродство к электрону возрастают, электроотрицательность увеличивается, окислительная активность элементов соединений и неметаллические свойства усиливаются.

В группах радиусы атомов и однокатионных ионов сверху вниз увеличиваются. Энергия ионизации при переходе от $2p$ -элементов к $6p$ -элементам уменьшается, так как по мере возрастания числа электронных оболочек усиливается экранирование заряда ядер электронами, предшествующими внешним электронам. С увеличением порядкового номера p -элемента в группе неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются.

Уменьшение радиуса атомов
Увеличение энергии ионизации
сродства к электрону
окислительной активности
Ослабление металлических свойств

→

Период	Г Р У П П А				
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
2	Ⓟ $r_a = 80$ пм ОЭО = 2,0				Ⓟ $r_a = 71$ пм ОЭО = 4,0
3		Ⓟ Si			
4			Ⓟ As		
5	АМФОТЕРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ			Ⓟ Te	
6	Ⓟ Tl $r_a = 171$ пм ОЭО = 1,5				Ⓟ At $r_a = 150$ пм ОЭО = 2,0

↑ Увеличение радиуса атомов
↓ Уменьшение энергии ионизации сродства к электрону окислительной активности
Ослабление неметаллических свойств

Рис. 5.2. Общие свойства p -элементов

На свойства *p*-элементов и их соединений оказывает влияние появление новых подуровней на внешней электронной оболочке и заполнение подуровней внутренних электронных оболочек. Элементы второго периода (В, С, N, O, F), как и последующих периодов *p*-элементов, резко отличаются по свойствам. Вдоль периода у *p*-элементов снижается способность к образованию положительно заряженных ионов с зарядом, отвечающим номеру группы, а способность к образованию отрицательно заряженных ионов возрастает.

Химические *p*-элементы второго периода образуют наиболее устойчивые двухатомные молекулы (N_2 , O_2 , F_2). В группах при движении вниз прочность связи двухатомных молекул уменьшается.

Азот, кислород и фтор участвуют в образовании водородных связей, а в нижерасположенных периодах эта способность теряется.

При переходе от *p*-элементов второго периода к *p*-элементам третьего и последующих периодов сохраняются все типы связей, характерные для элементов второго периода, и появляются новые типы химической связи. В этом направлении увеличивается склонность элементов образовывать комплексные соединения и повышаются координационные числа с 2, 3, 4 до 5, 6, 7, 8 и даже до 12.

Вниз по группам *p*-элементов снижается устойчивость максимальной положительной степени окисления и возрастает устойчивость низших степеней окисления.

Таким образом, у *p*-элементов различия в свойствах соседних элементов внутри группы и по периоду выражены значительно сильнее, чем у *s*-элементов. Все элементы образуют многочисленные соединения как между собой, так и с элементами других групп. Поэтому они образуют большинство соединений в природе. Часть из этих элементов выполняют существенную биологическую функцию.

5.1. Химические элементы IIIA-группы

В IIIA-группу входят химические элементы бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Атомы этих элементов имеют по три валентных электрона на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня. В невозбужденном состоянии не спарен только *p*-электрон. Соответственно в соединениях эти элементы могут проявлять степень окисления +1. Для элементов IIIA-группы характерна степень окисления +3, за исключением таллия (+1), что обусловлено пере-

ходом электронов с *s*- на *p*-подуровень без затраты большой энергии. В живом организме элементы этой группы находятся в степени окисления +3. Металлические свойства выражены слабо, а у бора – неметаллические свойства. Вниз по группе металлические свойства и токсичность элементов возрастают.

Бор

Редкий, токсичный, жизненно необходимый неметалл, встречается в нескольких аллотропных модификациях. Не вступает во взаимодействие с водой, кислотами и щелочами. Обладает высокой способностью поглощать нейтроны. Имеет два природных стабильных изотопа.

После алмаза образует самые твердые жаропрочные кристаллические структуры, обладает полупроводниковыми свойствами. Размер иона маленький (0,023 нм), природная валентность +3, редко +2. Атом имеет пять электронов, из которых три – на внешнем уровне и легко отдаются в химических соединениях.

Среднее содержание бора в земной коре $1,0 \cdot 10^{-3} \%$ ($9 \cdot 10^{-4}$), почве – $1 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $4 \cdot 10^{-2} \%$, речных водах – 10 мкг/л. В организме человека содержится 20 мг бора. Суточное потребление с пищей – 1–3 мг, с водой – 0,23 мг. Период полувыведения – 11 суток.

По свойствам больше сходен с кремнием. При обычных температурах химически инертный, обладает кислотными свойствами, что используется в медицинской практике. Имеет высокий окислительный потенциал. Образует соли с Na, Ca, Mg, K, Ba, Sr и металлами в водных растворах. Предварительные сведения указывают на существование у бора антагонизма с Fe, Si, Ca, P, Cu, Cr, Mo, Mn.

В геохимии известна валентность три с образованием комплексного аниона $[\text{BO}_3]^{3-}$ со слабокислотными свойствами, легким гидролизом его солей и выпадением свободной $\text{B}(\text{OH})_3$. Отсюда следует относительная трудность растворения его солей, особенно кальция и магния, легкая вытесняемость другими кислотами (угольной, серной). Мета- и ортобораты, фторид бора летучи. Ион $[\text{BO}_3]^{3-}$ имеет форму плоского треугольника, сочетание которого в цепи и сетке дает структуры, напоминающие вязи силикатов. В боросиликатах в качестве катионов встречаются Fe²⁺, Mn, Ca, Mg, Pb, TR и др.

Миграция бора в поверхностной зоне имеет следующие особенности: образуется устойчивый комплекс $\text{B}(\text{OH})_3$, соли которого с кальцием и магнием трудно растворимы, но легко растворимы

щелочные соединения. Отмечено значительное накопление бора в термах и озерах, а также в остаточных рассолах морей.

Бор – типичный комплексообразователь. Наиболее важным носителем этого элемента являются слоистые минералы (слюды, глины). В ходе кристаллизации увеличивается количество рассеянного бора в решетке минерала-хозяина. Для него характерны также борорганические соединения. Собственных минералов бора насчитывается 153 (бораты и гидробораты).

Геохимические барьеры бора: сорбционный, щелочной, нейтральный. Элемент подвижный в кислой среде. В кислых водах находится в виде ортоборной кислоты H_3BO_3 , в нейтральных и щелочных – в виде тетра-, пента- и полиборатов. Общий металлогенетический потенциал бора оценивается в объеме около 10 млрд т.

В организме человека 40% бора в мышцах и 37% в скелете. Поступает с продуктами питания, борной кислотой и боросодержащими фармакопрепаратами. Из естественных продуктов источниками являются бобовые, виноград, груши, морковь, листовые овощи, орехи, пиво, яблоки. Токсичная доза бора – 4 г.

Бор стимулирует фотосинтез, синтез нуклеиновых кислот, регулирует метаболизм углеводов, повышает активность ферментов. Ингибирует активность оксиредуктаз микросом и протеолитическую активность ферментов поджелудочной железы и кишечника, улучшает синтез нуклеиновых кислот в костях.

Заболевания, вызванные недостатком бора: гиповаминоз D, задержка роста, повышение активности щелочной фосфатазы костей.

Заболевания, вызванные избытком: стерильность, анемия (с дефицитом Cu и Co, избытком Mo). Отравления, вызванные бором: симптомы гастроэнтерита, гепатита, нефроза, отека мозга. Токсичная доза бора – 4 г.

В растениях бор регулирует функцию ауксина, цитокинов, гиббереллинов. Растения-концентраторы: багульник, береза, астрагал, молочай. Среди пищевых продуктов повышенное содержание отмечено в смородине, фасоли, горохе, винограде. Избыток бора вызывает гигантизм (концентрируется в точках роста) и отмирание листьев. При недостатке бора у растений разрушаются мембраны, возникает голодание, что особенно влияет на сахарную свеклу, картофель, подсолнечник, бобовые, яблони и др. Среднее содержание в растительности 10 мг/кг.

Бор – наиболее подвижный элемент почв в условиях кислой реакции, содержания гумуса, поэтому низкое содержание его отмечено в дерново-подзолистых и лесных почвах.

Широкое распространение бора связано с использованием его в различных отраслях промышленности, ракетном топливе, в сельском хозяйстве (использование борных микроудобрений), при производстве моющих средств, он содержится в техногенных газовых выбросах.

Алюминий

Распространенный, амфотерный, токсичный, прочный металл. Имеет один стабильный изотоп. Среднее содержание алюминия в земной коре составляет 8,02 (8,07) % , почве – 7,13, золе растений – 1,40%, речных водах – 400 мкг/л. В организме человека отмечено 61–12000 мг алюминия. Суточное потребление с пищей составляет 2,45–45,0 мг. Период полувыведения алюминия – 200 суток.

У алюминия средние электроотрицательность и потенциал ионизации, он образует большое число устойчивых алюмосиликатов и галогениды, взаимодействует с H_2O , Co , CO_2 . Типичны для него алюмоорганические соединения. Легко гидролизуются и создает комплексные соединения с белками и другими веществами. Активно мигрирует в виде коллоидных растворов и взвесей. Образует жесткие кислоты, которые менее токсичны, чем мягкие.

В природе известен трехвалентный алюминий и виде ионов Al^{3+} и $[AlO_4]^{5-}$. Это типичный амфотерный равновалентный атом. Образование катиона или аниона зависит от величины pH: в сильнощелочной среде формируется комплексный анион, который замещает $[SiO_4]^{4-}$ с одной свободной валентностью, нейтрализованной вхождением в решетку одновалентных щелочей (K, Na, Li), реже – других катионов. В кислой среде алюминий является типичным катионом в некоторых сульфатах и кислых силикатах. Известны соединения алюминия с фтором, карбонатами, фосфатами и арсенатами.

Главное геохимическое значение принадлежит свободному глинозему $[Al_2O_3]$ и его гидратам, которые растворяются в кислотах и щелочах. Выпадение из раствора возможно при pH 4–11.

В экзогенных условиях при формировании коры выветривания все минералы Al разрушаются, но выносятся только в щелочной и сильнокислой среде, в других условиях – накапливаются. В присутствии SiO_2 растворимость Al_2O_3 возрастает, а при наличии CO_2

снижается. Алюминий образует комплексные соединения. Гуминовые кислоты связывают 55 мг Al на 1 г кислоты, фульвокислоты – до 140 мг. Коллоидный глинозем, по сравнению с коллоидным кремнеземом, менее устойчив и быстрее коагулирует, поэтому при совместной миграции они разделяются. В связи с различной геохимической подвижностью соединений Al, Fe и Mn происходит их дифференциация в прибрежной зоне водоемов. Ближе к берегу накапливаются бокситы, в верхней части шельфа – железные руды, внизу шельфа – марганец.

Известно более 550 минералов, из них преобладают алюмосиликаты. Геохимические барьеры: термодинамический, кислородный, нейтральный и щелочной. Оксиды и гидроксиды алюминия накапливаются при выветривании в окислительных и повышенных условиях рельефа.

В организме человека алюминий содержится в крови – 0,6 мг/л; в скелете – до 20 мг; в легких – 10 мг; в печени – 1 мг; остальное – в мозге, половых железах, эпителиальной и соединительной тканях. В желудочно-кишечный тракт попадает 45–135 мг, но всасывается около 2–3 мг/сутки (преимущественно на уровне желудка). В литературе отмечено двукратное увеличение содержания алюминия в крови при хроническом алкоголизме и пятикратное – при инфекционном артрите.

Источниками поступления алюминия в организм являются животные (2,0–20,0 мг/кг) и растительные (200–2000 мг/кг) продукты. Приготовление пищи в алюминиевой фольге или посуде увеличивает уровень Al в продуктах питания в 2 раза. Он является составной частью клеток и тканей. При инфекционном артрите содержание Al повышается в 5 раз. В крови алкоголиков его содержание увеличивается в 2 раза. Al и P взаимно затрудняют энтеральную абсорбцию. При нормальном соотношении в пище и воде (P : Al = 28) всасывание Al не вызывает патологии. Уменьшение поступления в организм фосфатов приводит к дефициту кальция с замещением его в костях алюминием и развитием рахита. С тетрациклином гидроксид алюминия образует нерастворимый комплекс. Основной мишенью-лигандом для Al является ДНК, особенно в нейронах. При избытке Al поражается, прежде всего, кора больших полушарий, гиппокамп, часть спинного мозга, а также вилочковая железа и костный мозг. Нормальная концентрация в крови 18 мкм, токсичная – 90 мкм.

Заболевания, вызванные избытком алюминия: болезнь Альцгеймера (старческое слабоумие) – формирование узлов в нейро-

нах мозга; энцефалопатия с эпилепсией и миоклонией; синдром деменции-паркинсонизма; болезнь Дауна; боковой амиотрофический склероз; пигментная дистрофия сетчатки; микросфероцитарная анемия; старческий амилоидоз; рак мочевого пузыря; рахит; остеомалация; сердечная аритмия. Вдыхание алюминиевой пыли (профессиональная патология) приводит к пневмокониозу и бронхоструктивному синдрому.

Меры профилактики и лечения: исключение использования алюминиевой посуды при приготовлении пищи, очищение фильтрами воды; воздержание от приема фармакопрепаратов, содержащих Al; не следует злоупотреблять вегетарианством; ликвидация дефицита F путем введения его в допустимой дозе (соль F и Al хорошо растворима в воде и быстро выводится, соль F и Ca остается в тканях). Токсичная доза – 5 г.

У животных повышенное поступление элемента понижает сопротивление к инфекциям, вызывает анемию, уменьшает рост и плодовитость. Алюминий препятствует усвоению фосфора и его обмену в костной ткани, образует фосфатные и белковые комплексы.

В растительности алюминий присутствует постоянно, однако имеет низкий коэффициент поглощения. Алюминий концентрируется в чае. Экологическое бедствие наступает, когда концентрация в кормах составляет более 50 мг/кг, удовлетворительные условия при содержании 1,5–2,0 мг/кг.

Алюминий имеет высокий глобальный показатель техногенного давления (0,05–0,1 т/км² в год). Превышение гигиенических норм по алюминию имеет место в стоках, отходах и выбросах ряда отраслей промышленности: металлургической, химической, текстильной, стекольной, при разработке и обогащении алюминиевых руд. Безопасным считается содержание алюминия в питьевой воде и диализных растворах до 10 мкг/л.

Галлий

Рассеянный, токсичный мягкий металл. Среднее содержание галлия в земной коре составляет $18 \cdot 10^{-4}$ ($1,7 \cdot 10^{-3}$)% – выше в 10 раз, чем кларк олова. В почве галлия $1,7 \cdot 10^{-3}$ % (12,3 г/т), золе растений – 0,02–0,30 мг/кг, речных водах – 0,09 мкг/л. Содержание в организме человека в пределах 10^{-6} – 10^{-5} %. Период полувыведения 6–12 суток.

По строению ядра, атомной массе галлий близок к германию и цинку. По характеру амфотерности он близок к железу и алю-

минию, однако его кислотные свойства выражены сильнее, чем у алюминия. В природе устойчивая степень окисления +3.

Собственные минералы галлия встречаются редко и в небольших количествах, практически не определяют его распространение в породах. Все четыре элемента, которые его окружают в Периодической системе (цинк, алюминий, германий, индий), мигрируют совместно с ним.

Геохимический барьер галлия кислородный. Элемент малоподвижный в большинстве обстановок при частичной миграции в сильноокислой среде.

В организме человека содержится в мышечной ткани примерно $0,14 \cdot 10^{-6}\%$ галлия, в крови – до 0,08 мг/л. Токсичная доза не установлена. Концентрируется в костной ткани, почках, печени, а также в злокачественных образованиях, в зонах роста и заживления костей.

Низкое содержания галлия в заболоченных и торфяных почвах. Его количество повышается с увеличением содержания алюминия, железа, марганца и наличия органического вещества, глинистой фракции.

Биологическая роль галлия в растениях не выяснена. Растения-концентраторы: мхи, лишайники.

Галлий содержится в отходах металлургических предприятий, в выбросах электротехнической, электронной, радиотехнической промышленности, стекольного производства. Много его в отходах алюминиевого производства. Значительные концентрации галлия установлены в угольной золе.

Индий

Очень редкий, рассеянный токсичный металл. Устойчив к воздействию воды и воздуха. Растворяется в кислотах.

Среднее содержание индия в земной коре $0,049 \cdot 10^{-4}$ ($1,5 \cdot 10^{-5}\%$), золе растений – 0,1%, речных водах – 1,4 мкг/л. В организме человека содержится 11–20 мг индия. Период полувыведения 48 суток.

В природе индий чаще всего ассоциирует с окружающими его химическими элементами: Sn, Pb, Ge, Zn, Cd, Hg. Наиболее устойчивая валентность +3. По химическим свойствам сходен с галлием, взаимодействует с водой. Относится к амфотерным элементам, реагирует с кислотами. Больше всего индия можно встретить в силикатах, сульфидах и оксидах.

В осадочных породах индий адсорбируется глинистыми минералами и осаждается аморфными гидроксидами.

В геохимии известны ионы трехвалентного индия сильной поляризации, поэтому температура плавления низкая и ряд соединений летучи. Встречается в цинковой обманке, халькопирите, сульфостаннатах свинца и сурьмы. Накапливается во вторичных соединениях алюминия и оксида железа. Элемент рассеян в разнообразных минералах. Улавливание ионов индия возможно путем полярного изоморфизма ионами меньшей активности и сходными по объему: цинком, марганцем, двухвалентными железом и медью. В поверхностных условиях рассеивается, изредка накапливаясь в галмее, ярозите, охрах. Изоморфно замещает цинк и свинец. Цинковая обманка и некоторые сульфосоли с Pb, Zn, Sn, Sb являются главнейшими источниками этого элемента. Максимум концентрации характерен для минералов станнина (950 г/т) и сфалерита (365 г/т).

Геохимический барьер индия кислородный. Частично мигрирует в сильнокислой среде.

В организме человека индий концентрируется в коже, мышцах и скелете в виде малорастворимого фосфата. Биологическая функция его неизвестна. Однако при использовании индия в медицине отмечались случаи некроза и цирроза печени и селезенки. Токсичной считается доза разового приема 30 мг, летальной – более 200 мг.

В почвах содержание индия колеблется от 0,7 до 3,0 мг/кг. В растениях его содержание изменяется от 30 до 710 мкг/кг влажной массы.

Техногенез индия практически не изучен. Опасность представляют отходы производства индия, который получают при обогащении руд Zn, Pb, Cd, Sn. Индий и его соединения в существенных количествах выявлены в выбросах производств полупроводников, радиотехнических, электротехнических, аппаратуры, специального стекла.

Таллий

Редкий, рассеянный, мягкий, летучий сильно токсичный металл. Среднее содержание таллия в земной коре – $0,6 \cdot 10^{-4}$ ($9 \cdot 10^{-5}$)%, почве – 0,2 мг/кг. В организме человека содержится 6 мкг таллия. Суточное потребление – до 1,5 мкг. Период полувыведения – 1,6–300 суток. ПДК воздуха 0,0004 мг/м³, воды – 0,0001 мг/л (1-й класс опасности).

Таллий является самым тяжелым *p*-элементом третьей группы. Наиболее близок по атомному и электронному строению к Pb, Hg.

По химическим свойствам некоторые соединения таллия сходны с калием. На влажном воздухе быстро покрывается оксидной пленкой. Реагирует с кислотами.

Таллий относится к одновалентным элементам. Ионы у него типа купро слабой поляризации. Обладают сходством со щелочами, поэтому большинство его соединений растворимы. Изоморфно замещает калий, малорастворимые в воде сульфиды и хроматы.

Известно 35 минералов таллия (сульфо- и арсеносоли в силикатных минералах). Все они крайне редки и собственных месторождений не образуют. Получают при переработке свинцово-цинковых и мышьяковых руд, а также пиритовых продуктов. В калийных удобрениях может достигать концентрации 500 мг/кг. Основные минералы-носители: сфалерит, марказит, галенит. Распространенность таллия в объектах литосферы связана с его изоморфным вхождением в породообразующие и некоторые рудообразующие минералы (силикаты, сульфиды, оксиды). Металлогенический потенциал – 10 млн т.

Геохимические барьеры: сорбционный и испарительный. Мигрирует в кислых и глеевых водах с различной реакцией среды.

В организме человека содержится в мышечной ткани $7 \cdot 10^{-6}\%$, костной ткани – $2 \cdot 10^{-7}$, крови – 0,00048 мг/л. По содержанию следует за калием, но обладает в 10 раз большим сродством к ряду ферментов, блокируя их функции. Накапливается в волосяных луковицах и вызывает выпадение волос. Нейтрализует цистеин. Оказывает деминерализующее влияние на кости (фосфат), особенно совместно с Zn и Ca (рахит). Поражает почки и центральную нервную систему, вызывает помутнение хрусталика.

