

Министерство образования и науки Российской Федерации

---

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

**Приоритетный национальный проект «Образование»  
Национальный исследовательский университет**

*М. Ю. АНДРИАНОВА*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ  
ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОСФЕРЕ**

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением по  
университетскому политехническому образованию в качестве  
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по направлению подготовки магистров  
«Техносферная безопасность»*

Санкт-Петербург  
Издательство Политехнического университета  
2010

УДК 502.175:504.5(075.8)

ББК 20.18я73

А 659

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна *С. Ф. Гребенников*

Доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного политехнического университета *В. В. Яковлев*

*Андрианова М. Ю.* **Физико-химические основы природных и антропогенных процессов в техносфере:** учеб. пособие / М. Ю. Андрианова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 192 с.

Изложены основные сведения о физических и химических процессах в техносфере с выделением их природной и техногенной составляющих. Даны представления о процессах трансформации веществ в геосферах Земли, рассмотрены физико-химические механизмы, лежащие в основе распространения техногенных загрязнителей в биосфере, формирования смога, кислотных дождей, разрушения озонового слоя, глобальных изменений климата.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по магистерской программе «Техносферная безопасность водных систем» направления подготовки магистров «Техносферная безопасность». Оно может быть также использовано при обучении по направлениям «Природообустройство и водопользование», «Экология и природопользование».

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Андрианова М. Ю., 2010

© Санкт-Петербургский государственный  
политехнический университет, 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
1. Оболочки Земли .....	7
1.1. Земная кора .....	9
1.2. Мантия.....	14
1.3. Ядро.....	15
1.4. Магнитное поле и магнитосфера Земли .....	15
1.5. Атмосфера.....	22
1.6. Гидросфера.....	25
1.7. Биосфера и педосфера .....	37
2. Формирование состава космических тел и Земли.....	50
3. Миграция элементов .....	59
4. Атмосфера. Солнечная радиация и вертикальная структура.....	71
4.1. Изменение давления с высотой.....	71
4.2. Изменение температуры с высотой .....	72
4.3. Радиационный баланс Земли.....	75
4.4. Особенности циркуляции атмосферы.....	78
5. Биогеохимические циклы элементов .....	84
5.1. Цикл кислорода.....	84
5.1.1. Геохимический субцикл цикла кислорода .....	84
5.1.2. Биотический и физико-химический субциклы цикла кислорода .....	85
5.1.3. Озон в стратосфере .....	88
5.1.4. Озон в тропосфере .....	91
5.1.5. Фотохимический смог .....	91
5.2. Гидрологический цикл и цикл водорода .....	93
5.2.1. Гидрологический цикл .....	93
5.2.2. Цикл водорода.....	94
5.2.3. Увеличение кислотности океанской воды.....	95
5.3. Цикл азота .....	97
5.3.1. Природная фиксация азота.....	97
5.3.2. Промышленная фиксация азота .....	99
5.3.3. Аммонификация.....	99

5.3.4. Нитрификация и другие процессы.....	100
5.3.5. Денитрификация и другие процессы.....	102
5.3.6. Оксиды азота.....	103
5.3.7. Физический перенос азота.....	104
5.4. Цикл серы.....	105
5.4.1. Поступление серы в атмосферу.....	106
5.4.2. Серная кислота и сульфатные аэрозоли.....	107
5.4.3. Атмосферный аэрозоль.....	108
5.4.4. Смог лондонского типа.....	114
5.4.5. Кислотные дожди.....	115
5.4.6. Ассимиляция сульфата.....	117
5.4.7. Восстановление сульфата и другие процессы.....	118
5.4.8. Окисление сероводорода и другие процессы.....	119
5.4.9. Окислительный бактериальный фильтр.....	120
5.5. Циклы фосфора и кремния.....	122
5.5.1. Цикл кремния.....	124
5.5.2. Цикл фосфора.....	125
5.6. Циклы тяжелых металлов.....	129
5.6.1. Природные источники тяжелых металлов.....	129
5.6.2. Техногенные источники тяжелых металлов.....	133
5.6.3. Трансформация антропогенных выбросов тяжелых металлов в почве.....	136
5.6.4. Токсичность металлов в гидросфере.....	138
5.7. Цикл углерода.....	142
5.7.1. Основные процессы цикла углерода.....	142
5.7.2. Глобальное потепление климата и парниковые газы.....	145
5.7.3. Токсичные соединения углерода.....	152
5.8. Циклы натрия и хлора.....	157
5.8.1. Цикл натрия.....	158
5.8.2. Засоление почв.....	159
5.8.3. Цикл хлора.....	161
5.8.4. Галогенорганические соединения.....	162
5.8.5. Стойкие органические загрязнители и другие приоритетные поллютанты.....	186
Библиографический список.....	191

## ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего столетия хозяйственная деятельность человека стала оказывать не только локальное, но и глобальное воздействие на окружающую среду. Происходит неизбежная техногенная трансформация биосферы, в результате которой заметно изменились потоки веществ и энергии на планете. Возникла и все шире распространяется техносфера, под которой понимают созданные человеком технические и техногенные объекты и часть биосферы, разрушенную или преобразованную в результате их прямого или косвенного воздействия.

Для адекватной оценки последствий ведущейся или планируемой антропогенной деятельности необходимо иметь представление о физико-химических процессах, происходящих в геосферах Земли. Это миграция и трансформация загрязняющих веществ, их влияние на состояние живых и неживых систем и другие. Кроме того, важно знать и о колоссальных природных (абиогенных и биогенных) процессах, которые действовали миллионы лет назад и продолжают на Земле по сей день. Описанию перечисленных процессов и связанных с ними явлений посвящено данное учебное пособие.

Пособие предназначено для изучения дисциплины «Физико-химические основы природных и антропогенных процессов в техносфере» для обучающихся по направлению подготовки «Техносферная безопасность» по магистерской программе «Техносферная безопасность водных систем». Изучение дисциплины опирается на знания, ранее полученные студентами в рамках учебных дисциплин «Физика», «Химия», «Экология». В пособии не приводятся детальные описания технологических процессов, применяемых на производстве или при очистке природных и сточных вод, так как это выходит за рамки изучаемой дисциплины. Однако информация о путях трансформации веществ, приведенная в пособии, может быть востребована при изучении таких дисциплин как «Промышленная экология», «Водоснаб-

жение», «Водоотведение».

Поскольку природная и антропогенная трансформация веществ затрагивают различные геосферы Земли, большая часть сведений в пособии сгруппирована не по признаку принадлежности к той или иной геосфере, а по глобальным циклам элементов. С точки зрения автора, это способствует формированию целостного представления об изучаемых процессах и явлениях, пониманию взаимосвязей между различными элементами геосфер. Данные о природной и антропогенной составляющих глобальных циклов дополнены информацией о строении геосфер, свойствах магнитосферы Земли, процессах формирования Земли и ее биосферы. В конце каждого раздела приведены задания для самостоятельной работы студентов, которые позволят осмыслить и закрепить полученные знания.

Автор будет благодарен за любые замечания по содержанию пособия, которые будут учтены в дальнейшем.

# 1. ОБОЛОЧКИ ЗЕМЛИ

*Геосферы* – концентрические (сплошные или прерывистые) оболочки, образованные веществом Земли, различающиеся между собой по химическому составу, агрегатному состоянию и физическим свойствам. Выделяют следующие геосферы Земли: *атмосфера, гидросфера, кора, мантия, ядро* (см. табл. 1.1).

Таблица 1.1

Характеристики геосфер Земли

Геосфера	Удаленность нижней границы от уровня моря, км	Объем, в $10^{18} \text{ м}^3$	Масса, в $10^9 \text{ Гт}$	Доля массы геосферы от массы Земли
Атмосфера (до высоты 2000 км)	–	1320	0,005	$10^{-6} \%$
Гидросфера	11,02	1,4	1,4	0,02 %
Земная кора	5...70	10,2	28,5	0,48 %
Мантия	до 2900	896,6	4013	67,2 %
Ядро	6371 (радиус Земли)	175,2	1934	32,3 %

В естественных науках выделяют и другие крупные сферы (оболочки) Земли. Так, объектом изучения физической географии являются географическая оболочка, образованная приповерхностными частями планеты. *Географическая оболочка* – это природный комплекс, возникающий в слое взаимодействия и взаимопроникновения верхней части земной коры (4...5 км), гидросферы и нижней части атмосферы (до 20 км) и сформировавшийся под воздействием солнечной энергии и органической жизни.

*Магнитосфера* – область околопланетного пространства, свойства которой определяются магнитным полем планеты и его взаимодействием с потоками заряженных частиц космического происхождения.

*Литосфера* (от греч. λίθος – камень) – твердая оболочка Земли,

включающая земную кору и твердую часть верхней мантии. К верхней части литосферы относится почвенный покров Земли – *педосфера* (от лат. *pedis* – стопа). *Недра Земли* – это часть литосферы, доступная для добычи полезных ископаемых. Данные о составе литосферы получены для зон вблизи земной поверхности – глубина скважин, пробуренных для геологоразведки или нефтедобычи, не превышала 10 км. Предельная глубина (12 262 м, работы велись с 1970 по 1991 г.) была достигнута при бурении Кольской сверхглубокой скважины, созданной для исследования строения литосферы. В 2007 г. в Тихом океане (юго-восточнее острова Хонсю) начаты работы по бурению океанической коры на глубину около 8 км для изучения мантии.

*Биосфера* (от греч. *βίος* – жизнь) – это область, для которой состав, структура и энергетические процессы определяются деятельностью живых организмов. Верхней границей распространения жизни на Земле считается озоновый слой атмосферы (примерно до 25 км), задерживающий губительное коротковолновое ультрафиолетовое излучение Солнца. Гидросфера полностью входит в состав биосферы. В литосфере живые организмы находят обычно на глубине 1...2 метра, однако считается, что нижняя граница биосферы расположена на глубине 2...8 км, где температура достигает значений, при которых происходит денатурация белков или кипение воды. Суммарная биомасса живых организмов оценивается в  $1,8...4,4 \cdot 10^{12}$  тонн. В биосфере можно выделить *антропосферу* – области Земли и ближайшего космоса, которые являются районами обитания человечества или видоизменяются под его влиянием.

Согласно В. И. Вернадскому, «в биосфере существует великая геологическая, быть может, космическая сила, планетное действие которой обычно не принимается во внимание в представлениях о космосе... Эта сила есть разум человека, устремленная и организованная воля его как существа общественного»<sup>1</sup>. В. И. Вернадский разра-

---

<sup>1</sup> Вернадский В. И. Несколько слов о ноосфере // Успехи современной биологии. — 1944 г., № 18, стр. 113-120.



батывал представления о *ноосфере* (от греч. νόος – разум) – области взаимодействия общества и природы, в границах которой разумная человеческая деятельность становится определяющим фактором развития. Ученый полагал, что формируя ноосферу человечество от стихийного преобразования лика планеты должно перейти к сознательной деятельности, включающей в себя ответственность за судьбу биосферы.

*Техносфера* – часть биосферы, коренным образом преобразованная человеком в технические и техногенные объекты с помощью прямого или косвенного воздействия технических средств в целях соответствия социально-экономическим потребностям человека. К техносфере относят производственные системы и продукты производства (машины, строительные детали, одежда, книги и т.п.), сырье и топливо (уголь, нефть, газ и др.), техногенные рельефы (терриконы, насыпи, плотины, искусственные острова и др.), биомассу культивируемых растений и животных. Можно также выделить *агросферу* – часть биосферы, вовлеченная в сельскохозяйственное использование (пашни, кормовые угодья и т.д.).

## 1.1. ЗЕМНАЯ КОРА

*Земная кора* — это внешняя твёрдая оболочка Земли. Снизу она ограничена поверхностью Мохоровичича, на которой происходит резкий скачок скорости распространения продольных сейсмических волн (от 7 до 8 км/с). Земля обладает корой двух типов (см. рис. 1.1).

Континентальная кора имеет толщину 35...45 км под равнинами и до 75 км под горными поясами. В ее строении можно выделить три слоя: осадочный (прерывистый слой толщиной 0...20 км); верхняя кора (образованная в основном гранитами и гнейсами, толщиной 15...25 км); нижняя кора (предположительно образованная базальтами, толщиной 12...35 км).

Океаническая кора состоит главным образом из базальтов и имеет небольшой верхний осадочный слой. Она непрерывно образу-

ется в срединно-океанических хребтах из застывающей магмы, которая поступает из мантии в зонах раздвижения литосферных плит. После того как «новая» кора сформировалась, её толщина составляет примерно 7 км и в дальнейшем увеличивается только за счет осадочного слоя. Океаническая кора постоянно распространяется в стороны от срединно-океанического хребта. Существуют зоны субдукции, в которых участок «старой» океанической коры поддвигается под участок океанической или континентальной коры и погружается обратно в мантию. В связи с этими процессами океаническую кору можно назвать сравнительно молодой – самые древние ее участки образовались около 160 млн. лет назад, в то время как верхняя континентальная кора имеет возраст до 3...4 млрд. лет.

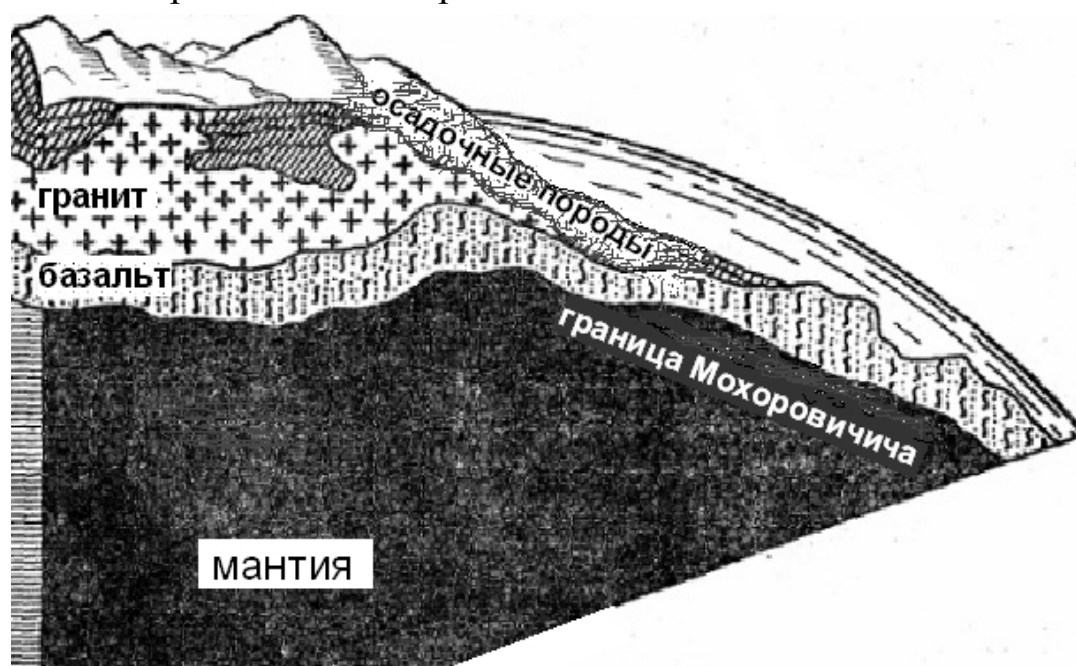


Рис. 1.1. Схема строения земной коры

При образовании океанической коры застывающая магма приобретает остаточную намагниченность, соответствующую направлению и интенсивности магнитного поля Земли на момент застывания. Так сформировались полосовые магнитные аномалии океанского дна, свидетельствующие о том, что в течение геологической истории Земли ее северный и южный магнитные полюса многократно менялись местами (происходила инверсия магнитного поля планеты).

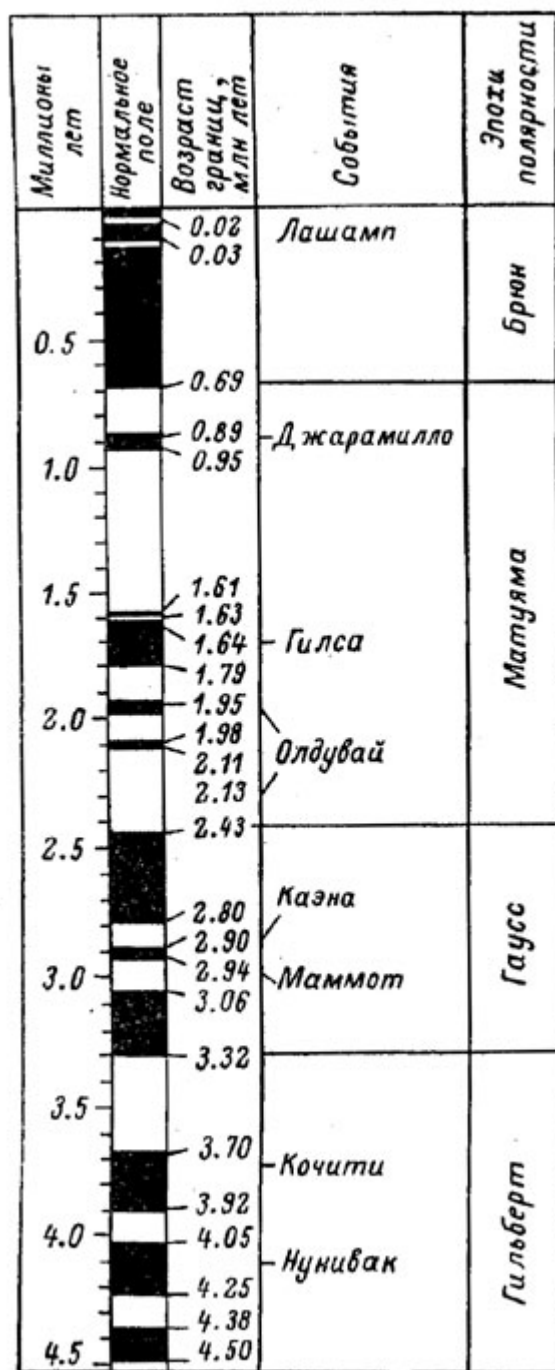


Рис. 1.2. Палеомагнитная шкала для последних 4,5 млн. лет. Черным обозначена ориентация магнитного поля, соответствующая современному расположению полюсов, белым – противоположная. Эпохи полярности названы именами выдающихся ученых-магнитологов. Внутри эпох полярности открыты на порядок более короткие всплески противоположной полярности геомагнитного поля – события, названные по местностям, где они обнаружены

Палеомагнитная шкала, составленная по результатам исследований континентальных и океанских пород за последние 4,5 млн. лет, приведена на рис. 1.2. За это время сменились четыре эпохи нормальной (современной) и обратной полярности геомагнитного поля; в течение эпох имели место кратковременные смены полярности.

Химический состав земной коры изучен по результатам бурения. У.Ф. Кларк обобщил результаты химического анализа тысяч образцов минералов и горных пород из скважин США и пришел к выводу, что средний элементный состав верхней коры (без осадочных пород) близок к граниту. Интересно, что более 99 массовых процентов (масс%) приходится всего на 15 химических элементов (см. табл. 1.2). Высокое содержание кислорода в горных породах связано с образованием им нелетучих соединений со многими элементами даже при высоких температурах.

Таблица 1.2

Содержание элементов земной коры

Элемент	Масс%	Элемент	Масс%	Элемент	Масс%	Элемент	Масс%
O	49,5	Ti	0,41	Ba	0,026	Li	0,0060
Si	25,8	Cl	0,19	Zr	0,021	Ce	0,0043
Al	7,57	P	0,09	Cr	0,019	Co	0,0037
Fe	4,70	C	0,087	Ni	0,015	Sn	0,0035
Ca	3,38	Mn	0,085	Sr	0,014	Y	0,0026
Na	2,63	S	0,048	V	0,014	Nd	0,0022
K	2,41	N	0,030	Zn	0,012	Nb	0,0019
Mg	1,95	Rb	0,029	Cu	0,010	Pb	0,0018
H	0,88	F	0,028	W	0,0064	<u>Итого</u>	99,98%

В память об ученом среднее содержание элемента в коре предложили называть кларковым числом или *кларком*. Различают кларки массовые (в масс %, в г/т или в г/г) и атомные (в % от числа атомов); также можно говорить о кларках элемента в метеоритах, звездах, космосе, гидросфере, атмосфере, биосфере (однако в последнее время термин редко используется).

Интересно отметить, что распространенность элементов в верхних слоях Земли периодически зависит от заряда ядра и зависит (хотя и сложным образом) от положения элемента в периодической системе Менделеева. Наименьшую распространенность имеют инертные газы, наибольшую или близкую к ней – щелочные и щелочноземельные металлы. На элементы с четным зарядом ядра приходится около 86 % массы земной коры. Более всего распространены элементы второго и третьего периодов, а также калий, кальций и железо.

Определенные особенности характеризуют и изотопный состав. Так, в природе не встречаются такие изотопы, которые одновременно: 1) имеют период полураспада меньше возраста Земли и 2) не образуются из других элементов в цепочке идущих на Земле ядерных реакций. Для атомов Tc, Pm, Am (и атомов с номерами больше 95) выполняются условия 1) и 2); эти элементы получены исключительно в лабораториях. Для урана выполняется условие 1) и не выполняется условие 2). Два его изотопа  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  имеют периоды полураспада соответственно  $7 \cdot 10^8$  и  $4,5 \cdot 10^9$  лет, поэтому в земной коре главным образом находится  $^{238}\text{U}$ , а  $^{235}\text{U}$  составляет всего 0,7% от общего количества урана. В процессе распада урана непрерывно образуется радий  $^{226}_{88}\text{Ra}$  (период полураспада всего 1622 года), для которого также выполняется условие 1) и не выполняется условие 2).

Элементы с кларками выше 0,1 масс% называют главными, с кларками порядка 0,01 масс % и ниже – редкими. Редкие элементы могут встречаться в концентрированном виде (например, обнаружены месторождения Li, Cs, Be, La, Mo, W, Ir, Os, Pt, U, Th, Pb, Hg и др.) или же присутствовать только как примеси в минералах более распространенных элементов – в последнем случае их называют редкими рассеянными элементами (Rb, Sc, Ga, In, Tl, Hf, Ge, Se, Te, Re, Cd, Br, I и др.).

Факт существования частей планеты, более тяжелых, чем кора, был просчитан на основе астрономических данных о размерах и массе Земли. Средняя плотность Земли равна  $5,5 \text{ г/см}^3$ , однако плотность

коры составляет всего 2,5-2,8 г/см<sup>3</sup>. Следовательно, более глубокие слои должны иметь большую плотность; для мантии она оценивается в 3,5 г/см<sup>3</sup>, для ядра более 8 г/см<sup>3</sup>.

## 1.2. МАНТИЯ ЗЕМЛИ

*Мантия* – часть Земли непосредственно под корой и выше ядра. Она распространяется до глубины 2900 км. Выделяют верхнюю и нижнюю мантию (граница между ними проходит на глубине около 670 км). Твердый слой верхней мантии относят к литосфере. Под ним на глубине 10...400 км находится слой верхней мантии с пониженной вязкостью – астеносфера, по которой «скользят» литосферные плиты. Следует отметить, что с увеличением глубины возрастает температура и давление (в нижней мантии до 4000 К и 1,4 млн. атм.), так что вещества, которые при нормальных условиях являются твердыми, в глубине мантии ведут себя как вязкая жидкость.

Мантия недоступна непосредственному исследованию – она не выходит на поверхность и пока не достигнута глубинным бурением. Информация о строении и составе верхней мантии (см. табл. 1.3) получена по геофизическим данным и в результате изучения особых участков коры, в которые входят материалы мантийного происхождения: затвердевшая магма с примесями мантийного вещества; породы, образовавшиеся в мантии и вынесенные на поверхность (в том числе алмазоносные); мантийные породы в составе коры (встречаются в нескольких местах на Земле).

Таблица 1.3

Содержание элементов в мантии Земли

Элемент	масс %	Элемент	масс %	Элемент	масс %
O	44,8	Fe	5,8	Na	0,3
Si	21,5	Al	2,2	K	0,03
Mg	22,8	Ca	2,3	<u>Итого</u>	99,7 %

В жидкой части мантии происходит медленное перемещение вещества, вызванное различием температур (и, следовательно, плот-

ностей) ее верхних и нижних слоев – мантийная конвекция. Литосферные плиты оказываются вовлеченными в горизонтальное движение вещества мантии в верхнем (приповерхностном) слое конвективных ячеек. Следствием этого является дрейф континентов, вулканические явления, землетрясения, горообразование.

### 1.3. ЯДРО ЗЕМЛИ

*Ядро* – внутренняя геосфера радиусом 3470 км, расположенная на средней глубине ниже 2900 км. Выделяют твердое (или очень плотное аморфное) внутреннее ядро (радиусом около 1300 км, средней плотностью 12,85 г/см<sup>3</sup>) и жидкое внешнее ядро (толщиной 2200 км, плотностью 9,9...12,4 г/см<sup>3</sup>).

Состав ядра Земли оценен по косвенным данным (см. табл. 1.4). Предполагается, что железные метеориты являются фрагментами ядер астероидов и протопланет, поэтому они близки по составу к земному ядру, формировавшемуся в сходных условиях (о возникновении планеты см. раздел 2). Эксперименты по исследованию распределения элементов между силикатами и железом при высоких температурах и давлениях позволяют предположить характер их распределения между ядром и мантией в процессе формирования оболочек Земли.

Таблица 1.4

Предположительное содержание элементов в ядре Земли

Si	6 – 7,4 масс %	S	1,9 – 2,3 масс %	Cr	7790 – 9000 ppm
Fe	79 – 86 масс %	O	0 – 4,1 масс %	Co	2500 – 2530 ppm
Ni	4,9 – 5,2 масс %	Mn	300 – 5820 ppm	P	2000 – 3690 ppm

### 1.4. МАГНИТНОЕ ПОЛЕ И МАГНИТОСФЕРА ЗЕМЛИ

*Магнитное поле Земли* формируется благодаря интенсивной турбулентной конвекции во внешнем (жидком) ядре, которая в проводящем веществе формирует электрические токи. В целом оно имеет характер магнитного диполя, однако под влиянием воздействий потоков частиц в космосе оно деформировано (см. рис. 1.3). Расположение

полюсов большого земного магнита менялось (вплоть до инверсии магнитного поля) в течение геологической истории планеты (см. рис. 1.2). Магнитное поле Земли является естественной и необходимой составляющей для жизни многих организмов. Предполагают, что птицы, рыбы, пчелы используют магнитное поле для ориентации в пространстве и навигации.

*Главное магнитное поле* Земли создается токами жидкой части ядра. Оно имеет магнитную индукцию 20 000...60 000 нТл (наноТесла); расположение его силовых линий фиксируют компасы (напомним, что северный магнитный полюс расположен вблизи южного географического полюса, и наоборот). *Переменное магнитное поле* порождается токами в ионосфере (верхней части атмосферы) и магнитосфере. Для умеренных широт значения солнечно-суточных вариаций составляет 30 нТл, а в случае магнитных бурь 100...1000 нТл. *Аномальное магнитное поле* существует благодаря намагниченности участков земной коры размерами в несколько сотен км; оно используется в исследовательских целях и при поисках месторождений. Его среднее значение составляет 200 нТл, а в крупных магнитных аномалиях превышает 1000 нТл (в Курской магнитной аномалии  $10^3 \dots 10^4$  нТл).

*Магнитосфера Земли* имеет несимметричную форму из-за воздействия солнечного ветра – потока плазмы солнечной короны (состоящего главным образом из протонов и электронов, а также небольшого количества ядер гелия, ионов кислорода, кремния, серы, железа). На дневной стороне граница магнитосферы (магнитопауза) расположена на расстоянии около 10 радиусов Земли; хвост на ночной стороне простирается на 5 млн. км и имеет диаметр до 40 земных радиусов (см. рис. 1.3). При грубом рассмотрении можно считать, что граница магнитосферы непроницаема для солнечного ветра. Однако существуют области, где магнитное поле резко ослаблено – это полярные овалы (там, где силовые линии поля входят в планету и выходят из нее) и нейтральный слой в середине хвоста. В этих местах космические частицы могут проникнуть в магнитосферу Земли. В ре-



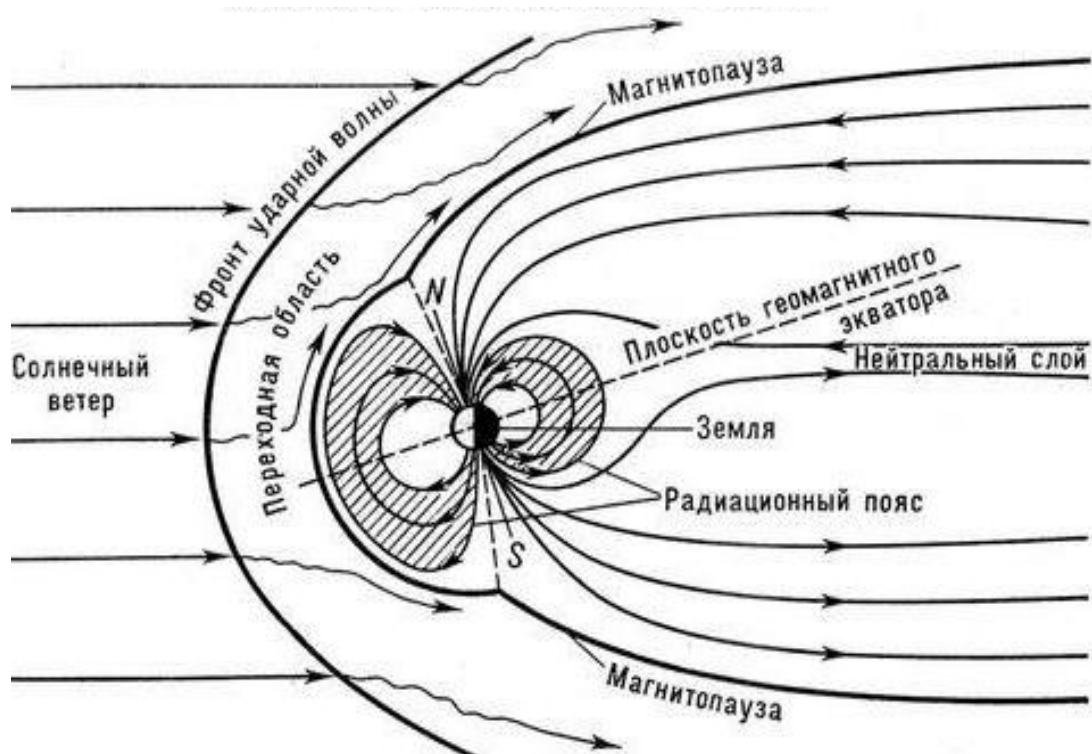


Рис. 1.3. Строение земной магнитосферы в плоскости, проходящей через магнитные полюса Земли и линию Земля-Солнце