Таллий опасен для человека, так как имеет высокий коэффициент всасывания, маскируясь под калий или заменяя его (синергизм). Ион Tl^+ образует прочные соединения с серосодержащими лигандами и подавляет активность ферментов, содержащих тиогруппы ($-SH$). Ферменты пируваткиназа и диолдегидратаза активизируются не только ионами калия, но и ионами таллия. Ионы таллия накапливаются также в эритроцитах. Даже незначительное количество таллия в организме вызывает выпадение волос.

Заболевания, вызванные избытком таллия: рвота и понос, мышечная слабость, парестезии пальцев стоп и кистей (особенно болезненные в области подошв), атаксия, возбуждение и бессонница, паралич черепно-мозговых нервов, тремор, судороги. При хронической интоксикации: уремия, анемия, дистрофия печени по типу гепатита, кардиомиопатия, атрофия яичек, выпадение волос (с чер-

ным пигментом в корне и рядом), поперечная исчерченность ногтей. Летальная доза – 600 мг, или 8 мг/кг. Патологичность таллия высокая, с ним связано 18 видов заболеваний. Наиболее легко диагностируется аллопеция (острое заболевание дыхательных путей).

Содержание таллия в растениях колеблется от 0,01 до 0,1 мг/кг сухой массы. Растения-концентраторы: капуста, табак.

Техногенез таллия изучен недостаточно. Источниками поступления его в больших количествах в природную среду являются продукты и отходы добычи, обогащения и переработки руд Pb, Mn, Au, Cu, Zn, Hg, As, Sb и др., возможно, нефти, мазута, угля, калийных удобрений.

5.2. Химические элементы IVA-группы

В IVA-группу Периодической системы входят последовательно расположенные сверху вниз элементы C, Si, Ge, Sn, Pb. Атомы этих элементов имеют по четыре валентных электрона на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня. В возбужденном состоянии не спарены по два *p*-электрона, поэтому в соединениях они могут проявлять степень окисления +2. В возбужденном состоянии электроны внешнего энергетического уровня приобретают конфигурацию, при которой 4 электрона оказываются неспаренными и элементы могут проявлять степень окисления +4. В группе сверху вниз радиусы атомов закономерно возрастают и снижается энергия ионизации и электроотрицательности. В этом же направлении в группе уменьшается роль неподеленной электронной пары на внешнем *s*-подуровне при образовании химических связей. В результате этого явления для C, Si, Ge характерна степень окисления +4, для Sn, Pb она равна +2. В живых организмах сохраняется указанная степень окисления для этих элементов. Сверху вниз в группе неметаллические свойства ослабевают и усиливаются металлические свойства. Поэтому углерод и кремний – типичные неметаллы, а германий, олово и свинец – амфотерные элементы с выраженными металлическими свойствами, особенно у свинца.

Рассмотренные особенности проявляются в химических свойствах их соединений. Первые четыре элемента (C, Si, Ge, Sn) устойчивы к окислителям воздуха и воде, а Pb окисляется на воздухе.

Электронное строение и размер атома, среднее значение электроотрицательности (2,5) углерода объясняют прочность связи C–C и склонность атомов углерода к образованию длинных гомо-

цепей, что необходимо при построении органических соединений живых организмов. Кроме того, средняя электроотрицательность позволяет углероду создавать малополярные связи со структурными элементами органики – Н, О, N, S и др., т. е. создавать огромное число биомолекул.

Углерод

Химически инертный распространенный неметалл. Среди углеводородов известно более 1300 токсичных соединений, среди полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – более 400 соединений. Особенно опасны хлорпроизводные диоксиана. Большое число метиловых соединений нарушают наследственные функции человека. Токсичны нефть, газ.

Кларк углерода в земной коре – $4,8 \cdot 10^{-2}\%$ ($2 \cdot 10^{-2}$), почве – 0,4, золе растений – 0,5%, речных водах – 6,9 мг/л ($C_{\text{орг}}$), в организме человека – 16 кг (около 23% массы тела). Суточное потребление с пищей – 300 г. Период полувыведения – 37 суток.

Основные соединения углерода: известняк, уголь, природный газ, нефть, графит, алмаз. Карбонаты обогащены изотопом ^{13}C , а органическое вещество – ^{12}C . Наиболее широко распространены соединения C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} . В природе широко распространен аморфный углерод (кокс, сажа, уголь), составляющий основу атмосферных техногенных аэрозолей. Обнаружены фуллерены – углеродные атомарные сферические многогранники, имеющие замкнутую устойчивую оболочку. В центре фуллерена могут находиться атомы урана, германия и др., т. е. быть токсичными и проходить в организм через мембраны.

Углерод химически инертный при обычной температуре и давлении. Образует устойчивые ковалентные связи: неполярные для С – С и полярные для С – Н, С – О, С – N, С – S. Способность углерода к полимеризации – образованию гетерогенных полимерных молекул, несущих в структуре упорядоченность и информацию, – создала предпосылки для развития жизни. Он взаимодействует с широким спектром химических элементов – металлов и неметаллов. Метан (CH_4) считается прототипом многочисленных органических соединений. Последние могут образовывать открытую (алифатические соединения) и закрытую (карбоциклические соединения) цепь. Большинство видов органических соединений связано создано искусственным путем человеком. Из неорганических соединений наиболее распространены CO_2 , меньше – СО. Углерод является накопителем солнечной энергии, которая используется

человеком в виде топлива. Возможно, в добиосферном синтезе протоорганизмов из углерода основную роль выполняла ионизирующая радиация. Под ее влиянием вначале мог сформироваться первичный строительный органический материал: углеводы, аминокислоты, липиды, нуклеотиды и др. Впоследствии происходили мутации, которые привели к усложнению биомолекул и созданию живых организмов.

В настоящее время за короткие сроки происходит постоянное вымирание некоторых видов животных и растений, связанное с природными и техногенными изменениями биосферных геохимических циклов химических элементов и климатическими условиями. Для образования новых видов требуются тысячелетия.

Геохимические барьеры углерода: биогеохимический, сорбционный. Активно мигрирует в любых условиях.

Практическое значение имеют следующие соединения углерода: углекислота и соли угольной, щавелевой и других кислот, соединения циана и родана, ископаемые смолы, парафины, нефть, битумы, углеводородные газы, угли, алмаз, графит, карбиды, карбонаты Ca, Mg, Zn, Pb, Fe, Co. Угольная кислота геохимически связана с двумя процессами: непосредственным выделением CO_2 из охлаждающихся магм (ювенильная CO_2) и вытеснением из карбонатов более сильными кислотами в глубинах.

Диоксид углерода (CO_2) постоянно образуется в тканях организма в процессе обмена веществ, выполняет важную роль в регулировании дыхания и кровообращения. Высокая концентрация CO_2 (более 10%) во вдыхаемом воздухе вызывает сильный ацидоз – снижение pH крови, сильную одышку и паралич дыхательного центра. При растворении в воде CO_2 образуется угольная кислота (H_2CO_3). Постоянно присутствующая в организме водородно-карбонатная система ($\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ — } \text{HCO}_3^-$) служит главной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей поддержание кислотно-основного гомеостаза, постоянного значения pH крови около 7,4.

Продуктом неполного окисления углерода является оксид углерода (CO), или угарный газ, ядовитый и чрезвычайно опасный для организма. Часть его (около 10 мл в сутки) образуется внутри организма в процессе кроветворения. Высокое химическое сродство оксида углерода (II) к Fe (II) является основной причиной взаимодействия CO с гемоглобином, что приводит к отравлению организма. Антидотами в данном случае является чистый воздух от угарного газа или введение Fe (II).

Геохимические барьеры углерода: биогеохимический, сорбционный. Миграция элемента активна в любых условиях.

В организме человека углерод является химическим элементом-органогеном первостепенного значения, структурной основой органической материи. Больше его аккумулируется в мышцах (40 %) и скелете (37 %).

В почвах углерод определяет плодородие и химический состав. Захваченные органическим веществом почвы элементы образуют органоминеральные комплексы, которые становятся более подвижными и доступными для корневой системы растений.

Количество углерода, связываемого ежегодно наземными растениями в фотосинтезе, оценивается в 46 млрд т. Общий современный годовой расход CO_2 атмосферы биосом составляет около 25–30 млрд т, из них на долю леса приходится 15 млрд т.

Техногенез углерода оценивается через его круговорот в биосфере. Активное использование топлива для выработки энергетических ресурсов усиливает концентрацию углекислого газа, создает парниковый эффект, производит изменение климата, изменяет комфортные условия жизни живых организмов.

Кремний

Наиболее распространенный в природе жизненно важный неметалл. Среднее содержание кремния в земной коре – 27,7% (27,99), почве – 33, золе растений – 15%, речных водах – 6,13 мг/л. В организме человека содержится 2–7 кг кремния. С возрастом его количество уменьшается. Суточное потребление с пищей – 18 мг. Период полувыведения – 60–90 суток.

При низких температурах кремний инертен, при высоких – активен. Оксид кремния слабо растворим в кислых и нейтральных средах. При гидратации дает трудно растворимые разнообразие слабые кремниевые кислоты (силикаты). Типичная степень окисления +4. При обычных температурах взаимодействует с F, при высоких – с H, C, Cl, S.

В природе кремний образует кислотные комплексные анионы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ или $[\text{SiO}_3]^{2-}$, в метеоритах известен силицид (CSi – карбид силиция). Кремний создает структуры типа цепей, вязи, пластин и др. Оксид кремния, как и его слабые кислоты, легко растворяется в щелочных условиях, образуя золь. В воде соединения кремния слабо растворимы, легко образуют золи и гели. Эти свойства определяют ход миграции кремния.

Черный аморфный кремний получается при восстановлении SiO_2 углеродом. Кристаллы полупроводников представляют собой серо-голубой металл. Аморфный кремний не реагирует с соединениями, кроме HF , растворяется в горячей щелочи.

Известно более 1500 минеральных видов кремния, преобладают силикаты (847) и алюмосиликаты. Запасы его не ограничены. Он влияет на геохимию процессов. Геохимический барьер кремния кислый. Элемент слабо подвижный в поверхностных условиях. Накопление и обилие SiO_2 отвечает такой серии геохимических процессов, в которых отсутствуют сильные щелочи и щелочные земли.

Кремний входит в состав мукополисахаридов, где он прочно связан эфирными связями при взаимодействии ортокремниевой кислоты с гидроксильными группами углеводов. В составе биомолекул кремний соединен только с атомами кислорода ($\text{Si} - \text{O}$), так как энергия этой связи выше энергии связей кремния с водородом, углеродом, серой и другими элементами.

Известно большое число синтетических кремнеорганических соединений: силиконы, метилсиликоны, силанолы, силотраны, силосаны, полиорганосиланы и др. Это объясняется прочностью и химической инертностью связей $\text{Si} - \text{C}$.

В стоматологической практике используют оксид кремния (SiO_2) для составления силикатного цемента и стоматологического фарфора, придавая им большую твердость и химическую стойкость. Кварцевое стекло из чистого кремнезема почти не задерживает ультрафиолетовых лучей, поэтому его используют для создания ртутно-дуговых ламп, которые применяются в физиотерапии и для стерилизации операционных.

В организме человека концентрируется в волосах, хрусталике, соединительной ткани, мышцах, крови, костях, коже. Кремниевая кислота является строительным материалом, стимулятором роста соединительных тканей. Снижает вероятность возникновения раковых заболеваний. Положительно влияет на метаболизм P , Cl , F , S , Mo , Mn , Co . Тормозит поглощение Sr , Cd , Al растениями. Уменьшает токсичность избытка марганца.

Заболевания, вызванные избытком кремния: силикоз легких, потеря эластичности мягких тканей, кожи, кровеносных сосудов, прочности костей, атеросклероз. Кремний попадает в организм с продуктами питания и пылью.

В растениях содержание кремния изменяется от 0,1 до 15%, в морских его больше. Его концентрируют: хвощ, пырей, крапи-

ва. Животные содержат кремния примерно одинаковое количество с растениями.

Наиболее интенсивно загрязняют природную среду предприятия по добыче и переработке кремнийсодержащих руд, по производству абразивов, стекла, керамики, огнеупоров, цемента, транзисторов. Наибольшее количество силикатной пыли дают асбест, серпентин.

Германий

Рассеянный, нетоксичный хрупкий неметалл. Устойчив к воздействию воздуха, воды, кислот (кроме азотной) и щелочей. Гомолог кремния и углерода. Наиболее устойчивы соединения катионогенного Ge (II) и анионогенного Ge (IV).

Среднее содержание германия в земной коре $1,8 \cdot 10^{-4}$ ($1,4 \cdot 10^{-4}$)%, почве – $5 \cdot 10^{-4}$, золе растений – $1,4 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах – 0,11 мкг/л. В организме человека содержится 10^{-5} – 10^{-6} % и 0,44 мг в крови. Суточное потребление его с пищей – 0,4–1,5 мг. Период полувыведения составляет около 320 суток.

Германий (IV) способен переноситься в газовой и водной фазах, типичны его полупроводниковые и металлоорганические соединения.

Свойства германия близки к кремнию и олову. В природе встречается как примесь к силикатам, ниоботанталатам в виде аниона $[\text{GeO}_4]^{4-}$ в незначительных количествах. Рассеян в разных геофазах и геозонах. Типичные спутники – сульфиды серебра и меди, станин, цинковая обманка, частично соединения сульфида висмута. Отмечена высокая концентрация германия в золе каменного угля (до 1,5%). Некоторые его соединения летучи. В экзогенном процессе накапливается в железных и угольных месторождениях, в условиях активной вулканической деятельности.

Известно 20 минералов германия, из них 8 сульфидов и 12 оксидов. Собственные месторождения германия формируют: германит $\text{Cu}(\text{Fe}_{0,5}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}))$ ($\text{Ge}_{2,7}$ – 10,6%), реньерит $\text{Cu}(\text{FeGeS})_4$ ($\text{Ge}_{2,9}$ – 8,7%). Извлекают как побочный продукт очистки Zn и Cu из бурого угля. Во многих минералах значительная часть германия приходится на легкорастворимую форму (50–100%). Металлогенные ресурсы германия равны 6 млн т.

Геохимические барьеры германия: сорбционный, кислородный. Соединения германия слабо подвижные.

Биологическая роль окончательно не выяснена. Органическое соединение германия $[\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_n]_1$ синтезировано

в Японии проф. Асаи в качестве противоракового средства. Обладает также защитным свойством против радиоактивного облучения, понижает кровяное давление, вызывает обезболивающее действие. Соединения германия усиливают процессы кроветворения в костном мозге. Данных о патологическом воздействии германия на организм человека пока мало, за исключением невротоз печени и почек.

В последние годы синтезированы органические и комплексные соединения германия, которые обладают нейротропной, анальгезирующей, гипотензивной, фунгицидной, бактерицидной, противовирусной, антималярийной, антирадиационной и противоопухолевой активностью. Перспективны разработки по лечению СПИДа.

Растения – концентраты германия – хвойные, хвоци, папоротники, женьшень, алоэ, чеснок, черная плесень, некоторые виды грибов и лишайников. Даже в небольших количествах он тормозит прорастание семян и рост растений.

Техногеохимия германия не изучалась. Он имеет один из самых низких коэффициентов полноты техногенного использования (0,8). Много германия поступает в отходы при добыче и переработке углей как в атмосферу в виде пыли, так и в воды. При переработке железных руд более 90% германия включается в чугуны и теряется с газами. Его много в отходах сульфидных руд и практически всех производств.

Олово

Токсичный, мягкий, пластичный металл. Среднее содержание Sn в земной коре – $2,2 \cdot 10^{-4}$ ($2,3 \cdot 10^{-4}$)%, почве – $1 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $5 \cdot 10^{-4}$ %, речных водах – 0,5 мкг/л. В организме человека содержится 14 мг олова. Суточное потребление с пищей – 0,2–3,5 мг и 38 мг при регулярном употреблении консервированной пищи. Период полувыведения – 56–400 суток.

Геохимическое сходство у олова с Si, изоморфизм с Si^{4+} , сходство к O₂, S, F, Cl. Соединения Sn^{2+} растворимы в воде, а SnO₂ и SnO практически нерастворимы. Проявляет валентность +2 и +4. Образует органометаллические соединения.

Олово – элемент двойственной природы в геохимии, дает ионы типа купро с активной поляризацией и высокой прочностью связи электронных оболочек. По строению близок к свинцу, по пропуску оболочки в слое *N* (*f*) примыкает к цирконию и молибдену. Отсюда его связь с цирконием и молибденом, а также с сульфидными

комплексами (цинком и свинцом). В природе оно четырехвалентное, металлические свойства выражены слабо.

Диоксид олова (SnO_2) выпадает в осадок при низких и средних значениях pH, легко образует золи и гели, подобно кремнезему. В сильно щелочной среде растворяется с образованием станнатов. Он относится к слабым основаниям. Ионы олова имеют вид: Sn^{4+} , $[\text{SnO}_3]^{2-}$, $[\text{SnS}_3]^{2-}$, $[\text{SnO}_4]^{4-}$, $[\text{SnS}_4]^{4-}$, $[\text{SnS}_6]^{8-}$. При низких значениях величины pH происходит разложение комплексов, при высоких – их растворение. Олово осаждается всеми кислотами.

Если кислотность понижена воздействием карбонатных пород, происходит задержка в осаждении оловянного камня.

В поверхностных условиях олово образует россыпи при выветривании породы, что приводит к накоплению касситерита. Большой удельный вес, особый блеск и цвет служат типичными внешними признаками этого минерала.

Известно 77 минералов олова. Преобладают халькогениды, основной – касситерит (SnO_2). Геохимические барьеры олова: кислородный, механический. Элемент слабо подвижный в любой обстановке. Со многими металлами образует сплавы, а с кремнием и углеродом не реагирует.

Сведения о биологической функции олова противоречивы. Оно поступает в организм человека с пылью, с кислотными продуктами питания, консервированными в жестяных банках, которые покрыты слоем олова. Растворяется в кислой среде и поступает в кровь, проявляя токсическое действие. При длительном взаимодействии легких человека с пылью, обогащенной оловом, возможно развитие станноза (пневмокониоза).

Олово аккумулируется в организме человека в печени, почках, скелете, мышцах. С возрастом накапливается в организме. Интоксикация организма начинается при содержании 250 мг/кг. Высокотоксичное и хорошо растворимое метилированное олово $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ образуется в анаэробных загрязненных водах. Токсичная доза – 2 г. В малых дозах стимулирует рост крыс.

Олово входит в состав пломбирочных материалов, применяемых в стоматологии. Фторид олова используется как средство против кариеса.

Содержание олова в почвах изучено недостаточно. Растения поглощают его мало и аккумулируют в корнях. Количество в растениях низкое из-за слабой растворимости соединений олова. ПДК в пищевых продуктах олова следующее (мг/кг): 100 – молочные, соки, фрукты; 200 – рыбные, мясные, овощи.

Техногенез олова высокий из-за поступления его в природную среду как от промышленных предприятий, так и с бытовыми отходами. Высокотоксичное и хорошо растворимое метилированное олово $(\text{CH}_3)_4$ образуется в анаэробных условиях в загрязненных водах.

Свинец

Мягкий, сильно токсичный металл. Свинец устойчивый к действию кислорода и воды, растворяется в азотной кислоте. Среднее содержание свинца в земной коре составляет $14 \cdot 10^{-4}$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$), почве – $1 \cdot 10^{-3}$, золе растений $1 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах – 3 мкг/л. В организме человека содержится 120 мг свинца. Суточное потребление с пищей – 0,06–0,5 мг. Курильщики дополнительно получают 1 мкг свинца от каждой сигареты. Период полувыведения – 10 000 суток. ПДК рабочей зоны 0,01 мг/м³.

Наиболее устойчивые валентности свинца +2 и +4. Образует амфотерные ионы и сплавы со многими металлами. Степень растворимости соединений различная: от нерастворимых (PbS и др.) до высоко растворимого $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Все соединения свинца в природе двухвалентны, за исключением PbO_2 , Pb_3O_4 . Повышенная поляризация понижает растворимость его соединений. В сочетаниях с простыми анионами растворимость свинца увеличивается, с комплексными – понижается. Типична кристаллизация свинца с кальцием, хотя энергетически свинец сильнее и вытесняет кальций из соединений. Свинец образует соли соляной, угольной, серной, хромовой, молибденовой, фосфорной кислот. Известно 315 минералов свинца, из них халькогенидов более 139. Основной минерал – галенит (PbS), церуссит, англезит. Примеси в галените: Sc, Te, Ag, Bi, Ni, Sb, Zn, Cu, Fe, As, Cd, Sn, In, Au, Ag, Re.

В зоне окисления галенита происходит следующая трансформация его соединений от кислых до щелочных: PbS (галенит) \rightarrow $\rightarrow \text{PbSO}_4$ (англезит) $\rightarrow \text{PbCO}_3$ (церуссит) $\rightarrow \text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (пироморфит) $\rightarrow \rightarrow \text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ (ванадинит).

Геохимические барьеры свинца: щелочной, сорбционный, термодинамический. Мигрирует в кислых водах окислительной и восстановительно-глеевой обстановок.

Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат.

В организме человека 95% свинца сосредоточено в костной системе. Норма в костной системе – 6 мкг/г. Избыток влияет

на развитие кариеса. Усиливает токсичность других металлов. При отравлении свинцом нарушается обмен гемоглобином, угнетается выделение Fe в порфириновое кольцо. С серой в белках образует прочные связи, происходит отравление ферментов. Наиболее токсичные органические соединения – тетраэтилсвинец и др. Токсичная доза свинца 1 мг/л, летальная – 10 г в сутки.

Растения – концентраторы свинца: мхи, лишайники, черника, папоротник, хвощ, осока. Концентрируется в корнях. Растения аккумулируют 0,003–0,005 % от его валовой формы, норма – 5–10 мг/кг, токсичная доза от 30 мг/кг. Свинец с возрастом накапливается в организме, что может вызывать различные патологии. Коэффициент накопления свинца в растениях низкий (0,18).

В медицинской практике соединения свинца используются как вяжущие антисептические и в составе свинцового пластыря.

Для почвы ПДК свинца составляет 20 мг/кг, с учетом фона – 6 мг/кг (растворимого) и 32 мг/кг (валового). Основной загрязнитель почв свинцом – автотранспорт. Свинец поглощается органикой, глинами, гидроксидами Fe, Mn, Al.

По влиянию предприятий на загрязнение природной среды их можно расположить в следующий ряд по убыванию: вторичная переработка лома цветных металлов, переработка сплавов цветных металлов, производство аккумуляторов, точное машиностроение, электротехническое производство, тяжелое машиностроение, производство бытовых изделий и пластмасс, цементное. В зависимости от мощности источников выброса загрязнение свинцом прослеживается на расстоянии до 10 км. Содержание свинца в почвах около интенсивных магистралей достигает величин 40–3000 мг/кг.

Среди заболеваний населения, вызванных избытком химического элемента, на первом месте находятся патологии свинца. В биосфере концентрация свинца вызвана техногенезом и имеет тенденцию к быстрому увеличению во времени. За десятилетие концентрация свинца в различных геосферах может увеличиться в десять раз.

5.3. Химические элементы VA-группы

В VA-группу входят химические элементы N, P, As, Sb, Bi, сменяющиеся в этой последовательности сверху вниз по группе в Периодической системе. Атомы этих элементов имеют по пять валентных электронов на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня, из них в невозбужденном состоянии атома не спаре-

ны по три p -электрона. При возбуждении атомов происходит распаривание s -электронов и переход одного из них на d -подуровень, за исключением азота, внешние электроны которого не имеют низко лежащего d -подуровня. Поэтому атомы химических элементов этой группы могут образовывать три, четыре и пять ковалентных связей. Атом азота является исключением и не может образовывать больше четырех ковалентных связей.

Химические элементы VA-группы проявляют степени окисления +1, +2, +3, +4, +5, –3. С увеличением радиусов атомов вниз по группе от азота к висмуту закономерно уменьшается энергия ионизации и относительная электроотрицательность. Поэтому закономерно ослабевают неметаллические свойства этих элементов и для последнего в группе висмута характерно преобладание металлических свойств, а вверху группы азот и фосфор – типичные неметаллы. Мышьяк и сурма, как переходные элементы в VA-группе, имеют амфотерные свойства. В оксидах элементов этой группы проявляется степень окисления +3 и +5. Для азота также характерна степень окисления +1, +2, +4. Оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_5$ элементов этой группы и соответствующие им гидроксиды $\text{H}\text{ЭO}_3$, $\text{H}_3\text{ЭO}_4$ проявляют кислотные свойства.

Азот

Азот относится к токсичным и жизненно необходимым неметаллам. Образует множество органических и неорганических соединений. Основной компонент воздуха (массовая доля 76%).

Среднее содержание азота в земной коре $25 \cdot 10^{-4}$ ($2 \cdot 10^{-3}$)%, почве 0,1–5%, золе растений – 20%, в речных водах – 1 мг/л. В организме человека содержится 2,1 (1,8) кг азота (около 3%). Суточное потребление с пищей – 13–16 г. Период полувыведения 90 суток.

Отличие азота от других элементов своей группы заключается в отсутствии d -орбиталей, малом размере атома и высокой электроотрицательности. Степень окисления изменяется от N^{5+} (N_2O_5) до N^{3-} (NH_3 – аммиак). Кислотные свойства максимальны среди элементов своей группы и снижаются от N^{5+} до N^{3-} . Координация азота с кислородом, водородом и фтором составляет 3. Окислительно-восстановительный потенциал основных соединений изменяется от положительных до отрицательных значений.

Количество искусственных соединений у азота, как и у углерода, очень большое. Преобладают нитриды и нитраты. Чаще других в природе встречаются нитраты калия, натрия, кальция – селитры и аммиачные соединения (NH_4 – аммонийный азот). Известны

многочисленные оксиды азота, галогениды, токсичные бензопиразолины и бензонитрилы.

Молекулярный азот (N_2) инертен вследствие большой прочности его двухатомных молекул из-за тройной связи между атомами азота в молекуле и высокой энергетической связи среди газов – 940,5 кДж/моль. Поэтому при обычной температуре азот реагирует только с литием. В природе азот известен в виде комплексных кислородных ионов, редко – в виде $[NH_4]^+$ или $[SCN]$. Соли этих ионов известны лишь как современные образования, за исключением селитры. Самыми важными природными соединениями являются соли $[NO_3]$ в сочетании с K и Na, которые относятся к растворимым и подвижным. Концентрируются в условиях сухого пустынного климата.

Неорганические соединения азота встречаются в незначительных количествах. Из соединений азота, в которых он проявляет степень окисления –3, практическое значение представляет аммиак и его производные – соли аммония и аминокислоты (строительные белки живых организмов).

Известно 42 минерала азота, из них 10 нитратов и 10 сульфатов. Геохимические барьеры: биогеохимический, сорбционный.

В организме человека содержание азота в эритроцитах крови составляет 5,2%, что в 4 раза больше, чем в плазме; в волосах и ногтях – около 15%. Азот является составной частью аминокислот, белков, витаминов, гормонов. Образует полярные связи с атомами водорода и углерода в биомолекулах. Аминогруппа $-NH_2$ с основными свойствами выполняет важную функцию в молекулах нуклеиновых кислот. Организм человека и животных должен получать часть необходимого азота в виде аминокислоты, так как организм не в состоянии синтезировать все из них. Растения могут усваивать азот из почвенного раствора и элементарный газообразный азот из воздуха.

Растворимость азота в воде такая же, как и кислорода. При повышении его содержания в крови может возникнуть кессонная болезнь, которая считается профессиональной для водолазов при быстром подъеме их с глубины. Пузырьки элементарного азота при резком падении давления выходят из крови и закупоривают мелкие сосуды, что может привести к параличу и смерти.

Наиболее токсичные среди азотистых соединений цианиды, меньше – оксиды азота, нитраты, нитриты. Оксид азота образуется при сжигании горючего в двигателях самолета. Он является одним из факторов, разрушающих озон.

Растения беднее азотом (1,5–3,0% в сухом веществе), чем животные (7,5–10,0%) и бактерии (9,6%). Среди растений встречаются нитрофилы: амарантус (до 16% NO_3 в сухом веществе), пырей, пшеница, табак, иван-чай, крапива, хмель, малина и др.

Дефицит азота (в виде белковых соединений) характерен для живых организмов большинства природных ландшафтов. По органам растений азот распределяется неравномерно. В картофеле, огурцах и кабачках он сосредоточен в кожуре, капусте – в кочерыжке и верхних листьях, моркови – в сердцевине. Допустимые уровни содержания нитратов для открытого грунта разные у каждого вида культур.

Среди наиболее важных глобальных загрязнителей ландшафтов азот занимает одно из первых мест. В последнее время складывается отрицательный баланс инертного атмосферного азота в результате использования его растениями и человеком для производства азотных удобрений. За счет вносимых удобрений в некоторых почвах (под овощными культурами) создается избыток нитратов и нитритов, которые аккумулируются в растениях и поступают в организм животных и человека.

Основное количество техногенного азота попадает в атмосферу в форме его оксидов, которые создают условия для формирования кислотных дождей и туманов, которые наносят ущерб строительным сооружениям. Кроме того, оксиды азота NO_2 и NO относятся к парниковым газам и могут влиять на климат. Избыток азота в водоемах приводит к их зарастанию.

Фосфор

Фосфор – распространенный, жизненно необходимый токсичный неметалл. Атом имеет один стабильный изотоп ^{31}P и радионуклид ^{32}P с периодом полураспада 14,3 суток и ^{33}P – 25,3 суток. Среднее содержание фосфора в земной коре 0,1% (0,1), почве – $8\text{--}10^{-2}$, золе растений – 7%, речных водах – 20 мкг/л. В организме человека содержится 650 г фосфора. Суточное потребление с пищей – до 2000 мг. Период полувыведения – 2055 суток.

У фосфора высокая энергия ординарных связей (P–P), что дает большое число аллотропных модификаций. Наиболее распространен белый α -P, встречается также красный и черный фосфор. Белый фосфор химически активный и взаимодействует со многими металлами и неметаллами с выделением большого количества тепла. Образуются фосфиды (Ca_3P_2 и др.) и фосфаты – соли фосфорной кислоты. В концентрированных растворах при кислой pH

фосфаты формируют полифосфаты типа полимеров – структурные аналоги нуклеиновых кислот. Как и азот, проявляет валентность от P^{5+} до P^{3-} .

Известно большое число токсичных галогенидных соединений фосфора (фториды, хлориды, оксифториды, оксихлориды), а также сульфохлорид и гидрид.

Фосфор известен в природе в виде комплексного кислородно-го иона $[PO_4]^{3-}$. Соли трехосновной кислоты дают однозамещенные растворимые фосфаты и труднорастворимые двух- и трехзамещенные соли.

Фосфорная кислота слабая и легко вытесняется угольной и серной. Этим объясняется миграция фосфора и его солей, большая роль его в живом веществе, многочисленность и разнообразие фосфорнокислых соединений в зоне гипергенеза. Характерным осадителем фосфора являются карбонатные соединения.

Наиболее распространены в природе соединения фосфора поверхностного происхождения (50%), в два раза меньше их в гидротермальных жилах и пегматитах разных магм, на долю первично-магматических соединений приходится 5%. Наиболее многочисленны соединения фосфора с алюминием (30%), железом и марганцем (18), кальцием (15), медью и цинком (10%).

Накопление фосфора в гипергенных условиях связано с биогеохимическими процессами. Основные черты его миграции определяют два минерала – фосфорит и вивианит.

Известно 239 минералов фосфора, из них 178 гидрофосфатов, 41 фосфат и 9 силикатов. Геохимические барьеры фосфора: щелочной, карбонатный, сорбционный. Элемент слабо подвижный в щелочной среде и более подвижный в кислоте.

Фосфор является составной частью нуклеиновых кислот, фосфолипидов, нуклеотидов (АТФ, АДФ), протоплазмы и клеток растительного и животного происхождения. Он регулирует процессы фотосинтеза, обмена азота, мембранные, буферные и другие реакции. Участвует в углеводном, жировом и азотном обмене растений, в составе костей. Фосфорная буферная система является основной в системе крови. Сахара и жирные кислоты не могут быть использованы клетками в качестве источников энергии без предварительного фосфорилирования. А. Е. Ферсман назвал его элементом жизни и мысли.

В организме человека 86% фосфора входит в состав тканей костей и зубов. Нормальное соотношение $P : Ca$ составляет 1 : 2. Присутствует в каждой клетке тела (ДНК). Участвует во всех физиологических процессах.

В продуктах питания максимально накапливается в плавленом сыре (0,8%), печени (0,5), овсе (0,4), яйцах и рыбе (0,2%).

Заболевания, вызванные недостатком фосфора: рахит, пародонтоз, снижение усвоения кальция. У растений замедляется рост, появляется крапчатость, увядание листьев, сокращение периода плодоношения. Доступность фосфора повышают витамин D и жиры.

Заболевания, вызванные избытком фосфора: нарушение всасывания магния и железа. Он ухудшает состояние пресных озерных водоемов, вызывая их зарастание, как и азот. При этом снижается содержание кислорода, но увеличивается содержание хлорофилла, цветение.

Ряд соединений фосфора используют в качестве лекарственных препаратов. Фосфорорганические соединения, содержащие связь C—P, являются сильными нервнопаралитическими ядами, входят в состав боевых отравляющих веществ.

Используется в производстве удобрений, инсектицидов, синтетических моющих средств, при обработке металлов. Наибольшее количество фосфора поступает в природную среду при добыче, производстве и использовании фосфорных удобрений и инсектицидов. Он встречается в отходах металлургических и химических производств, органического синтеза, пластмасс, производства спичек, пиротехнических изделий.

Мышьяк

Редкий, физиологически активный токсичный полуметалл. В природе известен стабильный ^{75}As (100%). Среднее содержание мышьяка в земной коре — $1,5 \cdot 10^{-4}$ ($1,8 \cdot 10^{-4}$), почве — $5 \cdot 10^{-4}$, золе растений — $3 \cdot 10^{-5}$ %, речных водах — 2 мкг/л. В организме человека содержится 18 мг мышьяка. Суточное потребление с пищей — 1 мг. Период полувыведения — 1–40 суток.

У мышьяка слабо выражены металлические свойства, он характеризуется повышенной кислотностью, As^{5+} является ангидридом, а As^{3+} — слабым основанием. Проявляет повышенное сродство к хлору, водороду, кислороду, сере, фтору. Входит в состав многих металлоорганических соединений. Такие арсины образуют устойчивые соединения с переходными металлами. Мышьяк трудно поддается десорбции, которая снижается со временем. Некоторые бактерии участвуют в метилировании и алкилировании мышьяка с образованием летучих форм.

Геохимия мышьяка более сходна с сурьмой и висмутом, чем с фосфором. Его свойства зависят от pH среды и термодинами-

ческих условий. В природе встречаются следующие валентности и заряды: As^{3+} , As^{3-} , As^{5+} , $[\text{AsO}_4]^{3-}$.

Известны минеральные виды арсенатов с Fe^{3+} , Cu , Pb , Zn , Co , Bi , U , Ca , Mg (около 60), многочисленны сульфаноионы (35). В гипергенной зоне ведущее место занимает As^{5+} , однако более устойчивы соединения As^{3+} . Мышьяк сорбируется глинами и илами, арсенаты мигрируют в океан.

Известно 368 минералов мышьяка (преобладают гипергенные), из них 213 гидроарсенаты и арсенаты. Основное количество их представлено в силикатной форме.

Геохимический барьер мышьяка восстановительный сероводородный. Элемент слабо подвижный в любой обстановке.

Мышьяк концентрируется в печени, почках, селезенке, легких, костях, волосах. Содержание его в цельной крови – 2,5 мг. Много его в мозговой ткани и мышцах. Накапливается в организме постепенно и не выводится из него полностью, что используется в судебной медицине при определении отравления мышьяком. Мышьяк участвует в окислительно-восстановительных реакциях, может заменять фосфор. Активирует SH-содержащие ферменты (метилтрансферазы) и угнетает их при интоксикации. Предполагается участие мышьяка в нуклеиновом обмене, синтезе белка и гемоглобина.

Естественные источники мышьяка: морская рыба (особенно печень), устрицы, креветки (147 мг/кг), лангусты, коровье молоко. В морской воде содержится 2–5 мкг/л.

Заболевания, вызванные недостатком мышьяка: повышение содержания в организме Cu и Mn , нарушение функции хромосом и митохондрий, угнетение рождаемости и роста.

Заболевания, вызванные избытком мышьяка: арсенозы, депрессия, расстройство памяти, речи, слуха, зрения, обоняния, внимания; поражение кожи; рак гортани, легких и глаз; лейкоз; энтероколит; аномалии скелета и мочеполовой системы; замедление роста. Токсичная доза его 5–50 мг, летальная – 50–340 мг. Соединения As (III) более токсичны, чем As (V). У мышьяка самая высокая патологичность, выявлено 19 патологий.

Подвижность мышьяка в почвах прямо пропорциональна уровню его поступления и обратно пропорциональна времени и содержанию железа и алюминия. Наиболее токсичными в почве являются арсенат натрия и его оксид. Токсичность мышьяка может быть снижена внесением в почву FeSO_4 и CaCO_3 , фосфатных удобрений.

На растения мышьяк действует в основном как ингибитор обмена веществ, резко снижая урожайность, особенно при недостатке фосфора. Концентрируется в корневой системе растений. Морские животные и растения наиболее богаты мышьяком. Токсичность соединений для водных растений возрастает в ряду: арсин → → арсениты → арсенаты → органические соединения. Растения – концентраторы мышьяка: планктон, съедобные грибы. В растениях стимулирует фиксацию азота и рост ряда азотобактерий. Много его содержится в растительных маслах.

В медицине для регулирования рН и ионных равновесий используются арсенат натрия и калия, мышьяковистый ангидрид.

Мышьяк используется в сплавах, полупроводниках, пестицидах, стеклах. Входит в состав боевых отравляющих веществ (иприт, люизит). Основные источники загрязнения мышьяком следующие: добыча и обогащение руд мышьяка и других металлов, предприятия по производству пестицидов, удобрений, тепловые электростанции, предприятия металлургической, машино- и приборостроительной, стекольной, химической промышленности. Много мышьяка в пыли перечисленных производств, сточных водах, бытовом мусоре.

Сурьма

Токсичный, редкий полуметалл. Среднее содержание сурьмы в земной коре равно $0,2 \cdot 10^{-4}$ ($3 \cdot 10^{-5}$)%, почве – 0,9 мг/кг, речных водах – 1 мкг/л. В организме человека содержится 8 мг сурьмы. Суточное потребление с пищей – 48 мкг (усваивается 1–15%). Период полувыведения 40–730 суток.

Сурьма обладает амфотерными свойствами с валентностями 3 и 5. Природные соединения принадлежат к различным группам: самородная сурьма и сплавы с серебром и мышьяком, сульфиды, оксиды, соли сурьмяной кислоты.

В зоне гипергенеза сурьмяные руды окисляются, образуя кермесит, оксиды и охры. Большая часть сурьмы остается на месте, так как слабо мигрирует.

Известно 150 минералов. Преобладают сульфиды. Геохимические барьеры сурьмы: кислородный, сорбционный. Элемент слабо подвижный в любой среде.

Сурьма стимулирует некоторые биопроцессы, хотя ее не относят к жизненно важным элементам. Соединения Sb(III) имеют большее родство к эритроцитам, Sb(V) – плазме крови. Накапливается в почках, скелете, крови, волосах, щитовидной железе. Бло-

кирует тиоловые группы, оказывает мутагенное действие. В биогеохимических провинциях с избытком мышьяка в организме человека увеличивается также количество сурьмы. Оба элемента накапливаются в щитовидной железе, угнетая ее функцию, и вызывают развитие эндемического зоба. Синергизм сурьмы и мышьяка связан с их способностью к образованию соединений с серо-содержащими лигандами. При попадании большинства соединений сурьмы и висмута в пищеварительный тракт они не оказывают токсического действия, так как их соли подвергаются гидролизу с образованием слаборастворимых соединений, которые не всасываются желудочно-кишечным трактом.

Заболевания, вызванные избытком сурьмы: пневмония, фиброз костного мозга, рак легких. При острой интоксикации – лихорадка, снижение давления, дерматит, экзема. Токсичная доза сурьмы 100 мг. $Sb(V)$ менее токсичен, чем $Sb(III)$.

Концентрирует сурьму капуста. В растениях ведет себя аналогично фосфору. Повышенные дозы фосфора препятствуют поступлению сурьмы в растения. В наземных растениях содержание Sb составляет 0,06 мг/кг сухой массы. Концентрируется в корнях и вегетативных органах.

Используется для придания прочности другим металлам, в аккумуляторных батареях, подшипниках. Загрязняют сурьмой атмосферу предприятия черной и цветной металлургии, предприятия, производящие цемент, кирпич, а также сжигающие уголь. Сурьма является элементом-спутником в отходах и выбросах многих производств, в минеральных удобрениях.

Висмут

Редкий, розоватый, хрупкий токсичный металл. Висмут устойчив к действию кислорода и воды. Растворим в концентрированной азотной кислоте. В природе известен один стабильный изотоп ^{209}Bi (100%) и следы радионуклида ^{210}Bi с периодом полураспада 5,01 дня с β - и α -типом распада (продукт распада радона).

Среднее содержание висмута в земной коре составляет $0,48 \cdot 10^{-5}$ ($1,9 \cdot 10^{-5}$), почве – 0,2 мг/кг, золе растений – 1 мг/кг, речных водах – 0,1 мкг/л. В организме человека содержится 230 мкг висмута. Суточное потребление с пищей – 20 мкг. Период полувыведения – 5 суток.