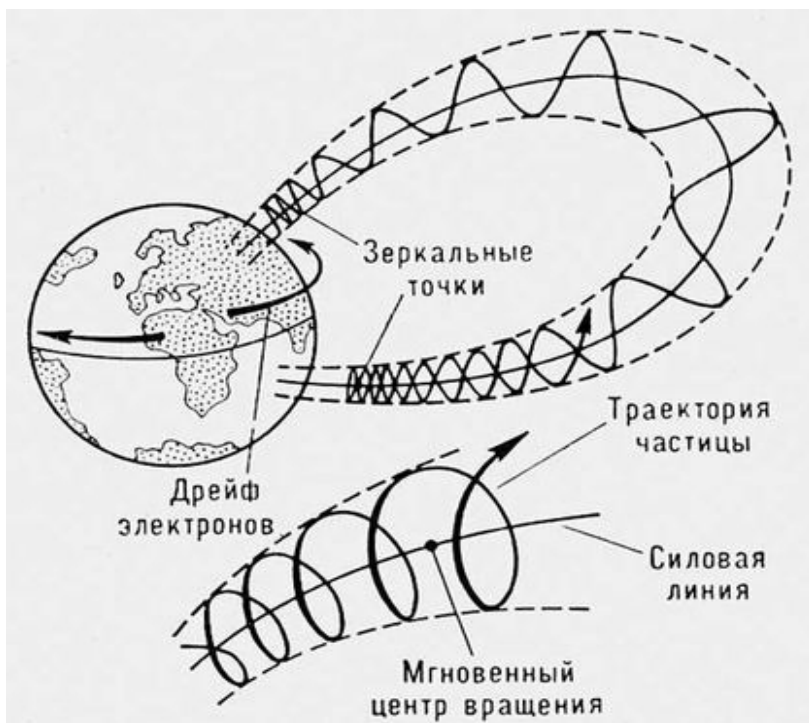


Рис. 1.4. Движение заряженной частицы, захваченной в геомагнитную ловушку

зультате этого в атмосфере на высоте 90...1000 км (при интенсивных вспышках на Солнце – до 20 км) наблюдаются полярные сияния, вызванные свечением атомов и молекул азота и кислорода, ядер водорода и редко – гелия.

*Радиационные пояса Земли* – это внутренние области магнитосферы, в которых магнитное поле Земли удерживает заряженные частицы (преимущественно электроны и протоны, хотя встречаются и тяжелые ионы вплоть до железа), обладающие энергией от десятков кэВ до сотен МэВ. Частицы не могут покинуть магнитное поле Земли из-за особенностей конфигурации его силовых линий (образующих магнитную ловушку). Под действием силы Лоренца частица совершает сложное колебательное движение по винтовой траектории вдоль силовых линий поля из северного полушария в южное и обратно с одновременным медленным долготным дрейфом вокруг Земли (см. рис. 1.4).

Пример 1. Протон с энергией 100 МэВ совершает одно колебание вдоль силовой линии от одной зеркальной точки до другой за 0,3 сек. Полный оборот вокруг Земли требует от частицы в зависимости от ее энергии от минут до суток; положительные ионы дрейфуют в западном направлении, электроны – в восточном. Время нахождения протона в магнитной ловушке – до 100 лет.

Выделяют несколько радиационных поясов, различающихся по составу и энергии частиц. Пояса характеризуют параметром  $L$ ; его численное значение равно расстоянию, выраженному в радиусах Земли, на которое отходит магнитная оболочка в экваториальной плоскости магнитного диполя Земли от центра диполя. Радиационные пояса простираются между  $L = 1,5 \dots 9$ . При удалении от поверхности планеты в магнитосфере снижается энергия частиц и доля протонов в общем их количестве. Плотность потока протонов с энергией выше 1 МэВ достигает  $10^7/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$ , для электронов с энергией выше 40 кэВ достигает  $10^8/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$ .

Самый существенный механизм пополнение радиационных поя-

сов состоит в образовании частиц при распаде нейтронов, созданных космическими лучами в атмосфере. Второй механизм – это захват частиц солнечного ветра магнитосферой со стороны хвоста или полярных овалов. После выброса на Солнце регистрируются заметные изменения состава частиц в радиационных поясах, сохраняющиеся несколько лет. Существуют и другие механизмы пополнения поясов.

Пример 2. 22 марта 1991 года на Солнце произошла мощная вспышка, сопровождавшаяся выбросом большой массы солнечного вещества. К 24 марта вещество достигло магнитосферы Земли и трансформировало ее внешнюю область. Энергичные частицы солнечного ветра ворвались в магнитосферу. Приборы на спутниках зарегистрировали резкое возрастание потоков электронов с энергией около 15 МэВ, протонов с энергией 20...110 МэВ и формирование пояса с  $L = 2,6$ , просуществовавшего около двух лет.

Пример 3. В 1958–1962 годах СССР и США проводили ядерные испытания в околокосмическом пространстве (на высоте от 40 до 750 км). Ядерные взрывы привели к образованию пояса из электронов малых энергий, просуществовавшего около 10 лет. Источником заряженных частиц был распад радиоактивных осколков деления.

Существует динамическое равновесие между процессами пополнения радиационных поясов и процессами потерь частиц. В основном частицы покидают пояса из-за потери своей энергии на ионизацию и возбуждение атомов и ионов верхней атмосферы, из-за рассеяния частиц при взаимных столкновениях и рассеяния на магнитных неоднородностях и плазменных волнах различного происхождения. Это приводит к высыпанию частиц в атмосферу вдоль силовых линий магнитного поля. Высыпание частиц приводит к усилению ионизации атмосферы, интенсивное высыпание – к полярным сияниям.

Представляет интерес существование сейсмомагнитосферной связи. В эпицентре предстоящего землетрясения (за несколько часов до события) происходит перемещение подземных пород, сопровождающееся электромагнитным изучением широкого диапазона, кото-

рое частично (в диапазоне 0,1 – 10 Гц) достигает радиационных поясов. Оно изменяет параметры движения электронов и протонов, приводя к снижению зеркальной точки, что сопровождается высыпанием частиц из пояса. Из-за долготного дрейфа частиц волна высыпания (то есть уход частиц вниз) огибает Землю. Вдоль магнитной широты, на которой расположен эпицентр предстоящего землетрясения, образуется кольцо высыпания, которое может просуществовать 15 – 20 минут, пока все частицы не погибнут в атмосфере.

Изучение состояния магнитосферы и радиационных поясов Земли, солнечного ветра и космических лучей важны для обеспечения безопасности как на Земле, так и в космосе.

Быстро изменяющееся магнитное поле, согласно закону электромагнитной индукции, способно создать электрические поля, проходящие сквозь поверхность Земли, и генерировать электрические токи в проводящих слоях литосферы, соленой воде и искусственных проводниках. Наводимая разность потенциалов составляет всего несколько вольт на километр (не выше 50 В/км), однако она сохраняется в течение минут. В протяженных проводниках с низким сопротивлением (линиях связи и электропередач, трубопроводах, рельсах железных дорог) сила индуцированных таким образом токов может достигать десятков и сотен ампер. Это может нарушить катодную защиту трубопровода от коррозии (что ускорит его разрушение и в итоге приведет к техногенной аварии), привести к отказам в системах электроснабжения, помехам в передаче информации по кабелю связи и др.

Пример 4. 13 марта 1989 г. резкие колебания магнитного поля Земли были вызваны вспышкой на Солнце. В линиях электропередач канадской провинции Квебек возникли индуцированные геомагнитные токи. В результате в течение минуты на подстанциях «пробило» несколько конденсаторов, и сработали защитные устройства. Это привело к отключению электроэнергии у 6 миллионов людей на 9 часов; ущерб оценен в 6 млрд. долл.

Магнитосфера защищает Землю от частиц солнечного ветра и

космических лучей. Однако воздействие радиационных поясов Земли необходимо учитывать при длительных полетах в околоземном пространстве. Потоки протонов малых энергий могут вывести из строя солнечные батареи спутников и вызвать помутнение оптических покрытий. Под действием частиц возможны повреждения приборов внутри корабля или спутника. Длительное пребывание космонавтов во внутреннем радиационном поясе может привести к лучевому поражению даже внутри корабля под воздействием протонов высоких энергий. Для того, чтобы избежать вредного воздействия частиц, орбиты космических станций располагают на высоте 200...400 км, что несколько ниже внутреннего радиационного пояса Земли.

Благодаря несовпадению оси магнитного диполя и оси вращения планеты (центр диполя сдвинут от центра Земли на 300...400 км к западной части Тихого океана, ось диполя наклонена на  $11,5^\circ$  относительно оси вращения Земли) существуют глобальные аномалии магнитного поля Земли, влияющие на форму радиационных поясов. Положительные аномалии (Якутская) характеризуются повышенным значением магнитного поля, отрицательные (Бразильская, Кейптаунская, Берингова) – пониженным. Наибольшее влияние на потоки частиц оказывает Бразильская аномалия, где зеркальная точка сильно опущена и траектории дрейфа частиц «провисают» до 200...300 км. Во время космических полетов в околоземном пространстве основную дозу облучения космонавты получают именно над Бразильской аномалией. При планировании полетов космонавтов учитывается солнечная активность, влияющая на геомагнитное поле, состояние атмосферы и положение радиационных поясов Земли. В 1997 г. произошла поломка американского спутника связи TELSAT, находившегося на геостационарной орбите на высоте около 36 тыс. км в границах внешнего радиационного пояса Земли. В результате магнитной бури произошло неравномерное распределение заряда на поверхности спутника (вследствие влияния облака электронов с повышенной энергией), вызвавшее электрический разряд.

## 1.5. АТМОСФЕРА

*Атмосфера* – это газовая оболочка планеты, вращающаяся вместе с нею. В соответствии с характером изменения температуры в атмосфере Земли выделяют зоны и паузы (узкие переходные граничные слои). Положение пауз строго не фиксируется и зависит главным образом от внешних факторов – солнечной активности и уровня поступающей солнечной радиации (см. табл. 1.5).

Таблица 1.5

Основные зоны атмосферы Земли (из [2])

Зона	Нижняя и верхняя границы, км над уровнем моря	Температурный градиент, К/км	Температура на границах, °С	
			нижней	верхней
Тропосфера	0 – (8...18)	–6,45	15	–56
Стратосфера	(8...18) – (50...55)	+1,38	–56	–2
Мезосфера	(50...55) – (80...85)	–2,56	–2	–90
Термосфера	(80...85) – 1000	+3,13 (до 300 км)	–92	1200

Таблица 1.6

Состав сухого воздуха на уровне моря (из [2])

Газ	Объемный %	Газ	Объемный %	Газ	Объемный %	Газ	Объемный %
N <sub>2</sub>	78,084	He	$5,24 \cdot 10^{-4}$	O <sub>3</sub>	< $2 \cdot 10^{-6}$ (зима)	CO	$(5-8) \cdot 10^{-6}$
O <sub>2</sub>	20,948	CH <sub>4</sub>	$1,72 \cdot 10^{-4}$			NH <sub>3</sub>	< $1 \cdot 10^{-4}$
Ar	0,934	Kr	$1,14 \cdot 10^{-4}$			NO	< $1 \cdot 10^{-4}$
CO <sub>2</sub>	$3,65 \cdot 10^{-2}$	H <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-5}$			N <sub>2</sub> O	$3,04 \cdot 10^{-5}$
Ne	$1,818 \cdot 10^{-3}$	SO <sub>2</sub>	< $7 \cdot 10^{-6}$	NO <sub>2</sub>	< $2 \cdot 10^{-6}$	Xe	$8,7 \cdot 10^{-6}$

*Тропосфера* имеет наибольшую высоту на экваторе, наименьшую на полюсах, ее граница (тропопауза) неровная, с разрывами и складками; в ней сосредоточено 75% всего воздуха. В тропосфере развиваются процессы, определяющие погоду (атмосферные фронты, циклоны, антициклоны и др.), здесь формируются облака и сосредоточена большая часть водяного пара (его содержание в тропосфере варьирует от  $10^{-5}$  до 3 об%, среднее 0,2 об%). В тропосфере развита

конвекция и турбулентное движение воздуха, время вертикального перемешивания в слое толщиной 11 км составляет около 2,5 месяцев.

Соотношение главных газовых компонентов (азот, кислород, инертные газы, водород) довольно постоянно до высоты 100 км (см. табл. 1.6), а содержание малых примесей варьирует во времени и в разных частях атмосферы. Помимо газов и водяного пара в атмосфере находятся мелкие частички твердых веществ и капли жидкости.

В *стратосфере* благодаря облучению кислорода ультрафиолетовым излучением Солнца происходит образование озона. Разрушение озона сопровождается выделением теплоты; это приводит к нагреванию стратосферы. Общее количество чистого озона при нормальном давлении (1 атм) образовало бы на поверхности Земли слой толщиной 2...4 мм, однако весь озон распределен в воздухе в концентрации 2...8 млрд<sup>-1</sup> (2...8 молекул озона на миллиард молекул воздуха) на высоте 15...60 км (максимум концентрации около 30 км). Часть стратосферного озона опускается в тропосферу, в которой, однако, существуют и собственные механизмы его образования.

В *мезосфере* происходит охлаждение воздуха (на высоте более 60 км). Считается, что в мезосфере начинают светиться и сгорают метеоры. Вблизи мезопаузы находится граница, отделяющая гомосферу – область атмосферы, где идет турбулентное перемешивание, выравнивающее концентрации веществ, от гетеросферы – области, где преобладает диффузия, изменяющая распределение молекул с высотой. Со стратосферой и мезосферой связаны редкие атмосферные явления, которые иногда можно наблюдать после захода или перед восходом Солнца. Это тонкие облака из кристаллов льда, находящиеся на большой высоте: перламутровые облака (стратосферные) и серебристые облака (мезосферные).

Где заканчивается атмосфера и начинается космос? При подъеме снижается объемная концентрация молекул воздуха и их давление. Длительное пребывание человека возможно на высоте до 2 км над уровнем моря, когда физиологические реакции организма еще спо-

собны компенсировать пониженное давление и недостаток кислорода. На высоте 3...4 км уже существенно ухудшаются самочувствия и снижается работоспособность. При дальнейшем подъеме альпинистов требуется применение медикаментов и кислородных аппаратов. Мероприятия по акклиматизации (постепенный подъем, спуск на ночевку и др.) позволяют увеличить время пребывания альпиниста без кислородного баллона, но находиться без него на высоте 6...8 км в течение нескольких часов очень тяжело. Высота 7 км считается критическим порогом гипоксии. Дыхание чистым кислородом позволяет увеличить этот порог до 13 км. Для пребывания на бóльшей высоте одного дыхания кислородом недостаточно, необходимо повысить его давление, применяя специальные костюмы или кабины с высоким давлением. При разгерметизации кабины самолета на высоте 8 км летчик теряет сознание из-за кислородной недостаточности в течение 3 минут, и при отсутствии подачи кислорода в течение 10 минут наступает смерть мозга. При разгерметизации кабины на высоте 20 км смерть наступает почти мгновенно. Самолеты летают на высоте до 20 км, метеозонды (с шаром, наполненным водородом и гелием) поднимаются до 40 км, информацию о мезосфере получают с помощью ракетных зондов.