Висмут имеет положительные и отрицательные заряды ионов и комплексные анионы с O, S, Se, Te. В геохимии преобладают устойчивые трехвалентные соединения сульфаноионов (Bi_2S_3),

которые характеризуются высокой поляризацией, деполяризацией и контрполяризацией. Оксид Bi_2O_3 – типично основной, известен катион $[\text{BiO}]^+$, но он редкий в природе. Элемент образует соли преимущественно с анионами. Галоидные соединения висмута летучи. Распространены соли кислородных кислот с преобладанием карбонатов. Висмут имеет самое близкое сходство со свинцом. Соли сильных кислот висмута неустойчивы. Органические соединения висмута существуют только в анаэробных условиях.

Главными гипергенными минералами висмута являются карбонаты, серый бисмит и лимонно-желтая охра висмута. Эти вторичные минералы слабо мигрируют. Ближайшие его аналоги – Sb и Pb. Не образует тиосолей.

Известно более 140 минералов висмута. Преобладают халькогениды (105). Основные минералы самородный Bi и галено-висмутин PbBi_2SO_4 . Оксиды и сульфиды висмута устойчивы. Его соли сильных кислот и органические соединения неустойчивы. В висмутидах главным пороодообразующим катионом является свинец, часто встречается медь и серебро, иногда селен, мышьяк, сурьма. В интерметаллах чаще других встречаются Pd, Pt, Pb.

Более 90% висмута получают попутно из руд цветных и редких металлов. Сырьем служат свинцовые, частично медные и оловянные концентраты.

Геохимические барьеры – кислородный, карбонатный, щелочной. Частично мигрирует в сильнокислой среде.

В организме человека висмут концентрируется в печени, костях, мышцах, легких. Повышенное поступление висмута у курильщиков. При попадании солей висмута в пищеварительный тракт они не оказывают токсического действия, так как подвергаются гидролизу с образованием слаборастворимых соединений, которые не всасываются желудочно-кишечным трактом. На этом основано применение висмута как лекарственного препарата. Всасывание висмута самое низкое среди полуметаллов.

Заболевания, вызванные избытком висмута: энцефалопатия, гингивит, стоматит. Токсичная доза 300 мг. Дефицита висмута в организме человека не зарегистрировано.

Используется в электронике, сплавах, производстве катализаторов, лекарств, косметических средств и красителей. В медицине используется в вяжущих, обволакивающих, анацидных (защита нервных окончаний) препаратах: бийохинол, бисмоверол, пентабисмол, викалин, гикаир, ксероформ, дерматол и др. Хлорид висмута (BiOCl) используется для образования искусственного перламутра.

Наибольшее количество висмута в природную среду под воздействием техногенеза поступает в виде пыли или со сточными водами, в отвалах производств при добыче, переработке и производстве его, а также Pb, Sn, W, Ni, благородных и других металлов. Он содержится в выбросах производств керамики, пластмасс, глазури, красок, медицинских препаратов, огнетушителей, полупроводников и гальваники.

5.4. Химические элементы VIA-группы

В VIA-группу Периодической системы Д. И. Менделеева входят следующие химические элементы: O, S, Se, Te, Po. За исключением полония, эти элементы относятся к неметаллам. Общее название элементов VIA-группы – халькогениды (в переводе с греческого – «образующие руды»).

Атомы химических элементов VIA-группы имеют по шесть валентных электронов на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня. Из них две *p*-орбитали заполнены наполовину. Атомы кислорода способны образовывать, как правило, две связи с атомами других элементов, а другие элементы этой группы – 2, 4 и 6 связей.

В зависимости от состояния электронной оболочки у элементов VIA-группы проявляются разные степени окисления. В соединениях с металлами и водородом они проявляют степень окисления –2. В соединениях с кислородом и неметаллами сера, селен и теллур могут иметь степени окисления +4, +6, иногда +2.

Кислород по электроотрицательности (3,5) уступает только фтору (4), а во фтороксиде (F₂O) степень окисления кислорода положительная и равна +2. С остальными химическими элементами кислород проявляет степень окисления, равную –2. Исключением является перекись водорода и ее производные, в которых кислород имеет степень окисления –1. В живых организмах O, S и Se образуют биомолекулы в степени окисления –2.

В группе по вертикали в ряду O → S → Se → Te → Po увеличиваются радиусы атомов и ионов, восстановительная активность. Эти свойства приводят к ослаблению неметаллических свойств халькогенов при переходе от кислорода к теллuru.

В соединении с водородом S, Se и Te образуют газы с неприятным запахом, за исключением кислорода, образующего воду: H₂O – H₂S – H₂Se – H₂Te. В водных растворах они проявляют слабокислотные свойства, но сила кислот возрастает в направлении

теллура. Сера, селен и теллур образуют два ряда кислотных оксидов: ЭО_2 и ЭО_3 и, соответственно, кислотных гидроксидов состава $\text{H}_2\text{ЭО}_2$, $\text{H}_2\text{ЭО}_3$.

Кислород

Кислород – самый распространенный, ведущий, жизненно необходимый, чрезвычайно реакционноактивный парамагнитный неметалл. Образует оксиды со всеми химическими элементами, за исключением инертных газов.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 8. Известно 3 стабильных изотопа: ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,048%), ^{18}O (0,20%). Радиоактивные изотопы короткоживущие.

Среднее содержание кислорода в земной коре 47,4 (46,5)%, гидросфере – 85,9, живом веществе – 70%, почве – 0,2 мг/кг, золе растений – 1 мг/кг. В организме человека содержится 43 кг кислорода. Суточное потребление с пищей – 2600 г у мужчин, 1800 г – у женщин. Период полувыведения – 14 суток.

Молекулы газообразного кислорода представлены дирадикалом O_2 , очень редко трирадикалом O_3 (озон). Окислительные реакции, сопровождающиеся выделением энергии (горение), характерны для органических соединений. Энергетические характеристики высокие, поэтому образуется прочная водородная связь в воде и ковалентная связь с другими элементами. В соединениях имеет отрицательный заряд, за исключением положительного заряда в связи с еще более сильным окислителем фтором (OF_2).

Оксиды кислорода имеют кислую (высшие оксиды) или амфотерную (низшие оксиды) природу и для многих металлов малорастворимы в воде. Оксиды кремния, железа и алюминия (силикаты, алюмосиликаты), а также углерода и серы (карбонаты, сульфаты) являются главными минеральными составляющими Земли. Здесь он определяет возможность существования высших организмов. Наиболее распространена в природе связь кислорода и кремния (кварц).

Озон (O_3) – одна из аллотропных модификаций кислорода. Образуется из O_2 под действием электрического разряда в кислороде (молния в грозу) и ультрафиолетового излучения. Озон является более сильным окислителем, чем кислород. Окислительное действие озона на органические вещества связано с образованием радикалов, которые инициируют радикально-цепные реакции с биоорганическими молекулами. Такие реакции приводят к повреждению и гибели клеток, микроорганизмов. Это от-

рицательное свойство озона используется для решения практических задач и стерилизации питьевой воды и воздуха (процесс озонирования).

Кислород в свободном состоянии проникает в глубины гидро- и литосферы. Известно 2730 минералов кислорода, из них 850 силикатов (кварц и др.). Сырьевые ресурсы не ограничены. Основной источник – сжиженный воздух. В воде зимой растворено 4 мг/л, летом – 6 мг/л кислорода. Геохимические барьеры: окислительный, органогенный. Относится к активным мигрантам.

В организме человека кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ – белков, жиров и углеводов, используется для дыхания, биологического окисления в свободном и связанном виде. При дыхании кислород проникает в кровь и соединяется с гемоглобином, образуя легко диссоциирующее соединение оксигемоглобин. В капиллярах кислород отщепляется от гемоглобина и диффундирует в клетки и ткани, где он окисляет различные вещества. В конечном результате образуется углекислый газ, который выдыхается, и вода. Создается запас энергии для других процессов. Регенерация кислорода совершается в растениях, в результате чего круговорот кислорода поддерживает его постоянный уровень.

Экологически значим недостаток кислорода. Живые организмы не выдерживают более чем 10%-го изменения содержания O_2 в воздухе по сравнению с предыдущей или последующей эпохами.

Норма концентрации озона в воздухе производственных помещений 100 мкг/м^3 . При концентрации его в количестве 120 мкг/м^3 человек теряет работоспособность при нагрузке, при 160 – ухудшается функция легких, при 200 мкг/м^3 – появляются раздражение в горле и кашель. Среднесуточная концентрация озона в незагрязненных районах $20\text{--}60 \text{ мкг/м}^3$. В загрязненных районах количество O_3 увеличивается в приземном слое. Озон защищает атмосферу от ультрафиолетового излучения. Разрушают его атомы хлора в составе фреонов и NO.

В организме человека кислород подобен электричеству в электроприборах. Антиоксиданты (витамины С, Е, А и др.) не дают сжечь клетки, молекулы, выполняя роль защитных кожухов от постоянно образующихся свободных его радикалов. Токсичная доза кислорода – 300 мг.

Техногенез ведет к снижению свободного кислорода в атмосфере. Кислород используется для выплавки стали, при резке металлов, в химической промышленности и других видах производств.

Баланс фотосинтетического кислорода в атмосфере определяют два фактора: первый – оптимальное развитие океанического планктона и растительности материков; второй – ограничение использования окисляющихся или горючих веществ.

Сера

Сера относится к распространенному жизненно важному токсичному неметаллу. Имеется несколько аллотропных модификаций, из которых наиболее устойчива S_8 к действию воздуха и воды. Реагирует с кислотами-окислителями. Число изотопов серы с учетом ядерных изомеров – 11. Наиболее распространен стабильный ^{32}S (95,02%).

Среднее содержание серы в земной коре $2,6 \cdot 10^{-2}$ ($3,3 \cdot 10^{-2}$)%, почве – $8,5 \cdot 10^{-2}$, золе растений – 5%, речных водах – 3,72 мг/л. В организме человека содержится 98–140 г серы. Суточное потребление с пищей – 0,85–0,93 г при норме 90 мкг. Период полувыведения – до 140 суток.

В твердой и газовой фазе сера состоит из полимеров S_8, S_6, S_4, S_2 , что сближает ее с C, N, P. Она имеет заполненный $2d$ уровень и может образовывать устойчивые ковалентные связи. Типичные валентности: $S^{2-}, S^0, S^{2+}, S^{4+}, S^{6+}$. Менее устойчива S^{2+} , более устойчива – S^{6+} .

Сера является активным кислотным элементом. Геохимия серы определяется сульфидно-сульфатными взаимопереходами, в которых могут участвовать сульфатредуцирующие бактерии. В земных условиях сера является концентратором солнечной энергии, поглощение которой происходит при восстановлении сульфатов, а также образование H_2S и сульфидов, а ее выделение – при окислении сульфидов и элементарной серы.

Известны четыре минеральных типа серы: в самородном состоянии, сульфиды, сульфаты, сульфосоли. Растворимость соединений серы не одинакова. Кислые сульфиды легко растворимы. Другие сульфиды трудно растворимы, за исключением щелочных металлов. Сульфаты легко растворимы, за исключением соединений с Pb, Co, Sr, Ba. Образование серы в осадочных породах происходит в процессе восстановления сульфатов битумами. По геохимической значимости сера занимает второе место после O_2 .

Известно более 760 минералов серы. Преобладают сульфиды и сульфаты. Геохимические барьеры серы: испарительный, сорбционный. Мигрирует в кислой и окислительной среде.

В функциональном отношении сера сходна с азотом. Она определяет биологическую активность белков, сосредоточена в них, входит в состав инсулина. Основное количество серы сосредоточено в мягких тканях: мышцы, печень, кожа, кровь. Достаток серы обеспечивает здоровую кожу, ногти. Серосодержащие аминокислоты – цистин, метионин. Поддерживает баланс кислорода в головном мозге. В организме сера подразделяется на белковую и небелковую.

У микроорганизмов и растений из сульфатов почв образуются сераорганические аминокислоты, у высших животных органическая сера окисляется до сульфатной.

Наибольшее содержание серы установлено в лебедовых, крестоцветных, папоротниках, хвощах, злаках, зонтичных. В пищевых продуктах содержание серы пропорционально количеству белков и повышено в мясных продуктах, рыбе, горохе.

Высокую токсичность имеет сероуглерод (CS_2), используемый в производстве искусственного волокна. Он растворяет жиры, смолы, фосфор, серу. Оксиды серы в атмосфере в избытке влияют на легочную систему.

Заболевания, вызванные недостатком серы: образование цистинových мочевого камней.

Используется в химической промышленности. Основным загрязнителем является сернистый газ. Сульфаты влияют на органолептические свойства воды, и концентрация SO_4^{2-} не должна превышать 500 мг/л.

Основными загрязнителями природной среды соединениями серы являются установки сжигания минеральных топлив (до 90% и более), сернокислотные, суперфосфатные производства, цветная металлургия, железнодорожный транспорт, автотранспорт, крекинг углеводородов. По среднему модулю техногенного воздействия сера занимает пятое место после натрия, хлора, кальция и железа.

Селен

Очень редкий, летучий, токсичный, биологически необходимый неметалл серого цвета. Красный цвет имеет аморфный селен. Меняется электропроводность в зависимости от освещения. На воздухе горит, не взаимодействует с водой, растворяется в концентрированных щелочах и кислотах. Сходен с S и Te и относится к элементам сульфурофильной группы.

Среднее содержание селена в земной коре $5 \cdot 10^{-6}$ ($8 \cdot 10^{-6}$)%, почве – $1 \cdot 10^{-6}$ ‰, золе растений $3 \cdot 10^{-5}$ ‰, речных водах – 0,02 мкг/л.

В организме человека содержится 14 мг селена, достигая максимума в 18–20 лет и снижаясь к 60–70 годам. Суточное потребление с пищей – 0,15–0,2 мг. Период полувыведения для разных органов от 11 до 100 суток.

Селен по своим свойствам примыкает к сере, поэтому широко распространен в сульфидных рудах меди и никеля. Типичны селениды (соединения H_2Se) и селенаты $[SeO_4]^{2-}$. Наиболее устойчивы кислородные соединения четырехвалентного селена (SeO_2 – сильный окислитель), поэтому в зоне гипергенеза селенаты обычно превращаются в селениты и рассеиваются. Наиболее характерны селениды следующих металлов: Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , реже Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} .

В экзогенных условиях селенит-ион легко восстанавливается до элементарного селена, который сорбируется гидроксидами железа, поэтому основная его масса не мигрирует далеко и накапливается на месте разрушения сульфидных минералов. Водородные соединения селена (H_2Se) газообразные и ядовитые, являются сильными восстановителями. Кислоты и оксиды селена – средние или сильные окислители.

Известно более 40 собственных минералов селена, в том числе один самородный, большинство селениды, 12 оксидов и других соединений (все 12 из зоны окисления). Геохимические барьеры селена: восстановительные сероводородный и глеевый. Элемент подвижный и слабоподвижный в окислительной обстановке.

Селен концентрируется в сетчатке глаз. Выполняет роль кофактора одного из ферментов, который препятствует повреждению клеток свободными радикалами (побочными продуктами клеточного метаболизма) и способствует росту клеток, поэтому вместе с витамином Е выступает как антиоксидант, замедляя старение. Выводит тяжелые металлы из организма (Cd , Hg , As , Pb , Ag , радионуклиды). Замедляет течение рака, стимулирует иммунитет. Противостоит нарушениям хромосомного аппарата. Ускоряет процесс рассасывания и заживления омертвевшей зоны инфаркта миокарда. Он может замещать серу в активных центрах ферментов, что приводит к изменению течения биохимических процессов. Может также быть антагонистом серы.

Известно более 20 заболеваний, вызванных недостатком селена: болезнь Кашина – Бека, остеопороз с деформацией суставов и позвоночника, малый рост, гиперлордоз поясничного отдела позвоночника, брахидактилия, дефицит кальция, увеличение разме-

ров сердца с очаговыми некрозами, точечное омертвление сердечной мышцы и последующее развитие сердечной недостаточности, поражение скелетных мышц, кровоизлияния в кожу, дистрофия и очаговые некрозы различных органов с нарушением их функций, вторичный дефицит цинка. Возникают при низком поступлении селена, при хронической интоксикации тяжелыми металлами, при тяжелых заболеваниях печени. Повышается риск инфаркта миокарда и рака. Содержание оптимизируется при поступлении селенметионина по 50–100 мкг в сутки, витамина E, ликвидации дефицита цинка. В живых организмах селенаты (M_2SeO_4) и сульфаты (M_2SO_4) – антагонисты. Поэтому введение сульфатов приводит к выведению из организма избыточных соединений селена. Селенодефицитные территории выделены в Китае (30% площади). Углеводы затрудняют усвоение селена.

Заболевания, вызванные избытком селена: потеря волос и разрушение ногтей, пожелтение кожи, повреждение зубной эмали, артриты, анемия, нервные расстройства, хронические дерматиты, усталость, потеря аппетита, увеличение селезенки. Токсичная доза его составляет 5 мг и проявляется при замене серы в аминокислотах. С избытком селена известно 9 патологий. Интоксикация селеном встречается редко.

Растения-концентраторы: кукуруза, проростки пшеницы, дрожжи, чеснок, лук, грибы (мухоморы, шампиньоны, боровики), помидоры, капуста брокколи, из рыб – корюшка, треска. Астрагал является индикатором концентрации его в почвах или породах. В кислых почвах Se с трудом усваивается корневой системой. Источники селена в пищевых продуктах: рис и другие крупы, морепродукты, черный хлеб, орехи (фисташки), чеснок, астрагал.

В почвах автотрофные бактерии могут окислять селен, переводя его в растворимое состояние, а другие бактерии и актиномицеты восстанавливают его до элементарного состояния. Концентрация селена в почвах происходит в пустынных природных зонах (концентратор – астрагал).

Используется в электронике и фотоконирующих устройствах, солнечных батареях, полупроводниках. Основные загрязнения природной среды селеном исходят от предприятий по производству селена, цветных металлов, фосфатных удобрений, стекла, фотоматериалов, полупроводников, керамики, эмалей, резиновотехнических изделий, светящихся составов.

Теллур

Редкий, рассеянный, токсический полуметалл, на воздухе не горит, не взаимодействует с водой и HCl , растворим в HNO_3 .

Кларк теллура в земной коре равен $0,5 \cdot 10^{-6}$ ($3 \cdot 10^{-7}$)%, почве – $7,4 \cdot 10^{-5}$, гидросфере – $3 \cdot 10^{-7}$ %, живом веществе – $2 \cdot 10^{-6}$ %. В организме человека содержится 600 мг теллура. Суточное потребление с пищей – 0,6 мкг. Период полувыведения – до 38 суток.

Теллур резко отличается от серы и селена. Для него наиболее устойчивые четные валентности. Большое число электронных оболочек и наличие незаполненной f -подгруппы обуславливают большие размеры атомов и ионов, малые значения энергетических показателей, более низкую термическую и химическую устойчивость многих его соединений.

В соединениях типа H_2Te он дает чисто металлические соединения. Из кислородных соединений более устойчив TeO_2 . Теллур образует минералы с ограниченным числом халькофильных элементов большого атомного веса: золотом, ртутью, свинцом, висмутом, серебром, медью, никелем. В природе распространена ассоциация золото – висмут – теллур.

Основное соединение теллуриит (TeO_2) встречается редко. Получают при очистке меди из анодного шлама. Концентрируется в золоторудных месторождениях.

Теллур извлекают попутно при переработке сульфидных медных, отчасти свинцовых руд, а также золото-серебро-теллуридных руд. Более 2/3 мирового производства получают при переработке халькопирита. При окислении сульфидных минералов Te осаждаются с гидроксидами железа.

Известно более 110 минералов теллура. Преобладают теллуриды и сульфотеллуриды. Основная часть их приходится на различные соединения с Vi и благородными металлами, а остальная – на Cu , Fe , Ni , Co , Pb и др. Геохимический барьер теллура – кислородный. Мигрирует частично в щелочной среде.

Теллур обнаружен в живых организмах. Норма его в тканях и органах не установлена. Биологическая функция неизвестна. Аккумулируется в печени, почках, легких, мышцах. В организме он замещает серу в тиоловых группах, что приводит к снижению или угнетению деятельности ферментов.

Избыток теллура вызывает выпадение волос. Токсичная доза – 0,25 мг, летальная – 2 г.

Концентратор теллура – чеснок.

Используется в сплавах, в электронике, для получения химических реактивов, катализаторов. Техногенная миграция не изучена.

Высокая концентрация теллура отмечена в пыли свинцово-цинковых и медных перерабатывающих предприятий, в выбросах собственных производств, при электролитической очистке металлов, на резиново-технических, стекольных и фарфоровых производствах.

Полоний

Редкий, радиоактивный, сильно токсичный металл. Период полураспада ^{209}Po составляет 105 лет. В земной коре встречается в виде следов в урановых рудах. Получают при нейтронной бомбардировке висмута. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 33. В природе встречены следы четырех радионуклидов с коротким периодом полураспада с α - и γ -типом распада.

Полоний образуется при распаде ^{222}Rn . Один из наиболее сильных α радиоизлучателей. Имеет 27 радионуклидов, самый токсичный ^{210}Po с периодом полураспада 138,4 дня. Биологическая функция неизвестна.

Среднее содержание полония в земной коре весьма низкое – следы в урановых рудах ($2 \cdot 10^{-15}\%$), гидросфере – $2 \cdot 10^{-11}\%$, почве – $0,12 \cdot 10^{-3}$ Бк/м². В организме человека около 18,5 Бк полония, из них 11,8 Бк – в костях. Суточное потребление с пищей – 0,118 Бк. Период полувыведения – до 80 суток. В природные воды поступает в ультрамикрочлеществах. В биосферу поступает в основном аэральным путем.

Полоний склонен к образованию псевдоколлоидов, которые возникают при адсорбции его ионных форм на коллоидных частицах диоксида кремния, органических веществ. Адсорбция ионообменная.

Наиболее устойчивый Po^{4+} . Способен к комплексообразованию с различными анионами. Концентрирует табак, поэтому попадает в легкие курильщиков. Повышенное содержание его в лишайнике ягеле – основном корме оленей. Попадает из атмосферы.

В организме животных концентрируется в костях, в других органах – в десятки и сотни раз ниже. Повышено содержание полония у жителей северных районов, питающихся мясом оленей.

Используется как источник тепла в космическом оборудовании и источник α -частиц для научных исследований. Техногенез полония связан с образованием антропогенных концентраций радия, урана и тория.

5.5. Химические элементы VIIA-группы

В VIIA-группу входят следующие химические элементы: фтор, хлор, бром, йод, астат. Эту группу называют галогенами (в переводе с греческого «солепорождающие»). В эту группу часто включают водород, однако его свойства существенно отличаются от свойств галогенов и он рассматривается нами отдельно в начале работы.

На валентных орбиталях атомов галогенов находится по семь электронов: два на *s*- и пять на *p*-орбиталях. До завершения оболочки благородных газов недостает одного электрона. Поэтому галогены обладают большим сродством к электрону и являются сильными окислителями, образуя однозарядные галогенид-ионы. Все они являются типичными неметаллами и имеют большое сходство в химических свойствах при некоторых различиях (размеры атомных радиусов и строение внутренних электронных оболочек).

В ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I \rightarrow At$ увеличиваются радиусы атомов, уменьшаются энергия ионизации и сродство к электрону, электроотрицательность. Меньшее сродство к электрону у фтора (328 кДж/моль), чем у хлора (349 кДж/моль), объясняется значительным электронным отталкиванием атомом фтора, что обусловлено его меньшими размерами. Тем не менее, фтор является наиболее сильным окислителем среди галогенов.

Для галогенов характерно многообразие химических соединений. Элементарные галогены (нулевая степень окисления) представляют собой двухатомные неполярные молекулы. Появление нечетных положительных степеней окисления +1, +3, +5, +7 атомов Cl, Br, I, At связано с переходом электронов на *d*-орбитали. Например, атом хлора имеет один неспаренный электрон в нормальном состоянии и пять свободных *d*-орбиталей с низкой энергией. В зависимости от поглощаемой энергии атом может быть переведен в возбужденное состояние с тремя, пятью или семью неспаренными электронами. У фтора, наоборот, отсутствие низколежащих *d*-подуровней приводит к тому, что процесс возбуждения оказывается невыгодным. Поэтому для фтора характерна постоянная валентность, равная единице. Кислородные соединения галогенов термически нестабильны.

Галогены в виде различных соединений входят в состав тканей живых организмов. Хлор и йод являются незаменимыми элементами.

Фтор

Распространенный, сильно летучий токсичный неметалл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 7. Наиболее распространен стабильный ^{19}F (100%).

Среднее содержание F в земной коре – $9,5 \cdot 10^{-2}$ ($6,4 \cdot 10^{-2}$)%, почве – $2 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $1 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах – 0,1 мг/л. В организме человека содержится 4,6 г фтора. Суточное потребление с пищей – 1,5–1,8 мг. Период полувыведения до 1000 суток, для мягких тканей – 11, для костей – 1450 суток.

Фтор имеет семь электронов на внешнем уровне. Для приобретения устойчивой электронной структуры ему достаточно присоединить один электрон. Это определяет высокую реакционную способность фтора и наличие его в природе в свободном состоянии в виде молекулы F_2 . Среди галогенов это самый активный элемент с высокой электроотрицательностью. Наиболее характерная валентность –1 и +1. Является сильным окислителем и реагирует со всеми металлами и даже с инертными газами (XeF_2). В свободном состоянии молекула газа F_2 не реагирует с O_2 . При окислении сульфидных минералов осаждается с гидроксидами железа. Замещает гидроксильные группы. Наиболее устойчивое соединение CaF_2 , которое входит в состав костной системы. Токсичный газ HF_2 хорошо растворяется в воде, образуя агрессивную плавиковую кислоту.

В кислой среде фтор дает большое количество комплексных соединений с Al, Si, Fe, Ca, Mg, B, а при $\text{pH} < 2$ – с Ti, Zr, Hf, Sc, TR. Многие из этих соединений хорошо растворимы.

Радиус иона фтора близок ионному радиусу кислорода и гидроксил-иона, поэтому в сложных комплексах может их замещать. Фтористые соединения трудно растворимы, поэтому флюориды резко отличаются от солей других галоидов. Повышенное содержание фтора обнаружено в ряде термальных источников. В известняках фтор осаждается кальцием (CaF_2).

Известно 134 минерала фтора, из них 58 силикатов, 26 фторидов. Основной минерал – флюорит (CaF_2), фторапатит [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$], криолит [Na_3AlF_6]. Геохимические барьеры: органогенный, испарительный. Подвижен фтор в любой геохимической обстановке.

В организме человека всасывается 60–97% фтора, поступившего в желудочно-кишечный тракт. Фтор концентрируется в зубах, костях (до 4 г), мышцах (до 6 мг), коже (13 мг), хрящах (200 мг/кг), крови (0,3 мг). Фтор может быть конкурентом йода в синтезе гормонов щитовидной железы. С возрастом содержание F в костях увеличивается. Всасывание улучшается соляной кислотой, фос-

фатами, сульфатами, Fe^{3+} ; ухудшается – Ca, Mg, Al (альмагель и т. п.). Вместе с Ca и Mg образует центры кристаллизации апатита в костях, инициирует минерализацию, но не предупреждает переломы. Может замещать йод в щитовидной железе. По деструктивному действию на живое вещество фтор стоит на втором месте после ртути.

Заболевания, вызванные недостатком фтора: фтороз, кариес, остеопороз, ухудшение роста, заживления ран и переломов, иммунодефицит с хроническим тонзиллитом и аденоидами. Фтор предохраняет зубную эмаль от кариеса, входя в состав фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Он содействует осаждению кальция фосфата, ускоряя процесс образования прочных кристаллов. Для нормирования фтора в организме его добавляют в зубные пасты или фторируют питьевую воду, доводя содержание элемента до 1 мг/л. Однако при незначительном избытке фтора в питьевой воде (1,2 мг/л) зубная эмаль становится хрупкой и возникает заболевание флюороз (фтороз).

Заболевания, вызванные избытком фтора (при концентрации в питьевой воде 1,5–5 мг/л или 0,1–0,5 ммоль/л): флюороз зубов, у детей ранняя дифференцировка скелета, у взрослых – сочетание остеосклероза с остеопорозом и остеомаляцией; остеохондроз и спондилез, кифоз, обызвествление связок, желчекаменная и мочекаменная болезнь. Токсичная доза – 20–80 мг, летальная – 2 г.

Природные формы фтора малодоступны для растений, а техногенный фтор может активно ими захватываться.

Концентратором фтора среди растений является чай. Норма содержания для растений – 0,04–100 мг/кг сухого вещества, в кормах допускается 30–40 мг/кг сухого вещества. Источники фтора среди продуктов питания в порядке убывания: крупа перловая (1,15 мг/кг), гречневая (1,08), пшено (0,97), мясо птицы (0,9), творог (0,823), хлеб (0,76), картофель (0,54), капуста и морковь (0,5 мг/кг).

Используется в химической промышленности, как флюс в металлургии (CaF_2) и производстве алюминия (AlF_3). Основными промышленными источниками выбросов фтора в окружающую среду являются энергетические установки, металлургия, алюминиевая промышленность, производство фосфатных удобрений, кирпичное и стекольное производство.

Хлор

Распространенный токсичный неметалл. Тяжелый газ с резким запахом. Кларк хлора в земной коре – $1,3 \cdot 10^{-2}$ ($1,8 \cdot 10^{-2}$)%, в почве – $1 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $1 \cdot 10^{-2}$ %, речных водах – 7,8 мг/л. В организ-

ме человека содержится 95 г хлора. Суточное потребление с пищей – 3–6,6 г (среднее – 5,2). Период полувыведения – до 10–12 суток.

Химически хлор весьма активный и сходный с фтором. Имеет большой размер иона. Обладает восстановительными свойствами. В природе встречается в виде неорганических и органических, простых и комплексных соединений. Наиболее устойчивые природные валентности –1, +1. Типична устойчивая связь Cl_2 . Его соединения с водородом легко растворимы в воде. Наибольшее сродство к нему проявляют S, Cu, Ag, Au, Tl, Hg, Pd, Pt, Cd.

Хлор входит в силикаты, фосфаты, титанаты и другие соединения, где является заменителем кислорода и гидроксидов. В железных шляхах рудных месторождений он фиксирует Ag, Hg^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb, Bi. Из многочисленных кислородных соединений хлора в природе встречаются в условиях пустынь соли наиболее окисленных оксидов – Cl^{7+} , $[\text{ClO}_4]^-$, в чилийской селитре. Они легко растворимы. Труднее растворимы перхлораты K, Rb, Cs. Все галогиды – нечетные элементы нечетной группы таблицы Менделеева, поэтому для них типично рассеяние, летучесть, легкая растворимость солей и подвижность ионов.

Основной геохимический цикл миграции хлора связан с гипергенными процессами в почвах, морях, озерах, солевых комплексах, растениях и его соединениях с Mg, Na, Ca, K.

Известно 135 минералов хлора. Преобладают гидрохлориды (68), силикаты (20), бораты (11). Основной минерал – галит (NaCl).

Геохимические барьеры: биогеохимический, испарительный. Хлор подвижен в любой геохимической обстановке. Его ресурсы неисчерпаемы.

Ион хлора в организме человека равномерно распределен по внеклеточной жидкости, концентрируется в железах желудка и активизирует фермент пепсиноген, преобразуя в пепсин (катализатор гидролиза белков). Обеспечивает ионные потоки через клеточные мембраны. Под воздействием HCl образуются гормоны предстательной железы. Раствор 0,85 % NaCl используется как кровезаменитель. Участвует в поддержании осмотического давления и кислотно-щелочного состояния организма, регулирует pH крови и ее состав. В соединении с K и Na регулирует давление, выводит шлаки из организма, улучшает функцию печени.

Недостаток ионов хлора вызывает выпадение волос и зубов, истощение нервной системы, общую усталость. Наиболее токсичные соединения хлора: яд и лечебное средство сулема (HgCl_2), диоксины (ClO), пестициды ДДТ и диэдрин, боевые отравляющие

вещества (более 50). Хлор и его соединения в дозе 0,1–0,5 мг/кг разрушают структуру ДНК и хромосом. Элементарный хлор (Cl_2) является высокотоксичным газом, который применялся как отравляющее вещество в Первую мировую войну.

Наиболее богаты хлором растения пустынь, особенно солянка, солерос. В зонах достаточного увлажнения содержание хлора в растениях низкое, поэтому приходится использовать поваренную соль при приготовлении продуктов питания. Хлор влияет на органолептические свойства воды, и его содержание не должно превышать 350 мг/л.

Используется в химической промышленности, в производстве пестицидов, как отбеливатель. Избыточное содержание хлора характерно в местах добычи и переработки соли, получения целого ряда токсичных хлорорганических соединений. Фреоны разрушают озоновый слой Земли, а диоксины и ДДТ (дуст) провоцируют раковые заболевания. ПДК газообразного хлора в воздухе составляет 0,001 мг/л.

Бром

Редкий, летучий, биологически активный токсичный неметалл. Жидкость с резким запахом. Среднее содержание брома в земной коре составляет $0,37 \cdot 10^{-4}$ ($2,4 \cdot 10^{-4}$)%, почве – $5 \cdot 10^{-4}$, золе растений – $1,50 \cdot 10^{-2}\%$, речных водах – 20 мкг/л. В организме человека содержится 200 мг брома. Суточное его потребление с пищей – 6,5–7,5 мг. Период полувыведения до 8–18 суток.

Характерно образование двухатомных молекул брома (Br_2). Основные степени окисления: Br^- (бромиды), Br^+ (гипобромиды), Br^{3+} (бромиты), Br^{5+} (броматы), реже Br^{7+} (перброматы). Взаимодействует с Al, Mg, K, Na, Fe, Zn, Bi, Sb и другими с образованием растворимых соединений. Бромид-ион может замещать ионы хлора и йода в организме.

По свойствам бром ближе примыкает к хлору, но уступает ему по своей реакционной способности. Бромная кислота сильнее соляной. Бром мигрирует в виде растворимых соединений. В редких случаях образует твердые соединения бромистого серебра в железных шляпах серебряных месторождений. Кислородные соединения непрочны. Бромиды встречаются совместно с хлоридами и накапливаются в остаточных щелоках соляных растворов с калием и магнием. Как примесь имеется в поваренной соли.

Известно 4 редко встречающихся минерала брома: эмболит, бромаргирит, йодобромит, бромирит. Как примесь содержится в природных рассолах, соляных озерах, морской воде. Основные его соединения известны с S, Se, Te, P, As, Sb. Геохимические барьеры брома: органогенный, испарительный. Элемент подвижен в любой геохимической обстановке.

Бром легко всасывается в желудочно-кишечном тракте. Он концентрируется в щитовидной железе, гипофизе и других железах внутренней секреции, в крови и волосах. Встречается во всех органах. Накопление брома увеличивается при дефиците хлора. Он является составной частью желудочного сока. Оптимальная доза успокаивает центральную нервную систему и восполняется морской водой при купании. Соединения брома усиливают активность коры надпочечников.

Заболевания, вызванные избытком брома: ринит, бронхит, энтерит, конъюнктивит, неврологический синдром, сонливость, атаксия, снижение функций органов чувств, бред с галлюцинацией, раздражения (высыпания, усиление секреции железистого аппарата) слизистых оболочек и кожи. Токсичная доза брома 3 г, летальная – 35 г. Для удаления избытка брома из организма вводят до 25 г в сутки NaCl и назначают обильное питье воды.

Признаки заболеваний при дефиците брома не установлены.

Содержание брома в почвах колеблется от 5 до 40 мг/кг. Больше его количество в почвах развитых на вулканических породах или в прибрежно-морских районах, торфяниках и солончаках.

В медицине бром применяется как успокаивающее средство в транквилизаторах (KBr, NaBr, бромкамфора), противорвотных (бромпирид) и дофаминпрепаратах (бромкриптин).

В культурных растениях содержание бора колеблется от 0,002 до 120 мг/кг сухого вещества. Растения – концентраторы брома: наземные растения (15 мг/кг) – редька, огурцы, фасоль, клевер, грибы; морские растения (740 мг/кг). В листьях растений его содержание больше, чем в корнях. Чувствительны к повышенной концентрации картофель, шпинат, сахарная свекла, лук; устойчивы – морковь, табак, помидоры, сельдерей, дыня.

Используется в качестве добавок к топливу, пестицидам, ингибиторам горения, в фотографии. Токсична тяжелая жидкость брома – бромформ, а также колибромированные дифенилы в химическом синтезе и как огнезащитные соединения.

Техногенная концентрация бора связана с добычей и переработкой солей калия и магния, с использованием нефтяных и рассольных вод, сжиганием топлива и природными газовыми аномалиями.

Йод

Очень редкий, токсичный, биологически важный и незаменимый тяжелый неметалл. Среднее содержание йода в земной коре составляет $0,14 \cdot 10^{-4}$ ($4,7 \cdot 10^{-5}$), почве – $5 \cdot 10^{-4}$, золе растений – $5 \cdot 10^{-3}$ %, речных водах – 7 мкг/л.

В организме человека содержится 11–20 мг йода, в щитовидной железе – 16–40 ммоль/кг сухого вещества. Суточное потребление с пищей – 0,1–0,2 мг, потребность человека в йоде – 60–200 мкг в сутки. Период полувыведения – до 100–120 суток.

Относительно низкая электроотрицательность йода делает неустойчивыми соединения I и обуславливает образование I₂. Среди галогенов он относительно инертный элемент. Низкие энергетические показатели и самый большой среди галогенов ионный радиус препятствуют его химической связи с другими элементами, поэтому основное количество йода в геохимических системах находится в виде несвязанных йодид- или йодид-бромид ионов. Этим обусловлено его широкое рассеяние и высокая подвижность.

Йод характеризуется высокой поляризуемостью, образует сильный анион по своим кислотным свойства. Энергия решеток минералов с этими анионами наименьшая из всех известных в геохимии. Он образует комплексные анионы – йодаты [IO₃]⁻, [IO₄]⁻. Известны соединения йода с серебром, медью, ртутью, кальцием, натрием, магнием, свинцом, аммонием. Большая часть его находится в рассеянном состоянии. Элемент накапливается в остаточных соляных водах и озерах, в продуктах жизнедеятельности водных растений, в нефтяных водах и грязевых вулканах, в пустынных областях. Соли йода легко растворимы, за исключением его соединений с медью, серебром, свинцом.

Известно 9 минералов йода. Преобладают йодиды меди, серебра и брома. Источник йода – минерализованные подземные воды: йодо-бромные, йодные, нефтяных и газовых месторождений.

Геохимический барьер йода: органогенный. Элемент исключительно подвижный в любой геохимической обстановке.

Основной потребитель йода – щитовидная железа. Имеется в мышечной, костной ткани и крови. Ведущие функции йода – регулирование скорости биохимических реакций, обмена веществ и витаминов, температуры тела, роста и развития организма, индуцирует повышенное потребление кислорода тканями.

Йод регулирует функцию щитовидной железы, сжигает жир. Для синтеза тироксина используется активный йод. Некоторые йодиды представляют собой сложный анион I³⁻, который занимает

место активного йода и может вызывать зобогенный эффект с гипотиреозом.

Блокируют транспорт йода в щитовидную железу Br, At, тиоционат, селеноцианид, нитраты (которые образуются из органических нитрилов), перхлорат, перренат, роданиды, резорцин, салицилаты, пертехненат; капуста, брюква, рапс, горчица белая и черная, клевер белый, маниок, кукуруза, батат, просо, бобы, молодые побеги бамбука, турнепс. Антагонисты йода: Hg, Sb, As, S, F. Йод улучшает рост, активизирует умственную активность, положительно влияет на функцию волос, кожи, зубов, ногтей. В Беларуси отмечается дефицит йода.

Дефицит йода вызывает многочисленные тяжелые заболевания: эндемичный зоб (увеличение железы), гипотериоз (недостаточность функции железы), недоразвитие скелета у детей, генетические дефекты, болезнь Хошимото. Из лекарственных препаратов используются стабилизаторы pH и ионных равновесий (йод, микройод, йодиол, йодонат, йодопирон, йодовидон).

Облучение радионуклидом ^{131}I приводит к появлению злокачественной опухоли щитовидной железы, а также лейкоза и лимфом.

Заболевания, вызванные избытком йода: тиреотоксикоз, триада Базедова, токсическая аденома щитовидной железы, аллергия. Токсичная доза йодидов – 2 мг, летальная – 35 г.

Содержание йода в почвах колеблется в основном от 0,1 до 40 мг/кг. В подвижную форму переходит 1–25% от общего его количества.

Йод поступает с поваренной солью, морской рыбой (сельдью, пикшей, треской), морскими водорослями, креветками, омарами, устрицами, молоком.

Растения-концентраторы: водоросли, морские губки. Для наземных растений нормальным содержанием в листьях считается 40 мг/кг, избыточным – более 40 мг/кг, недостаточным 2–5 мг/кг сухой массы. В морских растениях его содержание может достигать 1500 мг/кг. В пищевых продуктах йода больше в фасоли, ячмене, ржи, свекле, чесноке, грибах, пчени, морской рыбе.

Используется как дезинфицирующее и фармакологическое средство, в пищевых добавках, красителях, катализаторах, фотографиях.

Большое количество техногенного йода поступает при сжигании угля, нефти, газа, торфа. Радионуклиды образуются на различных этапах ядерного цикла: при добыче и переработке сырья, изготовлении концентратов топлива, эксплуатации реакторов, переработке отходов атомных станций.

Астат

Редкий, тяжелый радиоактивный неметалл. Астат не изучен из-за короткого периода полураспада. Получают искусственным путем для целей исследования при нейтронной бомбардировке ^{209}Bi .

Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 29. Наиболее известны искусственные радионуклиды ^{210}At и ^{211}At с периодом полураспада соответственно 8,1 и 7,2 ч с α -типом распада.