В слое до 5,5 км над уровнем моря находится 50% массы атмосферы, в слое до 40 км – 99% массы. Для космонавтов принято отсчитывать космическое пространство от высоты 100 км над уровнем моря (линия Кармана), где атмосфера настолько разрежена, что управляемый аэродинамический полет самолета становится невозможным (скорость для создания подъемной силы становится равной первой космической скорости). Уровень 100 км также считается нижней границей существования радиационных поясов Земли, поскольку потери энергии частиц на ионизацию молекул воздуха столь велики, что не позволяют частице вернуться в магнитную ловушку. Орбита международной космической станции находится на высоте 300...400 км.



*Термосфера* распространяется до высоты около 1000 км. В термосфере происходит ионизация молекул под действием солнечного ультрафиолетового и рентгеновского излучения, а также космических лучей, что сопровождается выделением тепла и приводит к разогреву атмосферы. Часть атмосферы, где наряду с молекулами газов присутствует плазма (в основном ионы атомов и молекул азота и кислорода, электроны) называют *ионосферой*. Она занимает область примерно от 50 до 1000 км. Концентрация заряженных частиц составляет  $10^2 \dots 10^6 \text{ см}^{-3}$  (она растет с увеличением высоты до 300 км, затем несколько снижается). В результате различий в скорости диффузии в верхней области термосферы увеличивается концентрация более легких ионов водорода, гелия. Выше начинается *плазмосфера*, образованная преимущественно протонами и электронами. Это внутренняя часть магнитосферы в пределах диполеподобного геомагнитного поля; она простирается до  $L \sim 3$ . Частицы плазмосферы (концентрация около  $10^4 \text{ см}^{-3}$ ) участвуют в суточном вращении Земли.

Выделяют также *экзосферу* – переходную зону между атмосферой и межпланетным пространством. Ее нижнюю границу исследователи располагают на высоте 500...1000 км, верхнюю на 10...20 тыс. км. Экзосфера настолько разрежена, что для молекулы велика вероятность покинуть околоземное пространство без столкновения с другой молекулой. Скорость потерь атомов водорода из экзосферы Земли оценивается в 1000 г/сек. Наблюдаемая из космоса часть экзосферы (до 10 тыс. км), рассеивающая ультрафиолетовое излучение Солнца (на атомах водорода), называется *коронай Земли* (геокоороной).

## 1.6. ГИДРОСФЕРА

*Гидросфера* – совокупность всех океанов, морей, водных объектов суши (рек, озер, водохранилищ, подземных вод), а также запасов воды в виде льда (ледники, снежный покров). Верхней границей распространения воды считается высота тропопаузы (8...17 км); нижней границей – уровень на 10 км ниже дна океана, на 6...14 км ниже поверхности суши.

Объем воды на Земле составляет  $1,4 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup> ( $1,4 \cdot 10^{18}$  тонн), из них около 97 % – соленая вода Мирового океана. Суммарный объем вод суши (подземных, почвенных, ледниковых, в реках, болотах, озерах) исчисляется миллионами км<sup>3</sup>. Воды атмосферы имеют объем до 14 тыс. км<sup>3</sup>. Для питья пригодна пресная вода, на которую приходится около 3% объема всей воды на Земле. Кроме того, 3/4 пресных вод находится в Арктике и Антарктике, 1/5 – в подземных водах, и только 1/100 – в облаках, реках и озерах, то есть наиболее доступна для людей и животных.

Природная вода – это многокомпонентная смесь воды и неорганических солей, органических веществ, коллоидных и более крупных частиц, растворенных газов (кислород, азот, сероводород, инертные газы и др.). По солености (количеству граммов минеральных веществ, растворенных в 1 кг природной воды, обозначается ‰ (промилле)) воды подразделяют на пресные (менее 1 ‰), солоноватые (1...25 ‰), соленые (25...50 ‰), рассолы (более 50 ‰). По преобладающему аниону все природные воды делятся на гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные, по катиону – на кальциевые, магниевые, натриевые (в классификации О.А. Алекина).

Океаническая вода благодаря перемешиванию более однородна по солевому составу (30...37 ‰) по сравнению с морской, соленость которой варьирует от 10...12 ‰ (Балтийское, Азовское моря) до 40...42 ‰ (Красное море). Сильное влияние на соленость оказывает испарение и осадки. Преобладание дождей опресняет океанскую воду на экваторе, высокое испарение осолоняет воды Красного моря.

Реки и тающие льды оказывают опресняющее действие. Так, влияние Амазонки ощущается на расстоянии 1000 км от ее устья. Существенно опресняют арктические моря реки Обь, Енисей, Лена, значительно опреснена вода верхних слоев Северного Ледовитого океана (29...34 ‰, у берегов менее 10 ‰). При замерзании льда соленость остающейся воды увеличивается.

Распределение солености по глубине зависит от условий пере-

мешивания с вышележащими слоями и от горизонтального переноса течениями. В океанах существуют слои повышенной и пониженной солености толщиной в сотни метров, простирающиеся по горизонтали на тысячи километров.

Несмотря на то, что концентрация растворенных солей для морей и океанов различается, их соотношение для основных десяти ионов почти одинаково (закон Дитмара); эти ионы дают почти 100% от общей массы солей Мирового океана (см. табл. 1.7). На оставшиеся доли процента приходятся практически все другие элементы таблицы Менделеева.

Состав вод моря и суши сформировался и продолжает формироваться по различным механизмам. В морской воде большинство анионов своим происхождением обязаны газам, вырвавшимся из мантии (масштабы подводного вулканизма и в настоящее время в десять раз превосходят масштабы вулканизма на суше). Главные катионы морской воды происходят из материала, поступившего с суши.

Таблица 1.7

Концентрации основных ионов в морской воде средней солености (35,16 ‰) и их доля от массы солей, %

Анионы	Концентрация, ‰	Доля, % от массы солей	Катионы	Концентрация, ‰	Доля, % от массы солей
Cl <sup>-</sup>	19,35	55,0	Na <sup>+</sup>	10,76	30,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,70	7,7	Mg <sup>2+</sup>	1,30	3,7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,14	0,4	Ca <sup>2+</sup>	0,41	1,2
Br <sup>-</sup>	0,07	0,2	K <sup>+</sup>	0,39	1,1
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,03	0,07	Sr <sup>2+</sup>	0,01	0,03
Сумма	22,29	63,37	Сумма	12,87	36,63

Состав вод в реке, озере, подземном источнике формируется в результате прохождения дождевой, снеговой или ледниковой воды через грунты и почвы. Речные воды, как правило, относятся к гидро-

карбонатному классу и кальциевой группе. Подземные воды нередко относятся к сульфатному классу и магниевой группе.

Наименьшую соленость имеют озера в зонах избыточного и достаточного увлажнения (например, Ладожское, Онежское – менее 0,1‰), наибольшую – в условиях засушливого климата (например, озера Эльтон, Баскунчак, Мертвое море – 200...300 ‰).

От менее засушливых районов к более засушливым увеличивается соленость воды, причем в этом же направлении происходит трансформация основного катионного и анионного состава: из гидрокарбонатного класса воды переходят в сульфатный и затем хлоридный, а из кальциевой группы – в магниевую и натриевую.

В условиях высокой концентрации солей может начаться их осаждение. В качестве примера можно привести содовые озера Кулундинской степи (осаждается  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), залив Кара-Богаз-Гол Каспийского моря (осаждаются  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), озеро Баскунчак (осаждается  $\text{NaCl}$ ).

Содержание растворенных газов в разных частях Мирового океана варьирует. Концентрации атмосферных газов в поверхностных водах близки к равновесным концентрациям, определяемых процессом обмена между водной и газовой фазой. Они определяются по закону Генри:

$$C_i = K_G \cdot p_i,$$

где  $C_i$  – концентрация растворенного  $i$ -го компонента в воде,  $K_G$  – константа Генри, зависящая от температуры,  $p_i$  – парциальное давление газообразного  $i$ -го компонента в атмосфере. Для газов, активно участвующих в биохимических процессах ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), концентрации значительно отклоняются от равновесных и отличаются неравномерным распределением в толще воды.

Как уже было отмечено, водные объекты (озера, моря, океаны) характеризуются неоднородностью свойств. Тонкий слой воды, в котором изменение температуры с глубиной происходит более резко, чем в прилегающих слоях, называется *термоклин*. Уровень располо-

жения и толщину термоклина определяют интенсивность прогревания воды Солнцем, турбулентное перемешивание воды ветром и др. Во многих случаях термоклин отделяет верхний слой теплой перемешанной воды (толщиной до 100 м) от нижнего слоя спокойной холодной воды.

*Хемоклин* – это слой, в котором наблюдается резкое изменение содержания в воде химических веществ. Обычно хемоклин наблюдается, когда благодаря местным условиям создается придонный слой воды, обедненный растворенным кислородом, и поверхностный хорошо аэрированный слой. Классическим примером является Черное море, верхний (до 50м) и нижний слои которого не перемешиваются годами. Анаэробные организмы обитают под хемоклином, аэробные – над ним, а фотосинтезирующие анаэробы живут в области хемоклина, используя сероводород, образующийся в результате анаэробного разложения органических веществ на дне. *Галоклином* называют слой воды с резким изменением солености.

Содержание в воде *биогенных элементов*, участвующих в жизнедеятельности организмов (N, P, Si, Fe и др.), составляет несколько миллиграммов в литре. Их присутствие в виде усвояемых растворенных соединений определяет возможность существования и размножения продуцентов – микро- и макроорганизмов, создающих органические вещества из неорганических путем фотосинтеза или хемосинтеза. Биомасса бактериальных и растительных продуцентов (цианобактерий, фитопланктонных водорослей, других водных растений) является основой для развития остальных форм жизни в воде.

Большое значение для транспорта биогенов имеет такое явление как *апвеллинг* – подъем из глубины на поверхность холодных вод, которые более богаты соединениями азота и фосфора благодаря разложению тонущих органических остатков. В зонах апвеллинга хорошо развиваются фитопланктон и зоопланктон, что имеет большое значение для рыболовного промысла. Механизм формирования прибрежного апвеллинга связан с действием ветра, который дует вдоль берега

моря. Он приводит в движение поверхностные слои воды, которые под действием силы Кориолиса отклоняются перпендикулярно направлению ветра (вправо в Северном полушарии, влево в Южном), в результате чего верхние слои воды отходят от берега, и на их место поднимается вода из глубины. Существуют и другие механизмы возникновения апвеллинга.

Значительное увеличение содержания биогенных элементов в воде может вызвать *эвтрофикацию* – повышение уровня первичной продукции, т.е. увеличение образования органического вещества организмами-продуцентами. Эвтрофикацию следует рассматривать как закономерное развитие экосистемы, однако оно сопряжено с перестройкой взаимосвязей между живыми и неживыми компонентами водного объекта. В результате происходит увеличение или уменьшение численности отдельных видов, изменение свойств и состава воды, что может быть неприемлемо с точки зрения хозяйственного использования водных объектов (например, в качестве источника питьевой воды или для разведения рыбы).

Основной причиной эвтрофикации для озер часто является увеличение поступления фосфора (иногда азота), для морских водоемов – повышение содержания азота. В большом количестве биогенные элементы могут поступать с бытовыми сточными водами или в результате смывания с полей удобрений, поэтому наиболее опасна антропогенная эвтрофикация (она происходит быстрее природной).

Повышение содержания в воде минеральных биогенов ускоряет развитие водных растений и накопление органического вещества в водоеме. В результате бурного развития фитопланктона происходит «цветение» воды: она приобретает интенсивную окраску, которая зависит от преобладающего вида водорослей (обычно зеленую, но возможна и желто-коричневая или красная окраска). Число водорослевых клеток при этом составляет от сотен до миллиона на миллилитр воды.

Увеличение численности водорослей, скапливающихся у поверхности, приводит к затенению нижерасположенных слоев воды. Это приводит к массовому отмиранию обитающих там водных растений. Их биомассу разлагают бактерии-редуценты, активно потребляющие при этом растворенный кислород, что приводит к дефициту кислорода в водоеме. Кроме того, в результате отмирания водорослей интенсифицируются анаэробные гнилостные процессы с выделением дурно пахнущих и токсичных компонентов (аммиак, сероводород, индол, скатол), и на дне водоема скапливаются черные липкие отложения. При «цветении» сине-зеленых водорослей в воду в значительном количестве выделяются цианотоксины – вещества, вызывающие аллергические реакции, поражающие печень, иммунную и нервную систему человека и животных. Из-за недостатка кислорода, пищи и убежищ гибнут ракообразные, рыба, моллюски. В результате вода становится непригодной для питья и купания.

Водное органическое вещество представлено по большей части *гуминовыми кислотами и фульвокислотами*, придающими воде желтый или коричневый цвет. Их содержание составляет до 3 мг/л в морской воде, до 20 мг/л в речной воде и до 200 мг/л в водах болот. Гуминовые соединения образуются в результате длительного разложения органических остатков в почве и воде. Они имеют сложную нерегулярную структуру (см. рис. 1.5), молекулярная масса гуминовых кислот может достигать десятков тысяч а.е.м. В зависимости от источника элементный состав гуминовых веществ варьирует, они содержат (в масс %) 40...60% углерода, 3...5% азота, 3...6 % водорода, 33...37 % кислорода, до 0,7...1,2 % серы и до 0,5 % фосфора.