Для астата типичны промежуточные свойства между неметаллами (близок к ^{131}I) и металлами (Po, Pb). Растворяется в органических растворителях и характеризуется малой летучестью. В водном растворе восстанавливается SO_2 и окисляется Br_2 , осаждается сероводородом.

Общее содержание его в земной коре до 1,6 км оценивается в 70 мг. В организме связывается с белками и накапливается в щитовидной железе.

Геохимический барьер восстановительный сероводородный.

Биологическая роль астата и содержание его в организме человека неизвестны.

5.6. Химические элементы VIIIA-группы

В VIIIA-группу входят инертные газы: гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe, радон Rn. Гелий – единственный *s*-элемент в *p*-группе инертных газов. Все эти газы бесцветны и состоят из одноатомных молекул. Они растворяются в воде. Отличаются высокой электропроводностью и светятся при электрическом разряде: гелий – желтым, неон – красным, аргон – синим, криптон – зеленовато-лиловым, ксенон – фиолетовым, радон – ярко-белым. По мере увеличения порядкового номера от неона к радону в два и более раза возрастают их атомная масса и плотность. Гелий, как начальный элемент в группе, в пять раз отличается малыми величинами по атомной массе и плотности от соседнего неона.

Химически инертные газы неактивны. Получены фторидные и кислородные соединения ксенона, которые не устойчивы и полностью гидролизуются, а также фторидные – криптона. Биологическая функция их неизвестна.

Инертные газы широко используются в промышленности и лабораторной практике, их избыток приводит к отравлению организма.

Гелий

Инертный газ, один из важнейших элементов Вселенной. Объем гелия в атмосфере – $5,2 \cdot 10^{-4}\%$ (5,2 мг/т). Время нахождения в атмосфере 10^7 лет. Состоит из однородных молекул газа. Слабо растворяется в воде. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 5. В природе известны 2 изотопа гелия. Наиболее распространены ^4He (99,99 %), ^3He (0,000138 %). Атомный радиус гелия 128 пм. Элемент имеет самую высокую прочность ядра (α -частица). Является продуктом α -распада многих тяжелых элементов и термоядерных реакций. Степень окисления нулевая. Слабо растворяется в природных водах.

Кларк гелия в земной коре $0,8 \cdot 10^{-6}\%$ ($6 \cdot 10^{-5}$ см³/т). Элемент попутной добычи газов (7% в природном газе). В значительных количествах содержится в подземных водах при низкой температуре и в низких концентрациях в застойных водах. Источниками и месторождениями гелия могут быть углеводородные газовые струи, радиоактивные минералы, минеральные источники, глубинные дислокации, замкнутые куполовидные структуры. Собственные минералы не установлены. Концентрация гелия возрастает в зонах тектонических разломов.

В организме человека гелий хорошо всасывается желудком. Заболевание, вызванное избытком гелия, – асфиксия. Период полувыведения 7–60 мин.

Используется гелий при водолазных работах на больших глубинах, в аэростатах и приборах для низкотемпературных исследований. Добыча газа ведется интенсивно, поэтому его потери возросли.

Неон

Очень редкий, бесцветный, инертный газ, практически без запаха. Взаимодействует с газообразным фтором. Объем в атмосфере составляет $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ ($2 \cdot 10^{-3}\%$ по массе). Время нахождения в атмосфере 10^7 лет. Инертность неона высокая и в этом отношении он может конкурировать только с гелием. Легкий газ, но тяжелее гелия в 5 раз.

Элемент представлен одноатомными молекулами газа, инертен, химических соединений нет. Хорошо растворяется в воде. Легче воздуха, поэтому он утерян Землей.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 9. Элемент представлен тремя стабильными изотопами: ^{20}Ne (90,48%), ^{22}Ne (9,251%), ^{21}Ne (0,27%). Радиус атома – 160 пм. Степень окисления нулевая.

Среднее содержание неона в земной коре $7 \cdot 10^{-9} \%$ ($7,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$). Биологическая функция не установлена.

Получают неон из атмосферного воздуха, хотя он легче воздуха и частично теряется Землей. Используется в осветительных приборах. Не токсичен, но избыток его может вызвать асфиксию.

Аргон

Очень редкий, бесцветный, инертный газ без запаха. Среди инертных газов – самый распространенный. Объем в атмосфере – 0,934 % (1,286 % по массе). Общие ресурсы $6,59 \cdot 10^{19}$ г. Хорошо растворим в воде и органических растворителях. Природный аргон образуется в результате распада ^{40}K . Биологическая функция неизвестна.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 15. Наиболее распространены стабильные изотопы: ^{40}Ar (99,6 %), ^{36}Ar (0,387 %), ^{38}Ar (0,063 %). Радионуклид ^{42}Ar долгоживущий – 33 г, период полураспада ^{37}Ar – 34,8 дня и ^{39}Ar – 269 лет.

Среднее содержание Ar в земной коре $1,2 \cdot 10^{-4} \%$ ($2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$). Практически не вступает в химическое взаимодействие с другими элементами. Образует неустойчивые соединения – клатраты. Хорошо растворим в воде.

Используется для создания инертной атмосферы в лампах накаливания и в высокотемпературной металлургии, в геохронологии (K–Ar метод).

Аргон получают из атмосферы. Мировое производство его составляет 700 000 т/год. Присутствует в вулканических газах, время жизни 28 000 лет.

Криптон

Очень редкий, инертный, бесцветный газ без запаха. В атмосфере содержание криптона – $1,14 \cdot 10^{-4}$ об. %. Реагирует с фтором, но KrF_2 неустойчив в воде.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 27. Радионуклиды живут от нескольких минут до 10 лет (^{85}Kr). Искусственный радионуклид ^{85}Kr распадается за 10,72 года. Радиус Kr^+ – 169, ковалентный – 189 пм. Кларк Kr в земной коре – $1 \cdot 10^{-9} \%$ ($4,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}$), гидросфере – $6,7 \cdot 10^{-12} \%$. Основное соединение – KrF_2 , неустойчиво в воде. Образует клатраты.

Получают из атмосферного воздуха. В атмосфере представлен одноатомной молекулой. Мировое производство 8 т/год. Избыток радиогенного ^{82}Kr типичен для минералов селена.

Попадает в организм через легкие и распределяется по всем органам. Концентрируется в легких и жировой ткани, костном мозге. В организме человека содержится около 383 кБк криптона. Биологическая функция не установлена. Избыток его в организме вызывает асфиксию.

Используется криптон в электровакуумной и световой технике, ^{85}Kr – в качестве индикатора износа деталей, как световой эталон длины (1 м – длина, равная 1650763,73 длины волны оранжево-красной линии атомного спектра ^{86}Kr).

Ксенон

Очень редкий инертный газ. В земной коре его содержание составляет $9 \cdot 10^{-10}\%$, в атмосфере – $9 \cdot 10^{-6}\%$ по объему, общее количество $2,02 \cdot 10^{15}$ г. Атом состоит из девяти стабильных изотопов и большого числа радионуклидов с коротким периодом полураспада (от нескольких минут до девяти суток). Химически более активный, чем криптон. Известны соединения ксенона с фтором и кислородом. Наиболее устойчивый XeF_4 . В природных условиях соединения ксенона неизвестны.

В организме человека попадает с воздухом атмосферы через дыхательные пути, ведет себя аналогично криптону, но больше растворим в крови и в жировой ткани. Полное выведение из организма происходит через 10–30 часов. Может входить в белковые молекулы и обладает сильным анестезирующим действием на человека. Биологическая функция неизвестна.

Техногенное загрязнение связано с выбросами ядерных реакторов. ПДК ксенона в легких, крови, мышцах и жировой ткани соответственно 3, 1, 3, 3 мЗв в неделю при преимущественном накоплении в жировой ткани.

Радон

Тяжелый, бесцветный и радиоактивный газ, токсичен. В некоторых местностях уровень содержания радона в воздухе превышает допустимый. Встречаются радоновые воды, которые используются для лечебных целей. Его среднее содержание в атмосфере – $5 \cdot 10^{-18}\%$ (500 т), по объему – $6 \cdot 10^{18}\%$, больше всего – в воздухе над почвой (1 атом/мл воздуха). В помещениях радона больше, чем в атмосфере. Элемент суперактивный биологически, экологически, радиотоксикологически. Обеспечивает 30% естественного облучения на Земле. Обуславливает естественную радиоактивность воздуха.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 28. В природе известны следы трех радионуклидов с α - и γ -типом распада: ^{222}Rn с периодом полураспада 3,82 дня, ^{220}Rn – 55,6 с, ^{219}Rn – 3,96 с. Наиболее мощный источник естественной радиации.

Кларк радона в земной коре $n \cdot 10^{-16}\%$, атмосфере – $7 \cdot 10^{-17}\%$, речных и питьевых водах содержится 0,37–3,7 Бк/л, артезианских 10–40 Бк/л, лечебных водах – более 100 кБк/м³.

Образует клатраты и соединения с фтором, имеет высокую растворимость в воде. Хорошо растворим в органических растворителях (углеводороды, жировые кислоты). Сорбируется углем, силикагелем. Радон сорбируется на поверхности тел и прочно удерживается органическими и неорганическими составами, при нагревании он десорбируется. В норме оказывает сильное стимулирующее биологическое действие, высокое поступление его губительно для жизни.

В организм радон поступает с воздухом и водой, распределяется равномерно, быстро выносится с выдыхаемым воздухом. Накапливается в жировой ткани, костях и надпочечниках. Основная патология при избытке радона – рак легких, он усиливает также активизацию других канцерогенов. Лечебными для организма считаются воды, содержащие более 100 кБк/м³. В некоторых районах радоном обогащены артезианские воды.

Строительные материалы могут быть сильным источником радона (в 1000–5000 раз больше по сравнению с фоном). Радон накапливается в помещениях с пластиковыми материалами и красками на эпоксидной основе. Источник получения – ^{226}Rn . ПДК ^{222}Rn в воздухе рабочих помещений – $3 \cdot 10^{-11}$ Ки.

Средняя концентрация радона в воздухе жилых помещений составляет 25 Бк/м³. Его выделяет бетон и бытовой газ при сгорании. При этом риск заболевания раком легких составляет 3–4 случая на 1000 человек, при 200 Бк/м³ – 30–40 случаев.

Основные источники техногенного поступления радона: добыча и переработка радиоактивных руд, нефтедобыча, строительная индустрия. На верхних этажах зданий эмиссия радона ниже, чем в подвалах и на первом этаже.

Глава 6

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ *f*-БЛОКА

Химические элементы *f*-блока образуют две самостоятельные группы:

- редкоземельные элементы (РЗЭ) – Y, La, лантаноиды Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; к ним иногда относят Sc;
- трансураниевые элементы – Ac и актиноиды – Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Ku, Ns.

Скандий Sc, иттрий Y и лантан La находятся в третьей группе Периодической системы Д. И. Менделеева, а лантаноиды и актиноиды вынесены за ее пределы. Это подчеркивает их групповое сходство, но не индивидуальные особенности. Они по структуре *s*-уровня сходны с *s*-элементами второй группы (Ca, Ra и др.). Заряд в ионизированном состоянии определяется количеством электронов на *s*- и *f*-уровнях, иногда *s*-, *f*- и *d*-уровнях. Это связано с сильным экранированием глубоких валентных орбит вышележащими и создает преобладание сходных свойств.

6.1. Лантаноиды

По строению электронных оболочек лантаноидов от La до Nd выделена симметрия октаэдрическая, от Pm до Cd и от Tb до Er – тетраэдрическая, у Tm, Yb, Lu – октаэдрическая. С этим связано некоторое отклонение физических свойств у отдельных элементов. Существует несколько классификаций лантаноидов по их электронному строению и свойствам. Целесообразно разделить лантаноиды две подгруппы: цериевую – а) La, Ce, Pr, Nd; б) Pm, Sm, Eu (Gd); иттриевую – а) Tb, Dy, Ho, Er; б) Tm, Yb, Lu.

Сложность систематики лантаноидов связана с химическими различиями в земной коре. Все они активны и разлагают воду, легко растворяются в разбавленных кислотах, проявляют основные

свойства, являются комплексообразователями, их соли почти не подвергаются гидролизу. Однако растворимость их соединений, основность, рН начала гидролиза, потенциалы ионизации элементов не регулярно возрастают от La к Lu. При общей групповой валентности лантаноидов +3 элементы Ce, Pr и Tb устойчивы в состоянии +4, а Sm, Eu, Yb – в состоянии +2.

Элементы иттриевой подгруппы по сравнению с цериевой устойчивее на воздухе. Сродство к кислороду понижается с возрастанием порядкового номера. Все элементы не взаимодействуют со щелочами, соединяются с галогенами. Гидроксиды выпадают в виде аморфных осадков. Распространенность лантаноидов в земной коре убывает с увеличением атомного номера, содержание четных лантаноидов выше, чем нечетных. В одном и том же минерале в различных условиях залегания могут присутствовать разные лантаноиды.

Церий

Редкоземельный, распространенный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 28. В природе известен ^{140}Ce (88,48%), ^{142}Ce (11,08%), ^{138}Ce (0,25%), ^{136}Ce (0,19%). Радионуклиды распадаются за время от нескольких часов до 140 дней с образованием β - и γ -частиц.

Среднее содержание церия в земной коре – $68 \cdot 10^{-4}$ ($6,1 \cdot 10^{-3}$)%, почве – 43 мг/кг, растительности – 1,2 мг/кг сухого вещества, в организме человека 0,12 мг/кг. Содержание в костной ткани около $2,7 \cdot 10^{-4}$ %, в крови – менее 0,002 мг/л, в других органах на два порядка ниже. Биологическая функция церия не изучена.

В земной коре проявляет валентность +3 и +4. Основность повышенная среди РЗЭ. Имеет высокую степень подвижности, уступая иттрию и лантану. Химически активный и сходный с лантаном элемент, образует комплексные соединения. Близкий по свойствам к Ca, Mg, Ti, Zr. Оксид Ce_2O_3 легко переходит в CeO_2 . Гидроксид CeOH , сульфиды и фториды реагируют с кислотой. Хлорид церия выпадает первым среди лантаноидов.

Церий имеет самое высокое количество минералов среди РЗЭ (более 50), преобладают силикаты и карбонаты. Известные минералы – монацит, бастензит. Металлогенический потенциал более 700 млн т.

Обогащение церием и легкими лантаноидами происходит в основном на породах повышенной щелочности, так как в этих условиях менее устойчивы их карбонатные и фторидные комплексы.

В наземной растительности содержание Се изменяется от 250 до 16000 мкг/кг сухой массы. Растения-концентраторы – капуста, картофель, мхи, лишайники. В пшенице больше накапливается в стеблях и листьях.

Высокие поступления церия в атмосферу относительно фона зафиксированы для предприятий по производству фосфатных удобрений, электронной и электротехнической промышленности, меньшие – для предприятий черной и цветной металлургии, в теплоэнергетике.

Искусственные радиоизотопы церия имеют высокую радиационную опасность, вызывая лучевые поражения.

Празеодим

Редкоземельный мало распространенный общетоксичный мягкий металл с высокой реакционной способностью. Медленно реагирует с кислородом, быстро с водой. Число изотопов празеодима с учетом ядерных изомеров – 26. В природе известен ^{141}Pr (100%). Период полураспада радионуклидов составляет от нескольких часов до нескольких дней.

Среднее содержание празеодима в земной коре – $9,5 \cdot 10^{-4}\%$, в почве – 7 мг/кг, биосфере – 3,8 мг/кг, в крови и сыворотке человека менее 0,05.

Празеодим сходен по свойствам с церием. Устойчивый в валентных состояниях +3 и +4, но имеет более низкий потенциал перехода $\text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+}$, меньшую основность и размер атома. Металлический Pr реагирует с водой и кислотами. Его оксид слабо растворим в воде.

Нечетный Pr при относительной распространенности образует два минерала. Концентрируется в монаците и бастензите. Добывается попутно с лантаноидами. Металлогенический потенциал Pr 50 млн т.

В наземной растительности содержание Pr колеблется от 60 до 300 мкг/кг сырого вещества. Растение-концентратор – капуста.

Используется в сплавах для получения постоянных магнитов, в оптических стеклах. Техногеохимия Pr не изучена, но сходна с La и Се.

Неодим

Редкоземельный относительно распространенный общетоксичный мягкий металл. Медленно реагирует с холодной водой, но быстро с горячей. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 24.

В природе известно 7 стабильных изотопов и 1 радионуклид ^{144}Nd с периодом полураспада $2,1 \cdot 10^{15}$ лет.

Среднее содержание в земной коре – $38 \cdot 10^{-4}$ ($7,6 \cdot 10^{-4}$)%, в почвах – 28 мг/кг, растениях – 300 мкг/кг сухой массы

Последний из элементов лантаноидной подгруппы с октаэдрическим заполнением электронов. По сравнению с Се имеет меньшую основность, размер атома, более высокий потенциал ионизации, термическую устойчивость. В природе устойчив в состоянии окисления Nd^{3+} . В металлическом состоянии реагирует с водой и кислотами. Известны 24 минерала неодима, из них 11 силикатов, 6 карбонатов, 5 оксидов. Наиболее обогащены Nd_2O_3 ретциан и эшинит. Металлогенический потенциал неодима 15 млн т (за рубежом).

В организме человека содержание неодима установлено для плазмы (0,002 мг/л) и для легких – $0,006 \cdot 10^{-6}\%$. Вызывает раздражение глаз.

Растения-концентраторы – капуста, лишайники.

Используется в сплавах для получения постоянных магнитов, в оптических стеклах, глазури в стекле.

Техногеохимия не изучена. Может поступать в атмосферу при обработке фосфатных руд, при сжигании твердого топлива, производстве материалов для атомной энергетики.

Прометий

Редкоземельный, радиоактивный токсичный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 27. Период полураспада от нескольких десятков часов до 18 лет (^{145}Pm).

Геохимически сходен с неодимом, по химическим свойствам – с Nd и Eu. Валентность +3. Хорошо растворимы нитраты и хлориды, фториды и комплекс его нерастворимы.

В природе не известен. Получается в миллиграммовых количествах в ядерных реакторах. Возможны следы в урановых рудах.

В организме человека не исследован, но опасен. В опытах на крысах отравление приводит к острой лучевой болезни с глубокими деструктивными и воспалительными изменениями легких, поражением сосудов. Типичны хронические гепатиты, циррозы, лейкемии, опухоли многих тканей и костей. В начальные периоды облучения ^{147}Pm концентрируется в печени и скелете. Период полувыведения его более 1000 суток. Для ускоренного выведения используется пентацин.

Используется в специальных миниатюрных батареях. Радионуклид ^{147}Pm образуется при работе атомных реакторов.

Самарий

Редкоземельный мало распространенный, общетоксичный металл. Относительно устойчивый в сухом воздухе. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 24. В природе известно 4 стабильных изотопа и 3 радионуклида Sm с периодом полураспада $7 \cdot 10^{15}$ лет.

Среднее содержание в земной коре – $7,9 \cdot 10^{-4}$ ($7,3 \cdot 10^{-4}$)%, в почвах – 5,5 мг/кг.

Геохимически наиболее сходный с Tm, Eu по степени заполнения электронного *f*-уровня, по стабильности валентного состояния (+3), низкой основности и другим свойствам. Имеет высокий потенциал перехода $Sm^{2+} \leftrightarrow Sm^{3+}$. Образует оксиды, фториды, хлориды, сульфиды. Оксид самария не растворяется в воде, но окисляется во влажном воздухе.

Известно несколько минералов, в которых самарий может быть минералообразующим: эшенит, уранинит, браннерит и др. Добывается в год около 1000 т.

Содержание самария в крови человека 0,008 мг/л, в мышце сердца – $0,006 \cdot 10^{-6}$ %. В организме человека действует как стимулятор.

В наземной растительности содержание самария изменяется от 100 до 800 мкг/кг, в овощах – 0,2–100 мкг/кг сухого вещества.

Самарий применяется в супермагнитах высокой термической устойчивости, в качестве поглотителя нейтронов в ядерных реакторах, в люминофорах, катализаторах, керамических индикаторах и др.

Техногеохимия самария не изучена. Главные источники природного загрязнения могут быть фосфорное, редкометалльное и урановое производство, сжигание твердого топлива.

Европий

Редкоземельный мало распространенный общетоксичный мягкий металл. Быстро взаимодействует с кислородом и водой. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 26. В природе известно 2 стабильных изотопа: ^{151}Eu (47,8%), ^{153}Eu (52,2%).

Кларк европия в земной коре составляет $2,1 \cdot 10^{-4}$ ($1,2 \cdot 10^{-4}$)%, в почве – 1 г/т, колебания его в наземных растениях 30–170 мкг/кг сухого вещества.

У европия максимальная способность к восстановлению воды с выделением водорода, слабо растворяется в воде. Сходен по свойствам с самарием. Наиболее реакционноспособный элемент среди лантаноидов.

Известен один минерал, в котором концентрация европия достигает 1% («серый» оолитовый монацит), повышено его содержание в ксенотиме. Металлогенический потенциал около 13 млн т.

Ориентировочное содержание европия в крови человека 0,004–0,2 мкг/л, в легких – $0,002 \cdot 10^{-6}\%$. Биологическая функция не известна.

Используется в сплавах для получения постоянных магнитов, органических реагентов, специальных стекол, катализаторов, в керамике и электронике, в люминофорах, лазерах, в новом поколении реакторов на быстрых нейтронах.

Накапливается европий в условиях фосфорного производства, выбросах целлюлозно-бумажных комбинатов.

Радиоизотопы европия получают в ядерных реакторах и используют как источник излучения для гамма-дефектоскопии (^{155}Eu), для лечения новообразований (^{152}Eu).

Гадолиний

Редкоземельный редкий общетоксичный металл. Медленно реагирует с кислородом и водой. Растворяется в кислотах. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 23. В природе известно 6 стабильных изотопов и радионуклид ^{152}Gd (0,20%), который распадается в течение $1,1 \cdot 10^{14}$ лет с образованием α -частиц.

Среднее содержание гадолиния в земной коре $7,7 \cdot 10^{-4}$ ($7,2 \cdot 10^{-4}$)%, почвах – 4 мг/кг.

У гадолиния большое сходство с Y, La, Lu, Sc, Ti. Отличается от европия сильным ферромагнетизмом. По энергетическим показателям атома близок к своим гомологам – Lu, Yb, Y, Nd и актиноидам – Ac, U. Gd химически активный, имеет устойчивую валентность +3, редко +2. В гидратах проявляет свойства основания.

Известно 16 минералов гадолиниевого состава. Наиболее важными по содержанию Gd являются гагаринит, ксенотим. Добывается попутно из редкоземельных руд, имеется в фосфоритах, железно-марганцевых конкрециях океана. Ежегодно добывается около 200 т Gd.

Сведения о содержании гадолиния в организме человека ограничены. В крови и сыворотке его 0,002–0,006 мг/л, в эритроцитах 0,65 мг/л, в легких $0,02 \cdot 10^{-6}\%$. Концентрируется в костях крупного рогатого скота (0,001 г/т). Биологическая функция в живых организмах неизвестна.

В наземных растениях количество Gd изменяется от 2 до 500 мкг/кг, больше его в лишайниках и мхах, мало в овощах (менее 2 мкг/кг)

сухого вещества). Более высокое содержание его в океаническом планктоне (0,07 мг/кг сухого вещества), во взвеси – 0,4 мг/кг сухого вещества.

Используется в производстве магнитов, огнеупоров, в электронике, сплавах, микроволновых печах, криогенных и оптических устройствах, в рентгентехнике и ядерных реакторах как добавка к топливу, в лазерах и защитном противорадиационном покрытии.

Тербий

Редкоземельный общетоксичный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 31. В природе известен ^{159}Tb (100%).

Среднее содержание тербия в земной коре – $1,1 \cdot 10^{-4}$ ($1,9 \cdot 10^{-4}$)%, в почве – 0,7 (0,6) мг/кг.

Тербий – нечетный элемент, наибольшее сходство проявляет с Се по химизму и устойчивости его соединений. Реагирует с водой и медленно окисляется на воздухе. Повышенное его содержание в минералах ниобия, обогащенных иттрием, в самарските и обручевите. Добывается в пределах 10 т.

Сведения о биологической функции тербия и его содержании в организме человека отсутствуют. В наземных растениях количество Tb изменяется от 1 до 120 мкг/кг сухого вещества, больше – в лишайниках и мхах, меньше – в овощах.

Используется в твердотельных лазерах, люминесцентных лампах, магнитных материалах, в рентгентехнике и катализе.

Диспрозий

Редкоземельный, из группы тяжелых иттриевых лантаноидов, реакционноспособный, слаботоксичный твердый металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 24. В природе известно 7 стабильных изотопов. Радионуклид ^{154}Dy распадается в течение $3 \cdot 10^6$ лет с выделением α -частиц.

Среднее содержание в земной коре – $6 \cdot 10^{-4}$ ($4,7 \cdot 10^{-4}$)%, в почвах 2(5) г/т, в биосфере – 3 г/т.

По энергетическим, термическим, механическим свойствам и размерам атома близок к иттрию. В природе проявляет валентность +3, в химии иногда +2 и +4. Металлический Dy бурно реагирует с водой и кислотами, окисляется на воздухе. Оксид и сульфид Dy нерастворимы в воде, сульфат и некоторые фосфаты растворимы.

Известно 25 минералов РЗЭ с повышенным содержанием диспрозия. Наиболее часто он концентрируется с Cd, Yb (10 минералов), а также с Yb, Eu (8 минералов).

Биологическая функция диспрозия не известна. В крови человека содержание диспрозия 0,002–0,1 мг/л, в легких $0,002 \cdot 10^{-6}\%$.

В наземных растениях содержание диспрозия 50–600 мкг/кг сухого вещества, аккумулируют мхи и лишайники. В океаническом планктоне 0,15, во взвеси – 0,4 мг/кг сухого вещества.

Диспрозий широко применяется в промышленности: регулирующие стержни для ядерных реакторов, магнитные сплавы, лазеры, люминофоры, катализаторы, микроволновые приборы, измерители нейтронных потоков, запоминающие устройства в телевизионной аппаратуре.

Гольмий

Редкоземельный, слабо распространенный общетоксичный металл. Число изотопов гольмия с учетом ядерных изомеров – 39. В природе известен стабильный ^{165}Ho (100%). Радионуклид ^{166}Ho распадается в течение 1,117 дня с выделением β -частиц.

Среднее содержание гольмия в земной коре – $1,4 \cdot 10^{-4}$ ($1,5 \cdot 10^{-4}$)%, в почве – $0,7 \pm 0,3$ мг/кг, биосфере – 0,7 г/т.

По структуре электронной оболочки гольмий близок к Y, Er, Dy. Металлический гольмий реагирует с водой и кислотами, проявляет валентность +3. Образует соли, комплексные соединения.

Гольмий не образует самостоятельных минералов и является примесью иттриевых минералов и в фосфатах. Добывается в небольших количествах.

В организме человека биологическая функция и его содержание не установлены. Его относят к элементам, аккумулирующимся в костной системе.

В наземных растениях содержание гольмия изменяется от 30 до 110 мкг/кг сухого вещества, в лишайниках и мхах – 4–70 мкг/кг сухого вещества, в овощах – 0,06–0,10 мкг/кг сухого вещества. В океаническом планктоне его среднее содержание 0,03 мг/кг.

Применяется в оптических стеклах, люминофорах, лазерах, супермагнитах, каталитических фильтрах, в сверхпроводящей керамике.

Эрбий

Редкоземельный, средне распространенный, общетоксичный тяжелый лантаноидный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 25. В природе известно 6 стабильных изотопов. Радионуклиды распадаются в течение нескольких дней и часов с образованием β - и γ -частиц.

Среднее содержание Ег в земной коре – $3,8 \cdot 10^{-4}$ ($3 \cdot 10^{-4}$)%, в почвах – 2 мг/кг.

Медленно покрывается оксидной пленкой на воздухе и медленно реагирует с водой. Растворяется в кислотах. Устойчивая валентность +3, растворимость гидроксида низкая. По физическим и химическим свойствам сходен с La и Y.

Эрбий концентрируется в минералах РЗЭ, особенно в эвксените и гагарините, эвдиалите. Повышено содержание его в акцессорных минералах: цирконе, сфене. Добывается небольшое количество эрбия.

В крови человека содержание эрбия в пределах 0,006–0,03 мг/л, в легких $0,002 \cdot 10^{-6}\%$.

В наземных растениях содержание эрбия колеблется от 80 до 380 мкг/кг, в лишайниках и мхах 10–190 мкг/кг сухого вещества. В океаническом планктоне среднее содержание его 0,09, во взвеси 0,2 мг/кг сухого вещества.

Эрбий используется для изготовления стекол, поглощающих ИК-область спектра, в сплавах с титаном, в лазерах и люминофорах, микроволновой и ядерной технике, в катализаторах и полупроводниках.

Тулий

Редкоземельный, слабо распространенный общетоксичный металл из группы иттриевых лантаноидов. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 28. В природе известен ^{169}Tm (100%). Радионуклид ^{170}Tm распадается в течение 128,6 дня с образованием β - и γ -частиц.

Кларк тулия в земной коре – $0,48 \cdot 10^{-4}$ ($3,6 \cdot 10^{-4}$)%, почве – 0,6 мг/кг.

Медленно окисляется на воздухе, реагирует с водой и кислотами. Геохимически близок к самарию и иттербию, но имеет более высокий потенциал восстановления. Устойчивая валентность +3. Образует простые и комплексные соединения. Добывается попутно с Y, Yb, Lu из комплексных редкоземельных руд.

Информация о содержании тулия в организме человека отсутствует. Биологическая функция неизвестна.

В наземных растениях содержание тулия колеблется в пределах 4–70 мкг/кг, в лишайниках и мхах 1–26, в овощах 0,2–4 мкг/кг сухого вещества. В океаническом планктоне содержится 0,015 мг/кг сухого вещества.

Дорогостоящий элемент. Используется как основной источник излучения в портативном рентгеновском оборудовании, лазерах, рентгенолюминофорах, светодиодах, ядерной технике.

Иттербий

Редкоземельный, средне распространенный, общетоксичный мягкий металл. Медленно окисляется на воздухе, реагирует с водой. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 29. Многочисленные радионуклиды средней радиационной опасности. Радионуклиды распадаются в течение нескольких дней с образованием β - и γ -частиц.

Кларк иттербия в земной коре – $3,3 \cdot 10^{-4}$ ($3,1 \cdot 10^{-4}$)%, почвах – 3 мг/кг, биосфере – 1,9 мг/кг.

Медленно окисляется на воздухе, реагирует с водой и кислотами. Сходен по своим свойствам и своим соединений с Y и Er. Устойчивы его состояния с валентностью +3 и +2.

В организме человека содержание иттербия не установлено. Биологическая функция неизвестна.

В наземных растениях содержание иттербия от 20 до 900 мкг/кг, в лишайниках и мхах 10–900, в овощах 0,08–20 мкг/кг сухого вещества. В океаническом планктоне содержится в среднем 0,07 мг/кг, во взвеси 0,08 мг/кг.

Иттербий используется в датчиках нормального напряжения, катализаторах, рентгентехнике, оптических стеклах.

Лютеций

Редкоземельный, слабо распространенный общетоксичный металл. Атом представлен двумя стабильными изотопами ^{175}Lu (97,41%) и ^{176}Lu (2,59%), многочисленными радионуклидами.

Среднее содержание лютеция в земной коре $8 \cdot 10^{-5}$ %, в почвах – 0,4 мг/кг, биосфере – 4,5 мг/т.

Лютеций завершает группу иттриевых лантаноидов, диамагнитен. Он является аналогом Y и Sc по электронному строению. Металлический лютеций реагирует с водой и кислотами. Имеет устойчивую валентность +3.

Собственных минералов лютеций не образует. Концентрируется вместе с РЗЭ. Им обогащены минералы кейвиит-тортвейтит (3,8% оксида), ксенотим, фергусонит. Он входит в состав сфена, циркона и других минералов.

В организме человека лютеций не установлен и не определялся. Биологическая функция неизвестна.

В наземных растениях содержание лютеция по единичным данным около 30 мкг/кг, в лишайниках и мхах 1–20, в овощах 0,01–60 мкг/кг сухого вещества. В океаническом планктоне 0,015 мг/кг, во взвеси 0,02 мг/кг сухого вещества.

Лютеций применяется в люминофорах, дисплеях, оптоэлектронике и т. д.

6.2. Actinoids

Actinoids представляют самостоятельную группу f -элементов, имеющих лишь некоторое электронное сходство с лантаноидами. Наибольшее различие лантаноидов и actinoidов заключается в устойчивости их ядер – радиоактивности и радиотоксичности. Природные лантаноиды, кроме прометия, не радиоактивны и считаются общетоксичными металлами. Все actinoidы сильно радиоактивны и являются супертоксичными. Биологические функции многих actinoidов мало известны, за исключением тория, урана и продуктов их распада.

Кроме actinoidов в продуктах их искусственного распада присутствуют другие радиоактивные изотопы. Общее число искусственных радионуклидов (ИРН) превышает 1800, а природных известно 70. Последние называют естественными радиоактивными элементами (ЕРЭ). Для ЕРЭ характерны α -распад и электронный захват. Спонтанное деление при самопроизвольном распаде ядер встречается реже и наблюдается у тяжелых элементов. Ионизирующая способность нейтронов и α -частиц примерно в 1000 раз выше, чем у γ -квантов, и в десятки тысяч раз больше по сравнению с β -частицами.

Под действием ионизирующих излучений происходят физические, химические и биологические превращения. Физические превращения создают условия для свечения люминесцентных веществ, ионизации газов, появления вторичной наведенной γ -активности. Химические превращения приводят к нарушению кристаллической решетки, выделению тепла, изменению механических свойств поверхности диэлектриков, изменению электрического сопротивления минералов, радиолитическим химическим реакциям, активации и ингибированию микробиологической деятельности. Биологические превращения приводят к разрушению тканей, мутации, канцерогенным и антиканцерогенным эффектам.

Воздействие ионизирующего излучения определяется активностью источника, типом излучения, величиной поглощенной дозы, продолжительностью облучения, радиочувствительностью органов.

Представление о разовой суммарной степени облучения человека дает шкала Н. Ф. Реймерса: 450 бэр – тяжелая степень облучения, при которой погибает 50 % людей; 100 – нижний уровень развития легкой степени лучевой болезни; 75 – кратковременные незначительные изменения состава крови; 30 – облучение при рентгенокопии желудка; 25 – допустимое разовое аварийное облучение персонала; 10 – допустимое разовое аварийное облучение населения; 5 – допустимое облучение персонала в нормальных условиях за год; 3 бэра – допустимое облучение при рентгенографии зубов; 500 мбэр – допустимое облучение населения в нормальных условиях за год; 100 мбэр – фоновое облучение за год; 1 – просмотр одного хоккейного матча по телевизору.

Рассмотрим свойства актиноидов в последовательности, указанной в Периодической системе Д. И. Менделеева: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Ku, Ns. Актиний рассматривается вместе с химическими элементами третьей группы.

Торий

Радиоактивный высокотоксичный металл, рассеян в природе. Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 25. Распространен в природе ^{232}Th (100 %) с наиболее длительным периодом полураспада ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет). Распад идет с образованием α - и γ -частиц. Особенно вредно ионизирующее излучение. Торий обеспечивает 60 % природного γ -излучения – естественного радиационного фона Земли.

Среднее содержание тория в земной коре $-12 \cdot 10^{-4} (1 \cdot 10^{-3})\%$, почвах – 9 мг/кг (колебание 1–35), биосфере – $7,6 \cdot 10^{-4}\%$ (7,6 мг/кг). В организме человека содержится 30 мкг тория. Суточное потребление с пищей – 3 мкг. Период полувыведения – 14 лет.

Второе место по распространенности среди природных радиоактивных изотопов занимает ^{232}Th , уступая только ^{87}Rb . Ряд радиоактивного распада тория: $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{228}\text{Ra} (^{228}\text{Ac}) \rightarrow ^{228}\text{Th} \rightarrow ^{224}\text{Ra} \rightarrow ^{220}\text{Rn} (^{216}\text{Po}) (^{212}\text{Pb}) \rightarrow ^{212}\text{Bi} \rightarrow ^{212}\text{Po} (^{208}\text{Tl}) \rightarrow ^{208}\text{Pb}$. Он геохимически сходен с La, Gd, Lu, Ac, Ra, Pa, U. По энергии образования изолированных атомов торий ближе к Zr, Hf, U. Многие соли тория хорошо растворимы в воде и кислотах, не растворимы фосфаты, хроматы, молибдаты, оксалаты. Многочисленные комплексные соединения тория растворимы.

Наиболее устойчивая степень окисления +4, менее устойчивые +3 и +2.

Концентрации изменяются в широких пределах в зависимости от петрохимического состава пород. Защищен оксидной пленкой. Торий взаимодействует с водяным паром и медленно – с кислотами. Его сплавы могут быть твердыми.

Основной источник тория – монацитовый песок, включения в пегматитах, цирконе и сфене. Соли тория сильно гидролизуются, выделяя гидрат ThO_2 . Большинство из них устойчивы и трудно растворимы. В качестве примесей торий входит в оксиды, силикаты. В земной коре торий находится в рассеянном состоянии, его в два раза больше, чем урана. Накапливается механически или абсорбционно.

В экзогенных условиях элемент встречается в виде россыпей ториевых и торийсодержащих минералов. Наиболее высокие содержания ThO_2 в торините (от 58 до 93%), в ураносодержащих минералах его количество изменяется от 1 до 25% в монаците. Известно 27 ториевых минералов, ведущий – торинит $(\text{Th U})\text{O}_2$. Металлогенический потенциал не менее 25 млн т.

Геохимический барьер тория – кислородный. Элемент слабо подвижный в большинстве геохимических обстановок. Частично мигрирует в сильноокислой среде.

В организме человека всасываемость тория из желудочно-кишечного тракта низкая, концентрируется в костях. Инъекции оксида тория вызывали анемию, лейкопению, остеосаркому и др. В организме торий образует прочные белковые и другие органические комплексы, долго задерживается в легких и лимфатических узлах.

Растения легко поглощают растворимые соединения тория. Его концентрируют мидии и моллюски.

Используется торий в преломляющихся материалах, ядерных топливных элементах, газонепроницаемых оболочках.

Большое количество тория поступает в атмосферу и гидросферу при добыче и сжигании ископаемого топлива, при производстве и применении фосфатных удобрений, при добыче, обогащении и переработке урановых, редкометалльных руд и производстве строительных материалов.

Протактиний

Редкий, искусственный, радиоактивный трансурановый металл. Атом состоит из радиоактивных изотопов с периодом полураспада от нескольких минут до $3,25 \cdot 10^4$ лет (^{231}Pa). Промышлен-

ное значение имеет ^{233}Pa , промежуточный продукт в производстве делящегося ^{233}U .

Среднее содержание в земной коре $0,9 \cdot 10^{-10}\%$.

Протактиний геохимически сходен с Ta, Pr, Dy, Hf, U. Он взаимодействует с водяным паром, кислотами. Химически инертный элемент. На воздухе Pa^{+4} окисляется в Pa^{+5} с образованием защитной пленки. Соединения Pa слабо растворимы, легко гидролизуются и быстро адсорбируются коллоидными частицами, образуя псевдоколлоиды.

В природе протактиний всегда присутствует в минералах урана и является продуктом его распада. В почвах и растительности не изучен.

В организме человека накапливается в скелете и печени, длительное время находится в крови. Вызывает острое лучевое поражение.

Уран

Радиоактивный, относительно редкий, с высокой радиационной опасностью и токсичностью металл, занимающий ведущее положение среди радиоактивных элементов по длительности периода полураспада – ^{238}U ($4,46 \cdot 10^9$ лет). Его распространенность в природе 99,275%.

Кларк урана в земной коре $2,4 \cdot 10^{-4}$ ($2,6 \cdot 10^{-4}$)%, в почве 1(2) мг/кг, наземной растительности – $8 \cdot 10^{-7}\%$, биосфере – $1,9 \cdot 10^{-4}$, речных водах – 1 (0,4–0,5) мг/л.

Химически уран весьма активен, имеет переменную валентность +3, +4, +5, +6, из них устойчивые соединения образуются с ураном +6 и +4. Последние отличаются между собой по свойствам. U^{+4} имеет больше общего в свойствах с Th^{+4} , TR^{+4} (Pr, Tb), TR^{+3} (Nd, Ho) и с элементами иттриевой группы. У U^{+6} большой размер комплексного катиона $(\text{UO}_2)^{+2}$. Он способен образовывать собственные урановые минералы, имеет сходство с W^{+6} и Mo^{+6} .

В геохимии ведущее положение занимает устойчивый ион U^{6+} , в который переходят ионы четырехвалентного урана. Лишь один минерал уранинит (смоляная руда) отнесен в своей основе к U^{4+} . Однако соединения типа UO_2 быстро окисляются в кислых растворах, переходя в промежуточный оксид, который называется закись-окись урана (U_3O_8). Его называют урановой смоляной рудой.

В природе известно около сотни минералов, содержащих в узлах своих решеток ионы урана. Среди них на долю минералов урана с высшей степенью окисления относится 75%. Это гидраты,

соединения с сильными кислотами, комплексные кислоты. Шести-валентный ион урана является амфотерным оксидом. С сильными кислотами он представляет типичное основание, со слабыми – образует комплексные анионы, которые могут нейтрализоваться сильными катионами. Типичные ионы урана – $[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{UO}_4]^{2-}$.

Ряд соединений урана летучи (карбиды, галоиды, ураниловые соединения), поэтому в период выделения летучих комплексов элемент уходит в пневматолиты, где дает начало образованию урановых смолков при наличии висмута, серебра, никеля, кобальта вместе с карбонатами железа, кальция и магния. Высокое содержание урана в кислых гранитных породах.