Благодаря наличию различных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, фенольных, аминогрупп, и т.д.) гуминовые и фульвокислоты могут связываться с широким спектром неорганических и органических веществ, в том числе токсичных (тяжелые металлы, радиоактивные изотопы, пестициды и др.). В результате вредное воздействие этих веществ на водных обитателей уменьшается

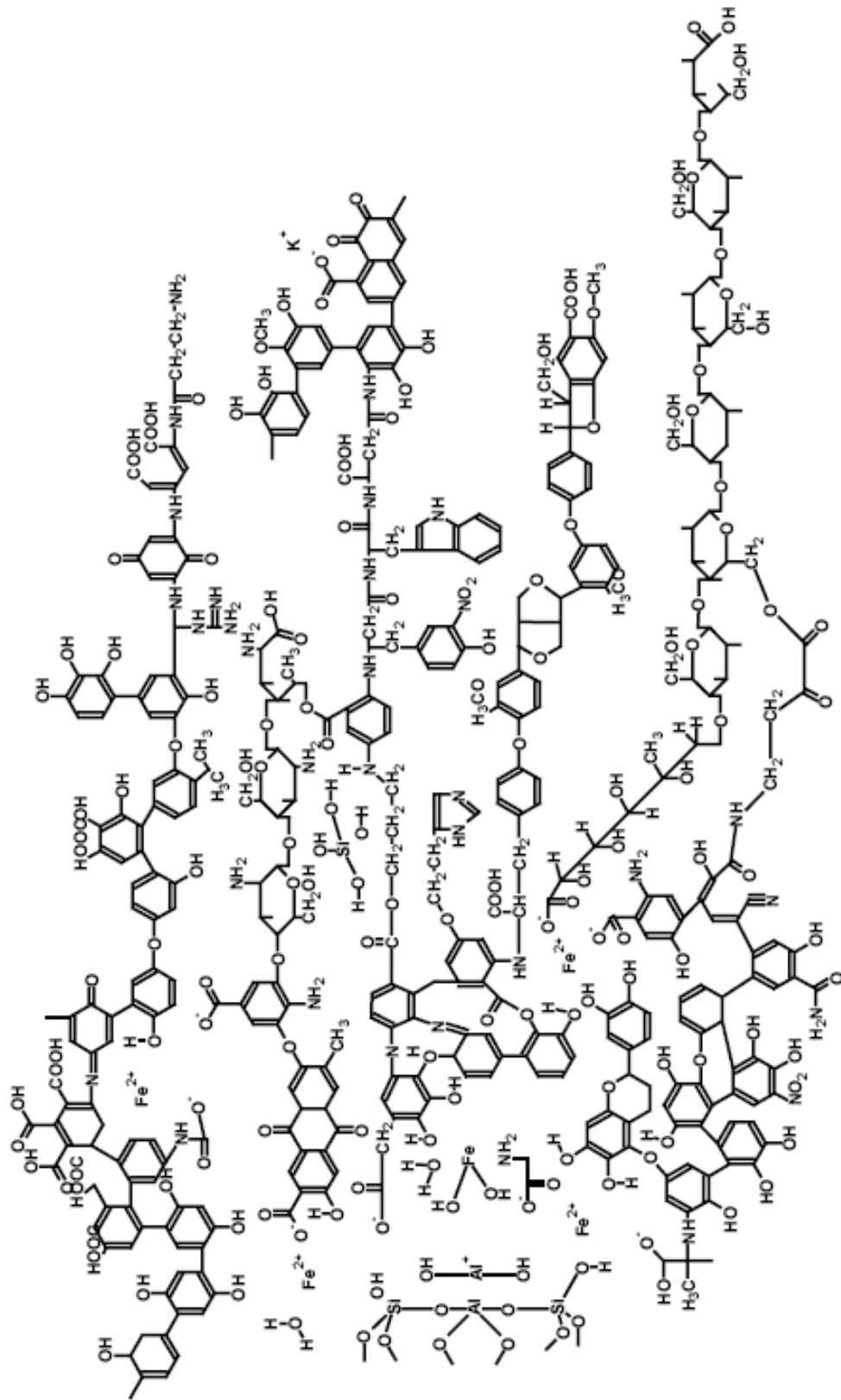


Рис. 1.5. Модель структурного фрагмента гуминовой кислоты (по Кляйнхемпелю, 1970)



(благодаря тому, что снижается их поступление из воды в организм), однако повышается мобильность этих веществ (например, металлы не образуют нерастворимых солей и не выпадают в осадок, а в виде комплекса с гуминовыми веществами остаются в воде и переносятся течениями на большие расстояния). Поэтому, изучая загрязнения окружающей среды, важно учитывать взаимодействие токсикантов с водным органическим веществом и помнить, что результат взаимодействия может носить сложный и неоднозначный характер.

Пример 1. Во многих случаях образование комплекса металла с гуминовыми веществами переводит его в менее токсичную форму. Так, биотестирование воды с добавлением  $\text{Cu}^{2+}$  (0,25...0,50 мг/л) показало, что введение водных гуминовых веществ приводит к снижению содержания свободных ионов меди в воде и снижению токсического действия воды на ветвистоусых ракообразных.

Пример 2. В исследовании на личинках *Chaoborus* продемонстрировано, что количество ртути, поступающей из воды в организм личинки, в отсутствие гуминовых веществ в несколько раз выше, чем при добавлении гуминовых веществ в воду (от 0,07 до 110 мгС/л). Вследствие этого токсичность металла в присутствии гуминовых веществ уменьшается в результате снижения его биодоступности.

Пример 3. Гуминовые кислоты (10 и 50 мг/л) уменьшают токсичность пестицида линдана для дафний (*Daphnia magna*): концентрация, летальная для 50 % особей, снизилась в 2 и 5 раз, соответственно. Образование комплексов токсикантов с гуминовыми веществами способствует их переходу в водную фазу. Этот эффект наблюдается для металлов, радионуклидов, органических токсикантов (пестицидов, полициклических ароматических углеводородов, полихлорированных бифенилов). Например, растворимость дибензофурана, антрацена, флуорантена и 4-хлорбифенила в воде составляла 4,55; 3,3; 0,23 и 1,47 мг/л, соответственно. При добавлении гуминовых кислот (концентрация от 0 до 200 мгС/л) кажущаяся растворимость токсикантов росла линейно, и при максимальном содержании гуминовых кислот была в

1,5...2 раза выше исходной; аналогичный эффект наблюдался при добавлении экстракта торфа.

Пример 4. Следует отметить, что выявлены закономерности распределения связанных с гуминовыми веществами форм токсичных металлов в поверхностных водах в зависимости от молекулярной массы образующегося комплекса. Так, для иона  $\text{Hg}^{2+}$  характерно комплексообразование со сравнительно низкомолекулярными соединениями, имеющими молекулярную массу до 10 тыс. а.е.м. Для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , наоборот, характерно комплексообразование с высокомолекулярными соединениями (имеющими молекулярную массу свыше 10 тыс. а.е.м.). Остальные ионы занимают промежуточное положение, причем отмечается несколько повышенная тенденция ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  к образованию комплексов с молекулярной массой 1...10 а.е.м., а ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  – с молекулярной массой менее 1 тыс. а.е.м.

В чистом виде гуминовые вещества не токсичны и благоприятно действуют на живые организмы – стимулируют рост растений, способствуют формированию и укреплению иммунной системы животных. Однако при дезинфекции природной воды для питьевого водоснабжения из гуминовых веществ образуются токсичные побочные продукты дезинфекции. Наиболее опасны хлорорганические соединения, образующиеся в результате взаимодействия гуминовых веществ с активным хлором – хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорфенолы, диоксины и др. Они обладают мутагенным и канцерогенным действием. Для снижения содержания побочных продуктов хлорирования необходимо удалять из воды гуминовые соединения, применять более безопасные технологии очистки и дезинфекции воды.

*Мировой океан* играет важную роль в ряде процессов планетарного масштаба. Он участвует в глобальном движении химических соединений – растворенных газов и солей, а также взвешенных веществ. Круговороты газов будут описаны ниже в разделах для соответствующих элементов. Соли поступают как с суши в океан, так и из

океана на сушу, однако преобладает первый поток. Ежегодно из океана в атмосферу в результате выбросов при волнении и физического испарения поступает 5,0 млрд. т солей, а возвращается с атмосферными осадками и пылеватыми частицами 4,5 млрд. т, то есть 0,5 млрд. т/год солей поступает из океана на сушу. Значительно больше солей поступает с суши в океан – 4,53 млрд. т, складывающиеся из солей речных (3,1 млрд. т), ледниковых (0,03 млрд. т) и подземных вод (1,2 млрд. т), а также растворения речных взвесей (0,2 млрд. т). Реки также сносят в океаны ежегодно около 15,7 млрд. т взвешенных веществ, что соответствует смыву с поверхности суши около 0,1 мм/год. Однако реальные масштабы эрозии поверхности суши больше на несколько порядков, а массы смытого грунта не достигают океанов, накапливаясь у подножия склонов, в устьях, ручьев, на речных поймах и т.д.

Плотность воды в Мировом океане зависит от ее температуры и солености. Различия в этих параметрах являются движущей силой межокеанской циркуляции воды – *термохалинной циркуляции* или *глобального океанского конвейера* (см. рис. 1.6). Ее возникновение во многом определяется особенностями географического положения Атлантического океана, формирующим своеобразную картину тепло- и влагообмена на его поверхности. В результате в целом теплая и соленая Северная Атлантика на поверхности холоднее, а в глубинных слоях в среднем теплее холодной и распресненной северной части Тихого океана. Вследствие этих различий средняя плотность воды северной части Тихого океана от поверхности до дна оказывается значительно ниже, а уровень поверхности почти на 1 м выше, чем в Северной Атлантике. Поток теплых вод поступает по наклону уровня из Тихого океана в Атлантику через моря Индонезии, Индийского океана и вокруг Южной Африки, составляя верхнюю ветвь глобального океанского конвейера.

В Северной Атлантике взаимодействие между океаном и атмосферой приводит к охлаждению океанских вод и их погружению. От-

даваемое этими водами тепло определяет мягкость зим на севере Европы. Почти у дна океана образуется поток холодных вод, который движется в противоположном направлении.

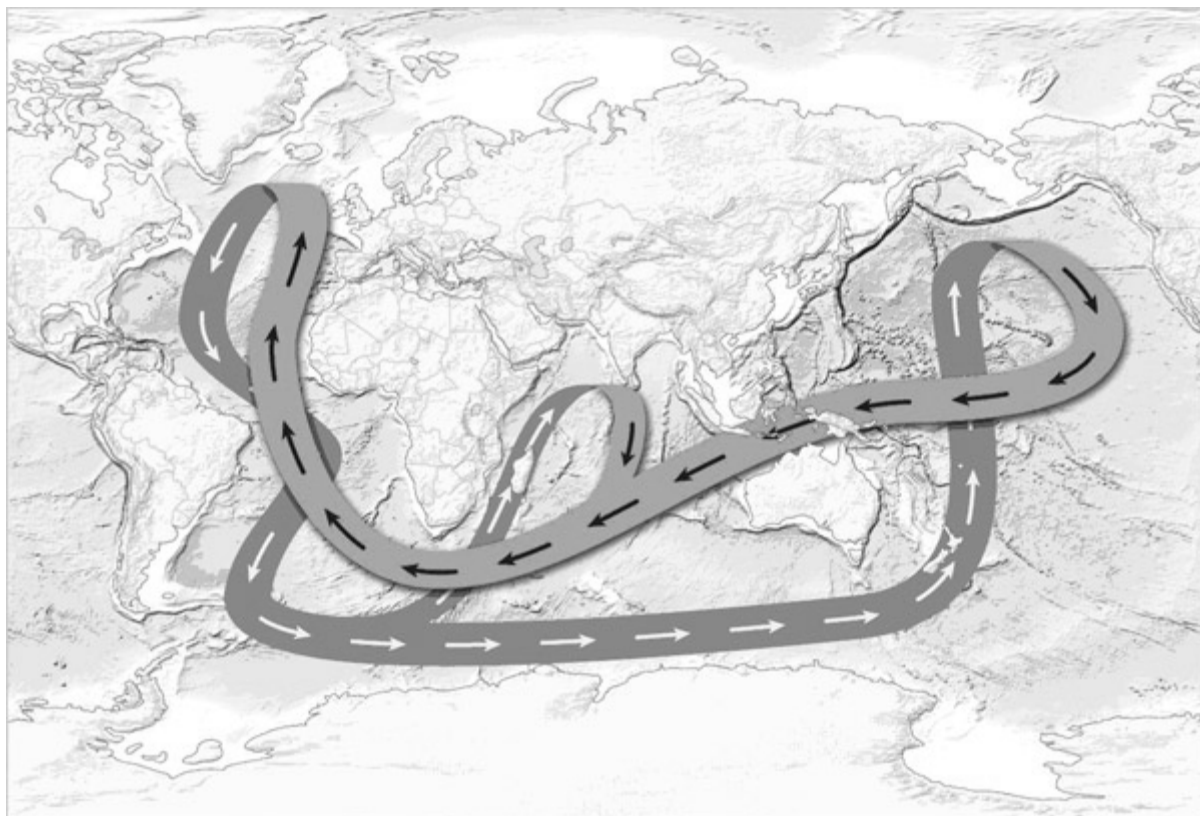


Рис. 1.6. Упрощенная схема глобального океанского конвейера<sup>2</sup>. Черными стрелкам показаны верхние (идущие ближе к поверхности) теплые ветви течений, белыми стрелками — нижние (идущие глубоко) холодные ветви течений

На интенсивность межокеанской циркуляции могут повлиять массы пресной воды, поступающие в Северную Атлантику в результате таяния льдов. Менее плотные массы пресной воды поступают в ту область, где должны погружаться охладившиеся массы соленой воды. Если плотность воды понизится, она перестает «тонуть» и приводит в движение весь конвейер. Такое происходило 11 тыс. лет назад – конвейер остановился на тысячу лет, вызвав сильнейшее похоло-

---

<sup>2</sup> Схема взята из S. Lozier. Deconstructing the Conveyor Belt // *Science*, 2010, V. 328, P. 1507–1511.

лодание в Европе. В настоящее время такие последствия не грозят, однако возможно снижение интенсивности циркуляции конвейера из-за глобального потепления на 20...50% (по разным моделям).

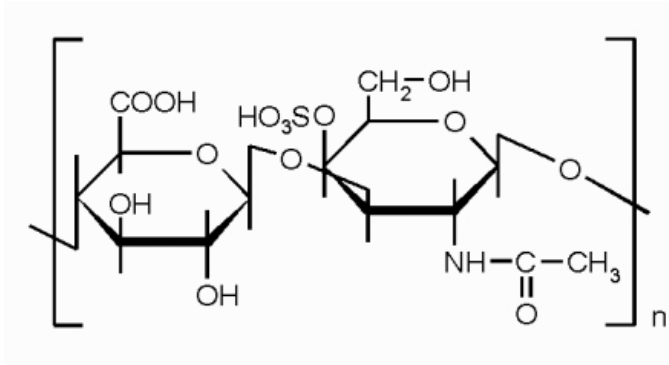
## 1.7. БИОСФЕРА И ПЕДОСФЕРА

*Биосфера* по своему элементному составу заметно отличается от коры и гидросферы (см. табл. 1.8 и 1.9). Как известно, вода – основа жизни: организмы животных и растений содержат от 50 до 99% воды (в организме взрослого человека 65% воды). Еще одним ключевым элементом жизни является углерод. На основе различных углеродных структур (с участием Н и О, а также N, P, S) образовано множество органических соединений, выполняющих в организме барьерные, опорные, транспортные, информационные функции.

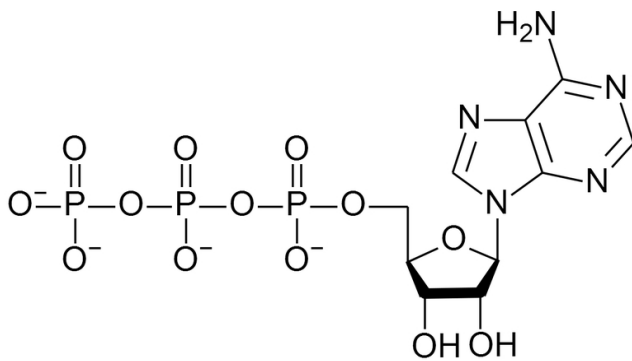
Важнейшими группами биомолекул являются липиды, углеводы, белки, азотистые основания (см. рис. 1.7, 1.8). Отличительной особенностью биосферы (по сравнению с остальными оболочками Земли) является высокая скорость протекания внутриклеточных реакций, осуществляемых под действием белковых катализаторов (*ферментов*).

Общая масса живых организмов в биосфере оценивается в  $2 \cdot 10^{18}$  г в пересчете на сухое вещество. Считается, что наземная растительность составляет более 90 % биомассы суши. Для океана биомасса животных оценивается в  $6 \cdot 10^{15}$  г, водных растительных организмов  $0,3 \cdot 10^{15}$  г, то есть в 20 раз меньше. Несмотря на существенные различия в биомассе, по первичной годовой продукции суша и океаны близки. Растения на суше продуцируют в  $48 \cdot 10^{15}$  г С в год, морские организмы  $51 \cdot 10^{15}$  г С в год, при этом содержание углерода в организмах составляет  $560 \cdot 10^{15}$  (суша) и  $1,8 \cdot 10^{15}$  гС (море).

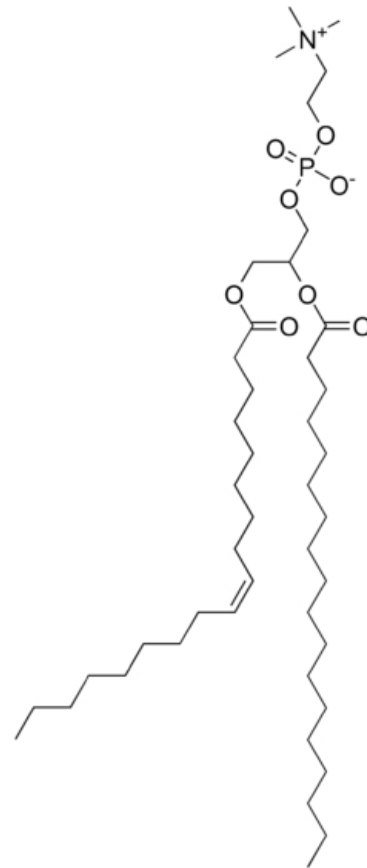
Биомасса прокариот на Земле оценивается в  $(4...6) \cdot 10^{30}$  клеток, что составляет  $350...550 \cdot 10^{15}$  г С,  $85...130 \cdot 10^{15}$  г N,  $9...14 \cdot 10^{15}$  г P. Биомасса растений на Земле считается равной биомассе прокариот. Прокариоты содержат 60...100% от С, содержащегося в растениях, и более чем в 10 раз превосходят их по количеству N и P.



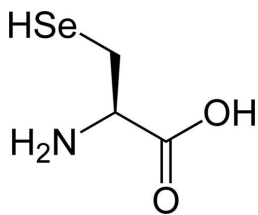
Хондроитинсульфат (фрагмент) – углевод, компонент хрящевой ткани



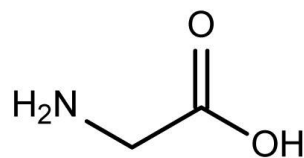
Аденозинтрифосфат – нуклеотид, осуществляет перенос энергии, компонент в построении ДНК, участвует в переносе информации и других процессах



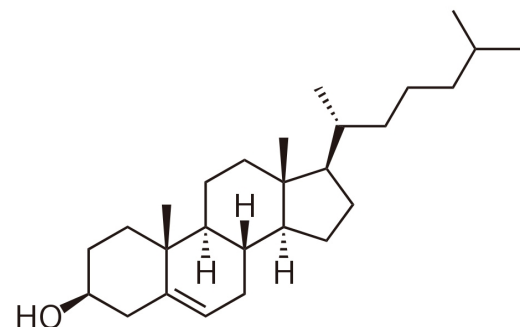
Фосфатидилхолин – липид, компонент мембраны клетки



Селеноцистеин – аминокислота, компонент некоторых ферментов

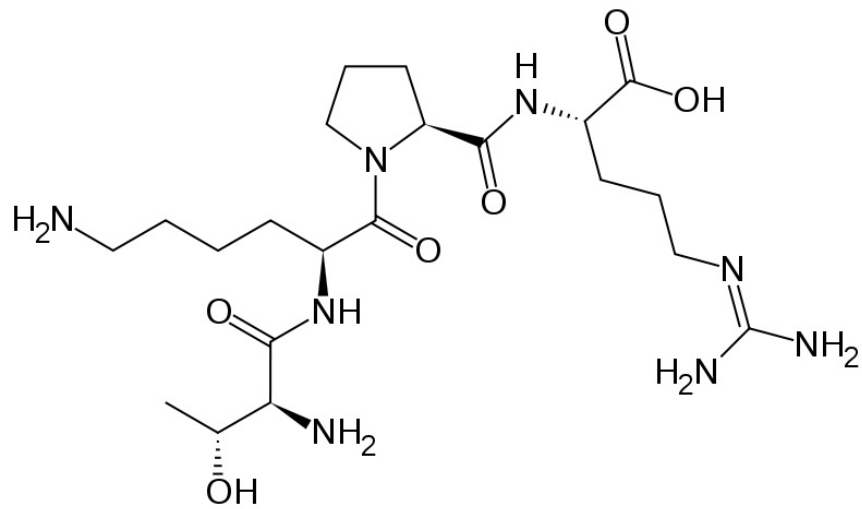


Глицин – аминокислота, компонент белков, участвует в передаче нервного импульса

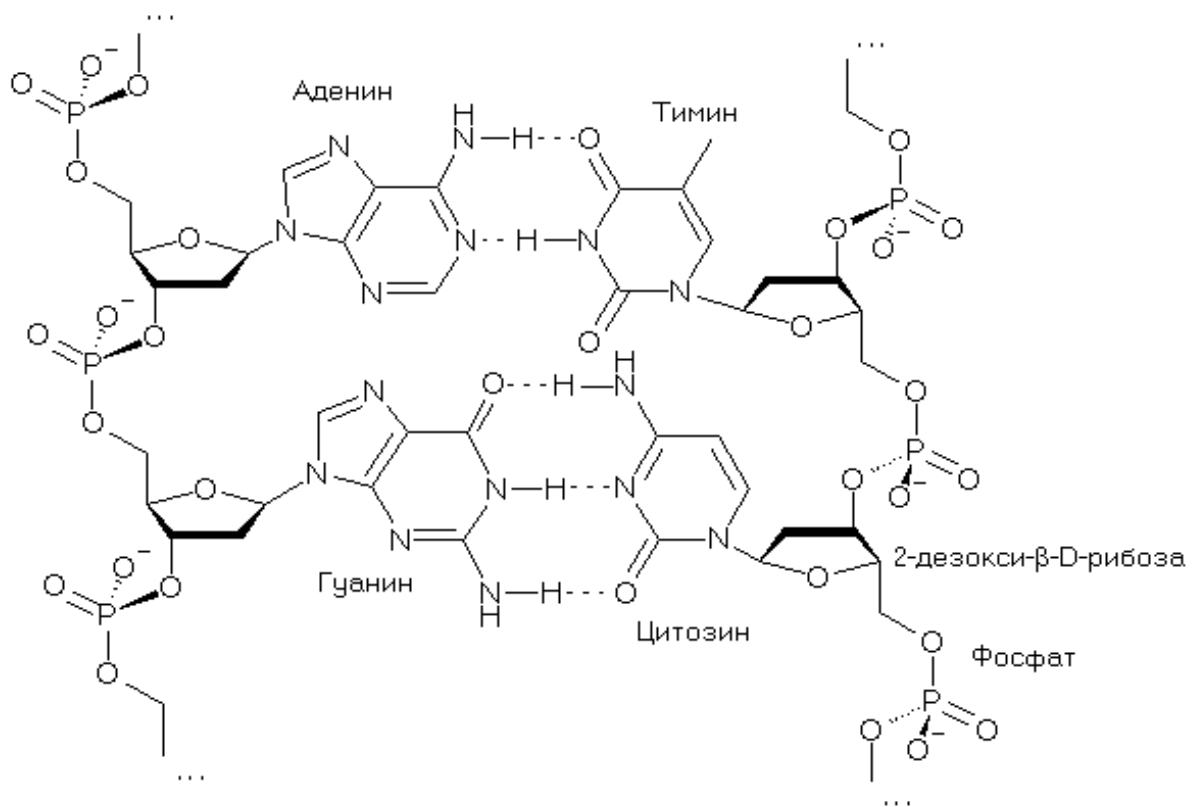


Холестерол – липид, компонент мембраны клетки, предшественник стероидных гормонов

Рис. 1.7. Некоторые биомолекулы и их функции в клетке



Тафтсин – пептид из четырех аминокислотных остатков, отщепленный от белка иммуноглобулина G



Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) (фрагмент)

Рис. 1.8. Некоторые биомолекулы

Биомасса криля (основного корма китов и рыб) оценивается в  $379 \cdot 10^{12}$  г, синих китов –  $(0,5...35,7) \cdot 10^{12}$  г, муравьев –  $(900...9000) \cdot 10^{12}$  г, морской рыбы –  $(800...2000) \cdot 10^{12}$  г, людей  $335 \cdot 10^{12}$  г ( $100 \cdot 10^{12}$  г сухой массы), скота  $520 \cdot 10^{12}$  г.

Таблица 1.8

Средний элементный состав живого вещества суши  
(в % от живой массы)

Эл-т	% (от живой массы)	Эл-т	% (от живой массы)	Эл-т	% (от живой массы)
O	70	Si	$2 \cdot 10^{-1}$	Fe	$1 \cdot 10^{-2}$
C	18	P	$7 \cdot 10^{-2}$	Al	$5 \cdot 10^{-3}$
H	10,5	S	$5 \cdot 10^{-2}$	Ba	$3 \cdot 10^{-3}$
Ca	$5 \cdot 10^{-1}$	Mg	$4 \cdot 10^{-2}$	Sr	$2 \cdot 10^{-3}$
N	$3 \cdot 10^{-1}$	Cl	$2 \cdot 10^{-2}$	Mn	$1 \cdot 10^{-3}$
K	$3 \cdot 10^{-1}$	Na	$2 \cdot 10^{-2}$	B	$1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 1.9

Средний состав организма человека (% от сухой массы)

Эл-т	% (от сухой массы)	Эл-т	% (от сухой массы)	Эл-т	% (от сухой массы)
O	20	N	8,5	Na	0,4
C	50	P	2,5	Fe	$1 \cdot 10^{-2}$
H	10	S	0,8	Mn	$1 \cdot 10^{-3}$
Ca	4	Mg	0,1	I	$5 \cdot 10^{-5}$
K	1	Cl	0,4	Se	$3 \cdot 10^{-5}$

В веществе фитопланктона массовое содержание углерода, азота и фосфора характеризуется соотношением Редфилда C:N:P = 106:16:1. Это соотношение позволяет судить о том, какой элемент (азот или фосфор) ограничивает развитие фитопланктона в различных областях океана (углерода в воде всегда более чем достаточно).

Элементы, содержание которых в организме выше сотых долей процента, называют *макроэлементами*, а элементы с содержанием ниже 0,01% – *микроэлементами*. Также выделяют *ультрамикроэле-*



менты с содержанием менее порядка  $10^{-6}$  % от массы тела. Для человека микроэлементом является кремний (см. табл. 9); в то же время для некоторых простейших, животных и растений он является макроэлементом и используется для образования жестких частей (скелета у губок, раковин у некоторых радиолярий, панциря у диатомовых водорослей, оболочки эпидермальных клеток у хвоща). У позвоночных животных основная роль в построении костей внутреннего скелета принадлежит фосфату кальция, у ряда водных животных (некоторых фораминифер, моллюсков, усоногих раков) наружные скелетные образования строятся на основе карбоната кальция.

Функции многих микроэлементов хорошо изучены. Например, железо участвует в процессах переноса кислорода у млекопитающих (входит в состав гемоглобина эритроцитов крови), медь выполняет ту же функцию у некоторых моллюсков и членистоногих (входит в состав гемоцианина, растворенного в гемолимфе). Многие металлы (Cu, Fe, Zn, Co, Mo, Ni, Mn, Cr и др.) входят в состав различных ферментов, поэтому их поступление с пищей или водой в небольшом количестве жизненно необходимо (помимо этих металлов к жизненно необходимым для человека элементам также относится неметалл йод I). К условно жизненно необходимым для человека элементам относят F, B, Si, Ni, V, Br, Li, As (роль последнего до конца не выяснена). К однозначно токсичными относят Sn, Ag, Sr, Ti, Al, Pb, Cd, Hg, Tl, Bi, Be.

Пример 1. Потребность человека в ультрамикроэлементе селене оценивается в 50...75 мкг Se/сут. Значительная часть почв России, Финляндии, Китая характеризуется недостатком этого микроэлемента. В организме человека селен входит в состав селеноцистеина, образованного в результате замещения серы на селен в аминокислоте цистеин. Селеноцистеин входит в состав фермента глутатионпероксидазы, который катализирует реакцию дезактивации перекиси водорода (путем ее взаимодействия с глутатионом), образующейся в эритроцитах в результате транспортировки кислорода к тканям. Таким образом, селен является компонентом защитных механизмов, предотвра-

щающих разрушение молекул в клетке в результате окисления перекисью водорода. Избыток селена приводит к селеновой интоксикации, зарегистрированной в некоторых районах США, Венесуэле.

Живое вещество создается организмами-*продуцентами* (бактериями, водорослями, наземными растениями) из неорганических соединений в процессе фотосинтеза и хемосинтеза, при этом элементы из атмосферы, коры и гидросферы вступают в *биогеохимические циклы*. Источником энергии для фотосинтеза является солнечный свет, для хемосинтеза – энергия, высвобождающаяся в результате окислительно-восстановительных реакций некоторых соединений. Организмы-*консументы* (от лат. *consumo* – потребляю) получают уже готовое органическое вещество, поедая продуцентов. Консументами 1-го порядка называют растительноядных животных, консументами 2-го порядка – тех, кто питается консументами 1-го порядка, и так далее. Из этих организмов формируется пищевая цепь, по которой происходит передача органических веществ и заключенной в них энергии. Биомасса организмов, находящихся на более высоком уровне пищевой цепи, в 5...10 раз меньше биомассы организмов предыдущего уровня, поскольку для построения организма используется только небольшая часть веществ пищи, а основное их количество расходуется для получения энергии или в процессе обмена веществ. В конце пищевой цепи находятся организмы-*редуценты* (бактерии, грибы, черви, ракообразные и др.), которые возвращают элементы в начало цикла, осуществляя деструкцию (минерализацию), т.е. разрушение органических веществ до более или менее простых соединений, которые затем используются продуцентами. Следует отметить, что в процессе жизнедеятельности консументов также происходит минерализация части органических веществ, которые затем поступают с их выделениями в окружающую среду.

На рис. 1.9 показана схема пищевой сети для необычной экосистемы океанских горячих источников. Продуцентами в ней служат хемосинтезирующие бактерии, которые вырабатывают энергию,

окисляя поступающие из источников газообразные  $H_2S$  или  $CH_4$  при помощи  $O_2$ , опускающегося с верхними слоями воды. Источником углерода для построения органических веществ служит  $CO_2$  или  $CH_4$ .