Радионуклиды ^{238}U , ^{235}U , ^{232}U в ходе α -распада дают длинные цепочки короткоживущих промежуточных продуктов распада – радиоактивные семейства, или ряды. В обоих рядах в конечном итоге образуются стабильные изотопы свинца.

Высокая концентрация урана отмечена в фитопланктоне и водорослях. В геологическом времени уран мог оказывать существенное влияние на развитие всех организмов. Интервал содержания урана в наземной растительности составляет 5–69 мкг/кг сухого вещества. (среднее 38). В зоне Чернобыльской АЭС повышенный радиоактивный фон повлиял на морфогенетические особенности и фотосинтетическую активность березы и осины. Пищевые продукты по накоплению урана образуют следующий ряд убывания: хлеб > молочные продукты > мясо > картофель и овощи > яйцо > молоко. У животных отмечаются случаи ряда хронических заболеваний.

По величине поглощенных доз облучения органы животных и человека можно расположить в следующий ряд: щитовидная железа > органы дыхания > желудочно-кишечный тракт > печень > почки > скелет > мышцы. Радиация нарушает все известные типы иммунитета. Радиационные поражения имеют генетический характер и передаются из поколения в поколение, иногда с увеличивающимся эффектом.

Вопрос о необходимости урана для живых организмов пока остается открытым. Он может влиять на обмен веществ, угнетая деятельность ферментов. Выявлено положительное влияние радиации на устранение микробной и другой биологической загрязненности. Содержание урана в геологическом прошлом в породах и почвах было значительно выше, чем в настоящее время, поэтому повышенный радиационный фон в прошлом мог влиять на эволюцию живых организмов, создавая мутации в генетическом аппарате растений, животных и гоминад.

Для ядерной энергетики важное значение имеет ^{235}U с самым высоким значением ядерной энергии (число распадов). Загрязнение вод, почв и атмосферы ураном может происходить через отходы, если не соблюдать правила хранения, в местах добычи и переработки руд и концентратов.

Нептуний

Редчайший, искусственный первый элемент трансуранового ряда, имеет высокую категорию радиоактивной опасности (группа А). Атом состоит из 15 искусственных изотопов, из них долгоживущие ^{237}Np ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ лет), ^{239}Np ($T_{1/2} = 2,34$ суток). Содержание в урановых рудах менее $10^{-12}\%$.

Нептуний химически сходный с U и Pu, в меньшей мере с Tc, Pm, Ee. Образует простые и комплексные соединения с широким диапазоном валентности от +2 до +7. Растворимость его соединений не одинакова. Склонен накапливаться в биологических объектах. Возможно присутствие малых количеств нептуния в урановых минералах.

Нептуний-237 получают при производстве Pu в ядерных урановых реакторах. Он попадает в атмосферу в результате регенерации отработанного ядерного топлива. В организме вызывает радиационное поражение органов от внутреннего α -облучения. Оксалат нептуния-237 в опытах приводил к разложению легких, вызывал опухоли легких, печени, почек. Элемент концентрируется в скелете (62%), печени (15%). У старых животных его меньше, чем в молодых.

При аварии в районе Чернобыльской АЭС, по данным аэрогаммасъемки, выпало 720 мКи нептуния-239.

Плутоний

Редчайший (менее $10^{-12}\%$), искусственный, самый активный, очень сильно радиоактивный актиноид. Плутоний является главным компонентом ядерных вооружений. Получается из урана-238 при нейтральном облучении в реакторах.

Атом состоит из 13 изотопов. Среди них наиболее долгоживущие ^{239}Pu ($T_{1/2} = 2,4 \cdot 10^5$ лет), ^{240}Pu ($T_{1/2} = 6537$ лет), ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14,4$ года), ^{242}Pu ($T_{1/2} = 3,76 \cdot 10^5$ лет), ^{244}Pu ($T_{1/2} = 8,26 \cdot 10^7$ лет). Все нуклиды имеют α -тип распада.

По свойствам близок к нептунию и урану. Имеет степени окисления от +2 до +7, чаще +3, +4, +6. Они могут одновременно присутствовать в растворе, легко реагируют с водой и кислотами. Об-

разует растворимые оксиды, гидроксиды, галогениды, комплексные и другие соединения. На воздухе летуч.

В урановых рудах содержится от 0,4 до 15 частей плутония на 10^{12} частей урана. Накопление в техногенной среде связано с накоплением ядерных источников. Изотопы плутония получают в урановых реакторах, при испытании и уничтожении ядерного оружия.

В почвах плутоний слабо подвижный. Увеличивают его подвижность фульвокислоты, низкомолекулярные кислоты и метаболиты живых организмов. Элемент имеет склонность накапливаться в организмах. Из растворимых соединений в ядерных выпадениях больше всего нитрата и трибутилфосфата с периодом полувыведения в опытах 150–470 суток. В организме человека задерживается в основном в скелете, меньше в печени.

Плутоний может вызывать нарушение кроветворения, остеосаркому, рак легких, дестабилизирует иммунную систему.

Элемент находит широкое применение в промышленности. Плутоний-239 используется вместе с обогащенным ураном в качестве ядерного топлива, при изготовлении взрывчатого вещества. Плутоний-238 находит применение при изготовлении атомных электрических батарей и нейтронных источников, в качестве источника питания для электрокардиостимуляторов, получения тепловой энергии в космических аппаратах. Плутоний-241 способен делиться на медленных нейтронах и служить основным источником получения америция-241.

Америций

Редчайший (менее $10^{-12}\%$) искусственный, радиоактивный, высоко токсичный металл из группы актиноидов. Является сильным проникающим γ -излучателем. Из 14 искусственных изотопов наиболее долгоживущими являются ^{241}Am ($T_{1/2}$ 432 года) и ^{243}Am ($T_{1/2}$ 7380 лет). Последний имеет самую высокую степень радиационной опасности (группа А).

Атом америция является электронным аналогом Eu, химически сходен с Pu и имеет степени окисления от +2 до +6. Из соединений получены оксиды, хлориды, фториды. Соединения высоких степеней окисления легко растворимы в воде. В США производится около 4 кг америция в год.

В живые организмы попадает через органы дыхания, быстро всасывается в кровь и выводится в течение часов и недель. В скелете накапливается 80%, меньше в печени и почках. При работе с высокими дозами ^{241}Am происходят острые лучевые отравления,

развитие опухолей (остеосаркомы, лейкозы и др.). Средняя эквивалентная доза облучения для ^{241}Am составляет 4 мкЗв.

В природной среде америций накапливается в результате испытания ядерного оружия, переработки ядерных отходов, аварий на атомных электростанциях, производства и применения радионуклидов.

Америций применяется в некоторых приборах (дефектоскопах, плотномерах), в качестве источника мягких γ -квантов, при изготовлении источников энергии с низкой тепловой мощностью, для возбуждения рентгенофлуоресценции и для получения изотопа ^{242}Cm .

Считается, что в будущем америций будет главным носителем радиоактивной опасности.

Кюрий

Искусственный, очень редкий, радиоактивный и сильно радиотоксичный элемент семейства актиноидов. Число изотопов 13 (^{238}Cm – ^{250}Cm). Практическое значение имеют ^{242}Cm и ^{244}Cm . Энергия α -излучения средняя. Впервые получен при бомбардировке ^{239}Pu ионами He. Наиболее долгоживущие среди них ^{247}Cm ($T_{1/2}$ $1,565 \cdot 10^7$) и ^{248}Cm ($T_{1/2}$ $3,39 \cdot 10^5$).

Кюрий является электронным аналогом Cd. Степени окисления +3 (наиболее устойчивая), +2 и +4. По химическим свойствам близок к Am и некоторым лантаноидам. Соединения разной степени окисления могут быть представлены оксидами, хлоридами, фторидами.

В природе может встречаться в радиоактивных минералах с ураном, является родоначальником урана-235. В техногенезе образуется путем ядерных реакций из ^{239}Pu , ^{242}Am , ^{238}U с получением ^{242}Cm и ^{244}Cm .

Используется в миниатюрных мощных источниках тепла и электричества. Кюрий эффективнее плутония, так как обладает большей мощностью по преобразованию тепловой энергии в электрическую и длительностью действия. Может служить источником чистого ^{238}Pu .

Берклий

Искусственный, очень редкий тяжелый радиоактивный элемент семейства актиноидов с высокой степенью радиационной опасности (группа Б,В). Известно 12 изотопов (243 – ^{254}Bk). Период полураспада наиболее длительный у ^{247}Bk ($T_{1/2}$ $1,4 \cdot 10^3$), у других измеряется часами и сутками.

Берклий отличается высокой химической активностью и сходством по многим химическим свойствам с Cm и Cf. Основные степени окисления +3 и +4. Известны соединения – оксиды, хлориды, фториды. Соединения с кислородом, фтором, углеродом не растворимые, реагирует с серой и водородом, образует металлоорганические соединения.

Образуется берклий ядерных реакциях, взрывах и авариях. В США его получают 20 мг в год.

В организме животных аккумулируется в скелете.

Калифорний

Искусственный, очень редкий, тяжелый радиоактивный и сильно радиотоксичный элемент. Известно 17 изотопов ($^{240-256}\text{Cf}$). Наиболее долгоживущие из них ^{247}Cf ($T_{1/2}$ 1380 лет), ^{251}Cf ($T_{1/2}$ 898), ^{249}Cf ($T_{1/2}$ 351 лет). Наиболее важным считается ^{252}Cf ($T_{1/2}$ 2,7 лет) со средней энергией α -излучений.

Калифорний образует соединения с кислородом, серой, галогенами, органическими комплексами, некоторыми минеральными кислотами. Основное состояние окисления +3, менее стабильно +2 и +4. Образуется при ядерных реакциях и отходах. В реакторах получают при длительном облучении ^{239}Pu . Установлен в выбросах при авариях радиохимических лабораторий.

В организм человека поступает через легкие и желудочно-кишечный тракт. Аккумулируется в скелете, печени, почках, селезенке. Период полувыведения 351–3900 суток.

Применяется в нейтронной радиографии, при геохимических поисках, ядерной энергетике, авиационно-космической технике, медицине, нейтронно-активационном анализе.

Эйнштейний

Искусственный, очень редкий радиоактивный и сильно радиотоксичный элемент из группы актиноидов. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 17. Диапазон изотопных масс $^{243-256}\text{Es}$. Период полураспада исчисляется днями (до 275). Максимальный период полураспада у ^{252}Es (1,29 года).

Основная валентность +3. Известны соединения с кислородом, галогенами. Получают при нейтронной бомбардировке плутония-239 в ядерных реакциях. Может присутствовать в продуктах и отходах ядерных производств.

Фермий

Искусственный, очень редкий радиоактивный и сильно радиотоксичный тяжелый элемент семейства актиноидов. Последний из трансурановых элементов синтезированных нейтронным методом. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 18. Является источником α -излучения. Диапазон изотопных масс $^{243-258}\text{Fm}$. Максимальный период полураспада 3 дня (^{253}Fm) и 3,24 дня (^{254}Fm). Основное валентное состояние +3. Известно только одно соединение – оксид фермия.

Получается в ядерных реакторах при нейтронной бомбардировке плутония-239. Может присутствовать в продуктах и отходах ядерных производств.

Менделевий

Искусственный, очень редкий сильно радиотоксичный радиоактивный элемент. Открывает новую группу трансфермиевых элементов, которые получают на ускорителях тяжелых ионов. Источник α -излучения.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 13. Диапазон изотопных масс $^{248-259}\text{Md}$. Максимальный период полураспада 56 суток у ^{258}Md . Степень окисления +1, +2, +3. Получен в 1955 г. при α -облучении ^{253}Es , синтезирован в 1967 г.

Нобелий

Искусственный, очень редкий радиоактивный элемент, α -излучатель. Известно 9 изотопов. Диапазон изотопных масс $^{251-259}\text{No}$. Период полураспада у наиболее долгоживущего ^{259}No составляет 1 час. Степень окисления +2, +3. Известен нелетучий хлорид. Получают небольшое количество атомов в циклотронах при бомбардировке урана и трансурановых элементов легкими элементами.

Лоуренсий

Искусственный, очень редкий радиоактивный элемент, α -излучатель. Известно 8 радиоактивных изотопов с массовым числом $^{253-260}\text{Lr}$. Наиболее долгоживущий ^{260}Lr ($T_{1/2}$ 180 с, по другим данным 3 мес.). Степень окисления +3. Имеется предложение российских ученых, получивших его в 1965–1967 гг. в лаборатории Г. Н. Флорова (г. Дубно), назвать его «резерфордий».

Курчатовий (дубний)

Искусственный, очень редкий радиоактивный короткоживущий элемент, α -излучатель. Известно 10 изотопов с массовым чис-

лом $^{253-262}\text{Ku}$. Наиболее долгоживущий ^{261}Ku с периодом полураспада 1,1 мин. Курчатовий значительно отличается от трансурановых актиноидов и имеет сходство с цирконием и гафнием. У этих элементов высокая летучесть хлоридов. Курчатовий был получен при облучении плутония ионами неона.

Нильсборий (жолитий)

Искусственный, очень редкий, радиоактивный, короткоживущий элемент, α -излучатель. Известно 6 изотопов с массовым числом $^{255,257, 259-262}\text{Ns}$. Наиболее долгоживущий ^{262}Ns с периодом полураспада 40 с. Немного напоминает ниобий и следует за курчатовием. Получен в лаборатории при облучении Am, Bk, Cf ускоренными изотопами легких металлов.

Послесловие

Международный Союз чистой и прикладной химии предложил следующие названия и символы открытых учеными трансфермиевых элементов 101–109: менделевий (Md) – 101; нобелий (No) – 102; лоуренсий (Lr) – 103; дубний (Db) – 104; жолитий (Jl) – 105; резерфордий (Rf) – 106; борий (Bh) – 107; ганий (Hn) – 108; майтнерий (Mt) – 109. Эти радиоактивные химические элементы имеют очень короткие периоды полураспада, поэтому требуют дальнейшего исследования.

Указатель химических элементов

- Азот 117
Актиний 62
Актиноиды 158
Алюминий 101
Америций 164
Аргон 145
Астат 143
Барий 40
Бериллий 34
Берклий 165
Бор 99
Бром 139
Ванадий 68
Висмут 124
Водород 26
Вольфрам 76
Гадолиний 153
Галлий 103
Гафний 66
Гелий 144
Германий 112
Гольмий 155
Диспрозий 154
Европий 152
Железо 83
Золото 50
Индий 104
Йод 141
Иридий 94
Иттербий 157
Иттрий 59
Кадмий 54
Калий 31
Калифорний 166
Кальций 37
Кислород 127
Кобальт 85
Кремний 110
Криптон 145
Ксенон 146
Курчатовий 166
Кюрий 165
Лантан 60
Лантаноиды 148
Литий 28
Лоуренсий 167
Лютеций 157
Магний 35
Марганец 78
Медь 46
Менделевий 167
Молибден 75
Мышьяк 121
Натрий 29
Неодим 150
Неон 144
Нептуний 163
Никель 87
Нильсборий 168
Ниобий 70
Нобелий 167
Олово 113
Осмий 94
Палладий 92
Платина 92
Плутоний 163
Полоний 134
Празеодим 150
Прометий 151
Протактиний 160
Радий 41
Радон 146
Рений 81
Родий 91
Ртуть 55
Рубидий 32
Рутений 90
Самарий 152
Свинец 115
Селен 130
Сера 129
Серебро 49
Скандий 58
Стронций 39
Сурьма 123
Таллий 105
Тантал 71
Теллур 133
Тербий 154
Технеций 80
Титан 63
Торий 159
Трансфермиевые 168
Тулий 156
Углерод 108
Уран 161
Фермий 167
Фосфор 119
Франций 33
Фтор 136
Хлор 137
Хром 73
Цезий 33
Церий 149
Цинк 52
Цирконий 65
Энштейний 166
Эрбий 155

Литература

1. Микроэлементозы человека : этиология, классификация, органо-патология / А. П. Авцин [и др.] – М. : Медицина, 1991. – 496 с.
2. Аткинс, Р. С. Биодобавки : природная альтернатива лекарствам / Р. С. Аткинс ; пер. с англ. Г. И. Левитан. – Минск : Попурри, 2008. – 800 с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. пособие для вузов / Ю. А. Ершов, [и др.] ; под ред. Ю. А. Ершова. – 6-е изд, испр. – М. : Высшая школа, 2007. – 559 с.
4. Иванов, В. В. Экологическая геохимия элементов : справочник в 6 кн. / В. В. Иванов. – М. : Недра, 1994–1997.
5. Лифляндский, В. Г. Современное питание. Заблуждения и мифы / В. Г. Лифляндский. – СПб : БХВ – Петербург, 2005. – 128 с.
6. Москалев, Ю. И. Минеральный обмен / Ю. И. Москалев. – М. : Медицина, 1985.
7. Обмен биоэлементов при различных патологических состояниях человека : учеб. пособие. – Гродно, 2000. – 44 с.
8. Панченко, Л. Ф. Клиническая биохимия микроэлементов / Л. Ф. Панченко, И. В. Маев, К. Г. Гуревич. – М. : ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ, 2004. – 368 с.
9. Рогов, И. А. Химия пищи : учебник / И. А. Рогов, Л. В. Антипова, Н. И. Дунченко. – М. : КолоС, 2007. – 853 с.
10. Сергейчик, С. А. Физиологическая роль химических элементов продуктов питания : учеб.-метод. пособие / С. А. Сергейчик. – Минск : БГЭУ, 2008. – 193 с.
11. Стейтем, Б. Чем нас травят? Справочник / Б. Стейтем. – СПб : Прайм-ЕВРОЗНАК, 2008. – 319 с.
12. Чертко, Н. К. Геохимия и экология химических элементов / Н. К. Чертко, Э. Н. Чертко. – Минск : БГУ, 2008. – 135 с.
13. Чистяков, Ю. В. Основы бионеорганической химии : учеб. пособие / Ю. В. Чистяков. – М. : КолоС, 2007. – 538 с.

Содержание

Введение	3
<i>Глава 1. ПРОЦЕССЫ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ</i>	6
<i>Глава 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ</i>	15
2.1. Группировка, свойства и химическая связь элементов	15
2.2. Химические элементы в среде и живых организмах	20
<i>Глава 3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ s-БЛОКА</i>	25
3.1. Химические элементы IA-группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)	28
3.2. Химические элементы IIA-группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)	33
<i>Глава 4. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ d-БЛОКА</i>	42
4.1. Химические элементы IB-группы	46
4.2. Химические элементы IIB-группы	51
4.3. Химические элементы IIIB-группы	57
4.4. Химические элементы IVB-группы	62
4.5. Химические элементы VB-группы	67
4.6. Химические элементы VIB-группы	72
4.7. Химические элементы VIIB-группы	77
4.8. Химические элементы VIIIB-группы	82
<i>Глава 5. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ p-БЛОКА</i>	96
5.1. Химические элементы IIIA-группы	98
5.2. Химические элементы IVA-группы	107
5.3. Химические элементы VA-группы	116
5.4. Химические элементы VIA-группы	126
5.5. Химические элементы VIIA-группы	135
5.6. Химические элементы VIIIA-группы	143
<i>Глава 6. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ f-БЛОКА</i>	148
6.1. Лантаноиды	148
6.2. Actиноиды	158
Указатель химических элементов	169
Литература	170

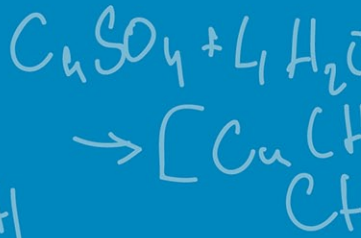
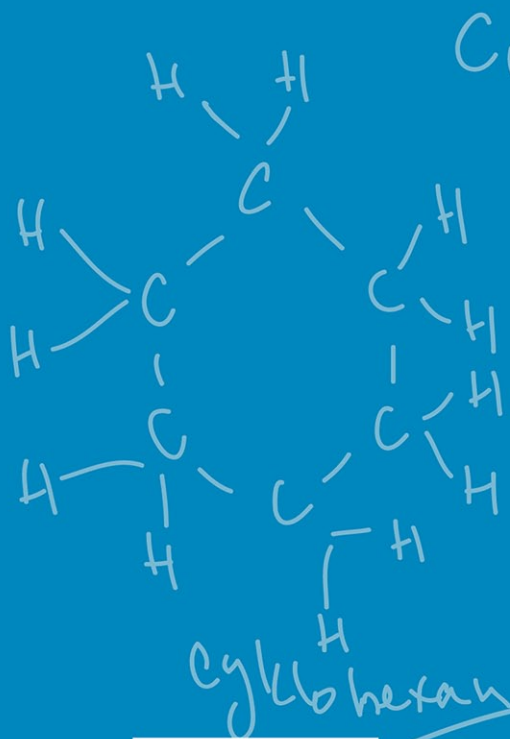


192,15 g/mol

PHOTOSYNTHESIS



CH
CH



Cyclohexan

CH