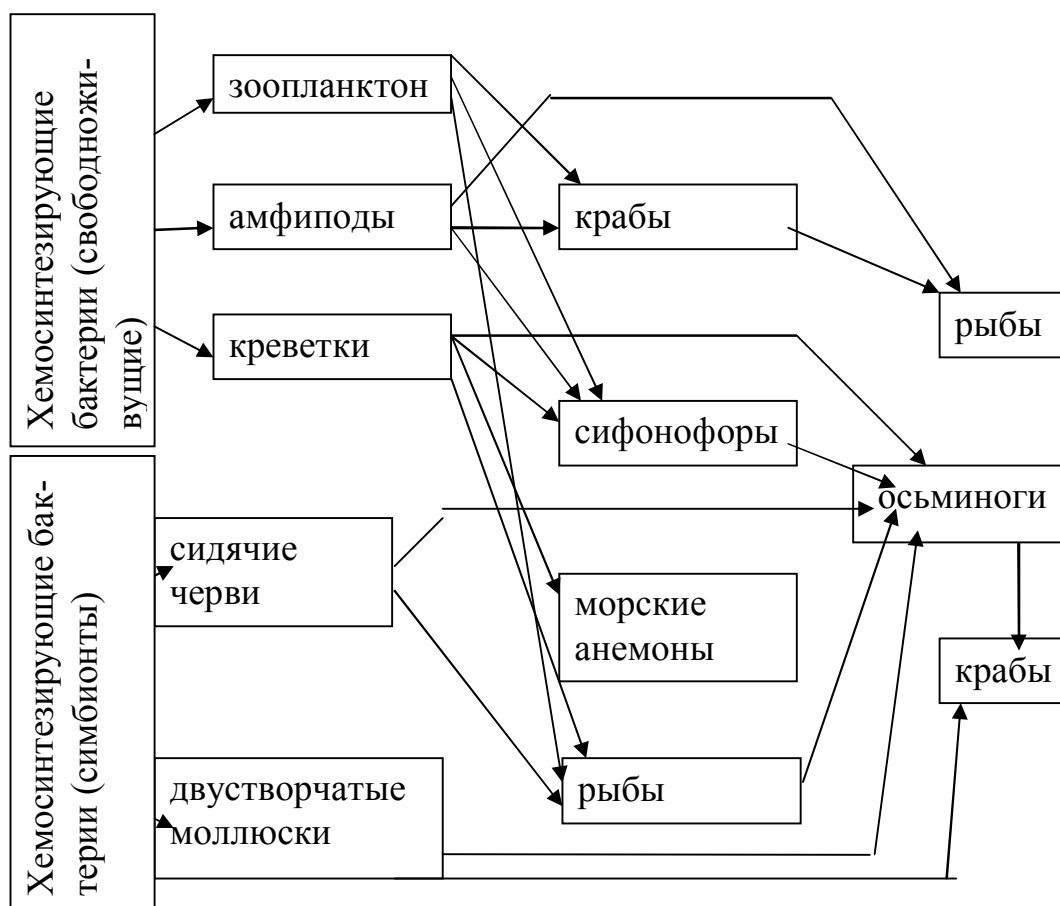


Рис. 1.9. Упрощенная схема пищевой сети для экосистемы глубоководных гидротермальных источников.

В результате выветривания горных пород и воздействия живых организмов сформировался особый промежуточный слой – *почва*, или *педосфера* (ее относят к верхней части земной коры). Верхняя граница почвы – это поверхность раздела между почвой и атмосферой (т. е. поверхность суши Земли), либо между почвой и гидросферой для подводных почв (маршевых, мангровых, затопленных рисовых почв и т. п.). Нижняя граница почвы определяется глубиной, на которую произошло изменение исходной горной породы в ходе почвообразования. По данным радиоизотопных методов возраст современных

почв составляет от нескольких сотен (подзолы) до нескольких тысяч лет (черноземы).

Первичное почвообразование начинается с момента поселения на горной породе микроорганизмов, способных выдерживать значительные изменения температур и существовать при наличии следовых количеств воды, образующейся, например, за счет конденсации атмосферной влаги на камнях или в микротрещинах. Первыми поселяются *автотрофные* микроорганизмы (бактерии, водоросли), усваивающие С, N, O из воздуха; позже микробное сообщество пополняется *гетеротрофами*, потребляющими органические вещества, образуемые автотрофами. Микробы осуществляют биологическое выветривание горных пород, усваивая из них минеральные элементы. Наряду с биологическим выветриванием происходит и физическое выветривание, в результате чего горная порода измельчается и образуется микробная органо-минеральная пыль, обогащенная биогенными элементами (в пустынях процесс почвообразования останавливается на этой стадии). Эта пыль еще не является почвой, но на ней могут поселиться более требовательные к условиям жизни организмы. Обычно это лишайники, которые ведут более интенсивное биологическое выветривание пород и накапливают под своим покровом слой примитивной почвы толщиной в несколько миллиметров или даже сантиметров, уже способный удерживать влагу.

Лишайники можно назвать организмами-пионерами – они поселяются на безжизненных скалах, а также стенах домов и стволах деревьев, устойчивы к инсоляции и высушиванию, могут поглощать воду из атмосферы при низкой влажности воздуха. Минеральные вещества лишайники могут получать из пыли в воздухе или с дождевой водой. Лишайник – это симбиотический организм, образованный клетками фотосимбионта (цианобактерии или зеленой водоросли) и микосимбионта (гриба). Гифы гриба глубоко проникают в трещины горной породы, а также образуют присоски для закрепления на поверхности скалы. Органические кислоты, выделяемые лишайниками,

постепенно растворяют горную породу (происходит ее биологическое выветривание). Существует определенная последовательность заселения поверхности лишайниками. Первыми поселенцами являются эндолитические лишайники, обитающие в микротрещинах породы. За ними следуют эпилитические лишайники, живущие на поверхности породы, среди которых последовательно сменяют друг друга накипные (корковые), листоватые и кустистые. Растут лишайники медленно, но живут долго, от 30 до 80 лет; они служат пищей для животных мелких (гусениц, улиток и др.) и крупных – для северных оленей зимой до 90% рациона составляет ягель («олений мох»). Лишайники чувствительны к загрязнениям, поэтому в промышленных районах городов численность и видовое разнообразие лишайников ниже, чем в парках или пригородах. Это явление лежит в основе биоиндикации загрязнений воздуха. Также можно отслеживать распространение выбросов от соответствующих объектов по накоплению радиоактивных элементов в лишайниках.

На почве, подготовленной жизнедеятельностью лишайников уже могут расти мхи (возможно и существование смешанного покрова из мхов и лишайников). В результате деятельности мхов формируется почва, на которой впоследствии могут поселиться высшие растения (травянистые и древесные). Растения разрыхляют верхний слой грунта, препятствуют сдуванию мелких частиц, вымыванию веществ и испарению воды из грунта, т.е. способствуют дальнейшему сохранению образовавшегося почвенного слоя. По мере формирования почвы происходит последовательная смена ее типов – от сероземов к черноземам, а впоследствии к подзолам. Это связано с закономерностями процессов накопления перегноя и вымывания неорганических и органических веществ из почвы.

Для построения своих организмов высшие растения избирательно извлекают биогенные элементы из значительных объемов грунта (N, S, P, Fe и др. при помощи корневой системы), воздуха (C, O при помощи листьев). Из отмерших частей растений (под действием мик-

роорганизмов, почвенных беспозвоночных и позвоночных животных) формируются гумус, благодаря которому почва значительно обогащается биогенными элементами (см. табл. 1.10), и это облегчает развитие новых растений. Органические вещества гумуса также необходимы для жизни грибов, простейших, ряда бактерий.

Таблица 1.10

Среднее содержание химических элементов  
в литосфере и почвах в % по массе

Эл-т	Литосфера	Почва	Эл-т	Литосфера	Почва
O	47,20	49,00	C	0,10	2,00
Si	27,60	33,00	S	0,09	0,085
Al	8,80	7,13	Mn	0,09	0,085
Fe	5,10	3,80	P	0,08	0,08
Ca	3,60	1,37	N	0,01	0,10
Na	2,64	0,63	Cu	0,01	0,002
K	2,60	1,36	Zn	0,005	0,005
Mg	2,10	0,60	Co	0,003	0,0008
Ti	0,60	0,46	B	0,0003	0,001

О масштабах глобальной геохимической деятельности растений можно судить по следующим данным. Все вулканы на Земле выбрасывают в атмосферу около 3 млрд. т в год твердых продуктов извержения, в которых содержится примерно 150 тыс. т меди. На порядок больше поглощается меди ежегодно растительностью суши. Все реки Земли за год сносят с континентов 2,2 млн. т фосфора в растворенном состоянии и 16 млн. т фосфора в составе взвесей. На этой же площади растительность ежегодно захватывает около 350 млн. т фосфора.

Органическое вещество почвы на 90% составляют *гуминовые вещества*, образующиеся в результате постмортального разложения органических остатков. Последние частично минерализуются (до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и т.п.), но их значительная доля вступает в процесс *гумификации*. Он идет как с участием живых организмов почвы, так и путем чисто химических реакций окисления, восстановления, гидролиза,

конденсации и др. Образующиеся соединения вновь вступают в реакции синтеза или разложения, и это продолжается беспрерывно. В результате в почве остаются все более устойчивые к разложению органические соединения сложной и нерегулярной структуры (см. рис. 1.5). Следует отметить, что в результате фотосинтеза ежегодно связывается около  $50 \cdot 10^9$  т атмосферного углерода, а при отмирании живых организмов на земной поверхности оказывается около  $40 \cdot 10^9$  т углерода. По разным источникам, ежегодно в процесс гумификации вовлекается  $(0,6 \dots 2,5) \cdot 10^9$  т углерода.

Гуминовые вещества есть почти повсюду в природе. Их содержание в морских водах  $0,1 \dots 3$  мг/л, в речных –  $20$  мг/л, а в болотах – до  $200$  мг/л. В почвах гуминовых веществ  $1 \dots 12\%$ , при этом больше всего их в черноземах. Органогенные горные породы – уголь, торф, сапропель, горючие сланцы – являются лидерами по содержанию этих соединений; одна из разновидностей бурого угля – леонардит – содержит до  $85\%$  гуминовых веществ.

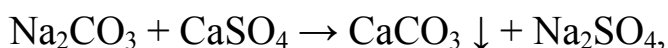
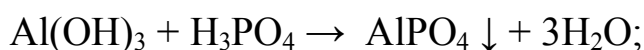
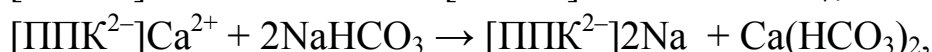
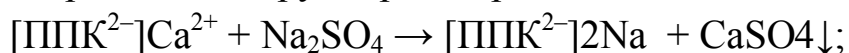
Различают несколько групп гуминовых веществ. *Гуминовые кислоты* растворимы только в щелочных растворах и извлекаются ими из почвы, *гиматомелановые кислоты* извлекаются сырого остатка (геля) гуминовых кислот этиловым спиртом, *фульвокислоты* растворимы в воде, щелочных и кислых растворах, *гумин* – это практически нерастворимое и неизвлекаемое из почвы, торфа, компоста и других природных тел органическое вещество.

Почва обладает *поглощительной способностью* – способностью обменно либо необменно поглощать различные твердые, жидкие и газообразные вещества или увеличивать их концентрацию у поверхности содержащихся в почве коллоидных частиц.

Благодаря механической поглощительной способности в почве задерживаются твердые частицы, которые поступают с воздушным или водным потоком и по размерам превышают размер почвенных пор. Например, вода проходя сквозь почвенную толщу, очищается от взвесей, что позволяет использовать это свойство почв и рыхлых по-

род для очистки питьевых и сточных вод.

Химическая поглотительная способность обусловлена образованием в результате происходящих в почве химических реакций труднорастворимых соединений, выпадающих из раствора в осадок. Поступающие в почву в составе атмосферных, грунтовых, поливных вод катионы и анионы могут образовывать с солями почвенного раствора нерастворимые или труднорастворимые соединения. Например:



где ППК – это почвенный поглощающий комплекс – совокупность минеральных, органических и органоминеральных соединений высокой степени дисперсности, нерастворимых в воде и способных поглощать и обменивать поглощенные ионы.

Биологическое поглощение вызвано способностью живых почвообитающих организмов (корни растений, микроорганизмы) поглощать различные элементы. Биологическая поглотительная способность характеризуется большой избирательностью поглощения, обусловленной специфической для каждого вида потребностью живых организмов в элементах питания.

Физическая поглотительная способность — способность почвы увеличивать концентрацию молекул различных веществ у поверхности тонкодисперсных частиц. Физико-химическая, или обменная, поглотительная способность — способность почвы поглощать и обменивать ионы, находящиеся на поверхности коллоидных частиц, на эквивалентное количество ионов раствора, взаимодействующего с твердой фазой почвы. Это свойство почвы обусловлено наличием в ее составе почвенного поглощающего комплекса, связанного с почвенными коллоидами.

В связи с поглощающей способностью почв велика их роль в



обезвреживании токсичных веществ. Благодаря способности органических и неорганических компонентов почвы связывать другие вещества замедляется проникновение последних из атмосферы, биосферы и с поверхности грунта в почвенные и подземные воды. Токсичные органические компоненты (например, пестициды и полиароматические углеводороды) постепенно разрушаются почвенными микроорганизмами. Некоторые неорганические вещества (например, нитраты, сульфаты) также претерпевают химические превращения под действием почвенной микрофлоры. Ряд неорганических примесей (например, тяжелые металлы и радиоактивные элементы) длительное время сохраняется в связанном состоянии в почве (в виде малоподвижных или труднодиссоциирующих соединений). Однако, способность педосферы к задерживанию токсикантов не безгранична. Следует отметить, что накопление токсичных веществ в почве приводит к увеличению их содержания в организмах продуцентов; для некоторых веществ возможна и дальнейшая передача по пищевой цепочке (к консументам 1-го и следующих порядков).

### ***Задания для самоконтроля 1***

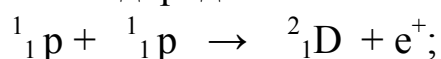
1. Изобразите на одной схеме (или на схеме с несколькими выносками) все оболочки Земли, соблюдая масштаб (в рамках схемы или отдельной выноски). Отметьте границы ядра, мантии, литосферы, коры (океанической и континентальной), гидросферы, тропосферы, атмосферы, ионосферы, экзосферы, радиационных поясов Земли, предельную высоту полета самолетов, высоту орбиты космической станции.
2. Составьте перечни элементов, преобладающие в космическом газе, звездах, земных коре, мантии, ядре, гидросфере, биосфере, почве и укажите их концентрации на той же схеме.
3. Опишите приведенные в разделе процессы, происходящие в атмосфере, гидросфере, биосфере и почве.
4. На основании доступной информации составьте схему пищевой сети для участка суши и для участка моря. Укажите общие черты и различия сделанных схем.

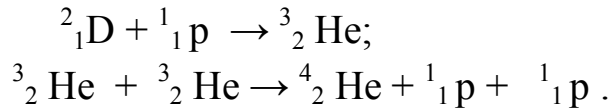
## 2. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА КОСМИЧЕСКИХ ТЕЛ И ЗЕМЛИ

Все космические тела состоят из одних и тех же элементов, главным образом, из водорода H (массовое содержание около 70 %) и гелия He (массовое содержание около 30 %); остальные элементы в сумме составляют менее 1 %. Эти результаты получены на основании спектрального анализа излучения звезд, туманностей и межзвездного газа, исследование потока частиц, бомбардирующих атмосферу Земли, химического анализа падающих на Землю метеоритов.

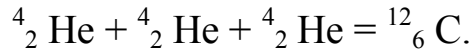
По мере роста заряда ядра атома (т.е. номера элемента в таблице Менделеева) распространенность элемента быстро уменьшается (закон Оддо–Харкинса). При этом элементы с четными порядковыми номерами более распространены по сравнению с элементами с нечетными порядковыми номерами. Кроме того, элементы с четными порядковыми номерами имеют большее число устойчивых изотопов. Распространенность изотопов, у которых число протонов  $Z$  или нейтронов  $N$  равно 2, 8, 20, 28, 50, 82 или 126 (так называемые "магические числа", например,  ${}^4_2\text{He}$  ( $2p+2n$ ),  ${}^{16}_8\text{O}$  ( $8p+8n$ ),  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$  ( $82p+126n$ )), на порядок выше распространенности других изотопов. Лишь относительно небольшое число элементов представлено в природе одним изотопом: Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi.

Распространенность элементов и их изотопов во Вселенной определяется закономерностями ядерного синтеза в недрах звезд. По современным представлениям, образование химических элементов происходит в процессе эволюции звезд в следующей последовательности. В качестве "исходного материала" служат ядра первичного водорода  ${}^1_1\text{p}$ . После конденсации водорода с образованием звезды в ней в результате гравитационного сжатия развивается высокая температура (около  $2 \cdot 10^7$  К), достаточная для осуществления ядерных реакций превращения водорода в гелий:

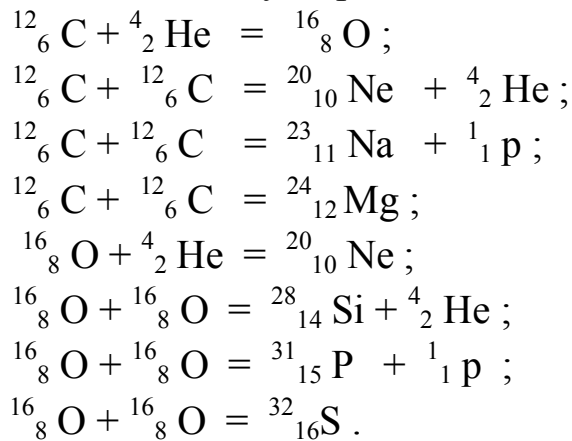




Эта группа реакций является главным источником энергии, излучаемой звездой. По мере накопления  ${}^4_2\text{He}$  в ядре звезды происходит ее дальнейшее гравитационное сжатие и, следовательно, повышение плотности и температуры. После "выгорания" в ядре звезды большей части водорода идет реакция превращения гелия He в углерод C:



Далее происходит синтез более тяжелых элементов из углерода C и гелия He, а впоследствии – из углерода C и кислорода O:



Все эти процессы сопровождаются постепенным повышением температуры и плотности ядра звезды. При температурах свыше  $6 \cdot 10^9$  К реализуется сплошная последовательность равновесных термоядерных реакций синтеза и распада более тяжелых ядер, вплоть до ядра железа  ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ , которое обладает максимальной удельной энергией связи между нуклонами. При этом достигается термоядерное равновесие, при котором велика концентрация  ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ , а также некоторых других наиболее стабильных ядер.

Синтез более тяжелых ядер происходит в дальнейшем путем последовательного захвата нейтронов (при этом увеличивается масса ядра) с последующим  $\beta$ -распадом нестабильных ядер (при этом увеличивается заряд ядра). Такой механизм ядерного синтеза осуществляется вплоть до  ${}^{209}_{83}\text{Bi}$ . Последний, захватив нейтрон, претерпевает  $\alpha$ -распад, превращаясь в ядро с меньшим зарядом  ${}^{206}_{82}\text{Pb}$ . Это же от-

носятся и к более тяжелым ядрам – они подвергаются  $\alpha$ -распаду.

Синтез ядер более тяжелых, нежели  $^{209}_{83}\text{Bi}$ , имеет место при взрывах Новых и Сверхновых звезд, когда вследствие очень высокой плотности нейтронных потоков делается возможным одновременный захват ядром сразу нескольких нейтронов. При этом образуются ядра элементов, все изотопы которых радиоактивны, в том числе Th, U и трансурановых элементов. Большая часть из таких ядер имеет короткие периоды полураспада и не "доживает" до стадии формирования планет из околозвездного вещества.

В результате ухода вещества из наружной оболочки звезды при взрыве Новой или Сверхновой, а также другим путем, в пространство попадают не только водород и гелий, но и образовавшиеся в недрах звезды тяжелые элементы. Постепенно формируются межзвездные газопылевые облака, из которых впоследствии под действием гравитационных сил конденсируются новые звезды и их планетарные системы.

Следует отметить различия в условиях существования элементов в составе звезды и планеты. Сильное поле тяготения звезд удерживает от "разбегания" в космическое пространство даже легкие атомы (речь идет о планетах земного типа, а не о планетах-гигантах типа Юпитера, которые могут удержать атомы водорода). Напротив, при относительно более слабом поле тяготения планет в процессе их формирования и эволюции более легкие атомы или молекулы могут постепенно теряться планетой.

Вследствие высоких температур химические элементы в глубине звезд находятся в состоянии атомов (не образуя химических соединений). Так, в центре Солнца при температуре около  $10^7$  К и давлении  $10^{16}$  Па элементы находятся в состоянии полностью ионизированной плазмы («голые» ядра и электроны). На поверхности Солнца при температуре около  $6000$  °С существуют как атомы, так и некоторые молекулы и радикалы –  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{MgF}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SrF}$  и т.д. Напротив, в планетарных условиях химические элементы, за редким ис-

ключением, находятся главным образом в виде химических соединений (сложных веществ). В виде простых веществ на Земле встречаются немногие элементы – инертные газы (одноатомные молекулы),  $N_2$  и  $O_2$  (кислород земной атмосферы имеет биогенное происхождение), отдельные металлы (главным образом, благородные) и неметаллы (C, S и некоторые другие).

Считают, что Солнечная система возникла примерно 4,7 млрд. лет назад. Солнце, а затем и планеты формировались в результате аккреции (столкновения и слипания) частиц под действием гравитационных сил. В процессе формирования планет в протопланетном облаке также происходило перераспределение элементов – более легкие элементы «выметались» солнечным ветром на периферию облака, так что планеты земной группы формировались из вещества, почти полностью потерявшего газовую составляющую.

В ходе развития Земли под действием гравитационных сил (действие Луны) и радиоактивного распада в отдельных ее участках начался разогрев вещества до частично жидкого состояния. Это сделало возможным гравитационную дифференциацию вещества Земли – опускание тяжелых веществ к центру планеты и подъем легких веществ к поверхности. Энергия, выделявшаяся при этих процессах, позволила разогреть всю планету до жидкого состояния, и в ней началось формирование слоев, различающихся по плотности. В результате произошло выделение железного ядра (процесс продолжался от 4 до 2,6 млрд. лет назад), силикатных мантии и коры. Считается, что к настоящему времени процесс опускания железа в ядро Земли завершён на 85%, а погружение оставшихся 15% Fe потребует еще 1,5 млрд. лет. Предполагают, что именно благодаря гравитационной дифференциации выделяется энергия, за счет которой происходят горообразование, вулканическая деятельность, горизонтальные движения материковых плит. Когда закончится эта энергия, прекратится разогрев Земли изнутри, остановятся конвекция в ядре (обеспечивающая магнитное поле планеты), конвекция в мантии (обеспечивающая

тектонические процессы).

Конвективные потоки в мантии сопровождалась вулканической деятельностью. Магма (расплавленная астеносфера) поступала из глубин Земли, остывала на ее поверхности и застывала, формируя кору. Кроме того, газообразные компоненты магмы сформировали атмосферу и гидросферу Земли.

Древняя атмосфера образовалась в результате поступления вулканических газов и имела восстановительные свойства. Современные вулканические газы состоят на 75% из воды, на 15% из CO<sub>2</sub>, остаток приходится на CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, и кислоты HCl, HF, HI, HBr (примерно такой же состав имеют газовые пузырьки в древних породах). Атмосфера поначалу была небольшой, так что температура поверхности Земли определялась только радиационным балансом, т.е. потоком поступающей солнечной энергии и потоком отдаваемой планетой энергии. По приблизительным оценкам она было близка к 15 °С, что позволяло водяному пару конденсироваться и формировать гидросферу. Поначалу почти вся вырвавшаяся из глубин Земли вода поглощалась обратно порами в поверхности коры, так что даже срединно-океанические хребты были не прикрыты водой. Постепенно происходило насыщение коры водой, завершение формирования ее состава и накопление гидросферы (последнее продолжается и поныне).

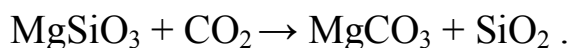
«Кислые дымы» вулканических газов HCl, HF, HI, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворялись в воде, так что первичный океан представлял собой раствор кислот. Последние реагировали с горными породами (базальтами и др.), при этом происходила нейтрализация кислот, а в воду из земной коры переходили ионы Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, например:



Так вода нейтрализовалась и становилась соленой. Этот механизм формирования состава морской воды подтверждается тем, что ее катионный состав совпадает с распространенностью этих ионов в коре, а вот анионов в воде намного больше, чем можно извлечь из горных

пород (см. подраздел 5.8).

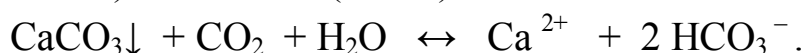
Второй по количеству вулканический газ –  $\text{CO}_2$ . Взаимодействие атмосферного  $\text{CO}_2$  с силикатами горных пород приводило к его связыванию и образованию обедненных катионами глини и соответствующих им карбонатов Ca и Mg, например:



Углекислый газ хорошо растворяется в воде с образованием нестойкой угольной кислоты:



В океанах углекислый газ вовлекается в процессы с участием карбонатно-бикарбонатной буферной системы, образованной нерастворимым в воде карбонатом кальция  $\text{CaCO}_3$  и растворимым бикарбонатом (гидрокарбонатом) кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ :



Если углекислого газа много, он реагирует с карбонатами и связывается в виде растворенной в воде соли. Если углекислого газа мало, происходит его выделение в атмосферу с выпадением в осадок нерастворимого карбоната. В настоящее время в атмосфере планеты содержится 2,6 трлн.т  $\text{CO}_2$ , а в океане растворено 140 трлн.т.

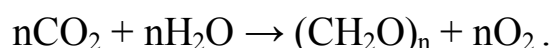
Благодаря описанным выше процессам было связано большое количество атмосферного  $\text{CO}_2$ , что предотвратило развитие на Земле необратимого парникового эффекта и сделало возможным возникновение жизни.

Весь атмосферный  $\text{O}_2$  обязан своим происхождением биосфере. В вулканических газах молекул кислорода нет. Небольшие количества этого газа могли образоваться в древней атмосфере Земли в результате фотолиза воды под действием солнечного ультрафиолетового излучения (озоновый экран еще не успел сформироваться, так что это излучение достигало поверхности планеты). Однако они быстро расходовались на окисление метана, аммиака и других компонентов атмосферы.

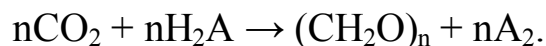
По палеонтологическим данным первые живые организмы су-

уществовали уже 3,6 млрд. лет назад. Возможно, что пигменты, поглощающие солнечное излучение (хлорофиллы и др.), в ходе эволюции сформировались для защиты организмов от ультрафиолетовых лучей. По каким-то причинам в результате универсальный микроорганизм, который мог использовать все доступные ему виды питательных веществ, не сформировался. Однако разные виды микроорганизмов существовали в кооперативном взаимодействии друг с другом – одни вырабатывали определенное вещество, другие его использовали для собственных нужд и т.д. В качестве примера можно привести сообщества, образованные сине-зелеными водорослями (цианобактериями), которые продуцируют органическое вещество и  $O_2$ , и другими бактериями, которые выполняют деструкцию органического вещества и потребляют  $O_2$ . Эти циано-бактериальные сообщества (слово «циано-» относится к сине-зеленым водорослям, слово «бактериальные» – к бактериям) обитают на Земле и в настоящее время, принципиально не изменившись за более чем 2 млрд. лет своего существования. Именно вокруг них в древней восстановительной атмосфере формировались кислородные «карманы».

Связывание  $CO_2$  в процессе оксигенного фотосинтеза происходило по уравнению:

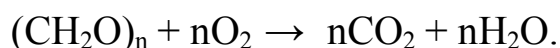


Предполагают, что эволюционно более древним был аноксигенный фотосинтез, в котором восстанавливался атом не кислорода, а другого элемента А (например, серы):



При накоплении избытка кислорода должна произойти остановка оксигенного фотосинтеза. Препятствует ей ряд обстоятельств.

Во-первых, это наличие бактерий (позднее и других организмов), потребляющих кислород в процессе дыхания:

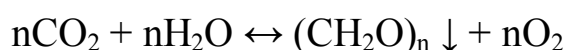


Если бы их не было, то при достижении определенной концентрации  $O_2$  процесс его выработки остановился бы (эффект Варбурга).



Например, при культивировании цианобактерий в закрытых сосудах фотосинтез прекращается при достижении концентрации  $O_2$  более 20%; аналогичное явление наблюдается и у растений. Объясняют его активацией фотодыхания, ингибирующим действием кислорода на ферменты, окислением  $O_2$  первичных восстановленных продуктов фотосинтеза.

Во-вторых, при наличии как производителей  $O_2$ , так его и потребителей можно предположить, что в какой-то момент такая система достигнет состояния равновесия, и в окружающую среду не будет выделяться большое количество кислорода. Однако образовавшегося кислорода было достаточно для формирования нового типа атмосферы и окисления значительного количества веществ в атмосфере и на поверхности Земли. Причина этому – удаление из системы органического углерода в результате его неполного разложения бактериями и захоронения в осадочных породах. В соответствии с принципом Ле-Шателье в системе, находящейся в равновесии, снижение концентрации одного из реагентов приводит к такому смещению равновесия, которое компенсирует это снижение. В нашей системе из прямой и обратной реакции



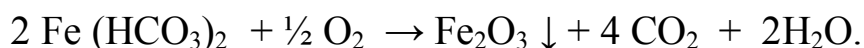
при удалении продуктов будет увеличиваться скорость прямой реакции, приводящей к выработке  $O_2$ . Предполагают, что содержание кислорода в некоторые геологические эпохи было даже выше, чем в настоящее время.

Наконец, в-третьих, успешность формирования кислородной атмосферы обусловлена малой растворимостью  $O_2$  в воде, что обеспечивает его удаление из воды, где обитали первые фотосинтезирующие организмы. Для сравнения обратимся к современному отношению количества газа, находящегося в воде и воздухе: оно составляет для  $CO_2$  60:1, для  $O_2$  1:130.

Примерно 2 млрд. лет назад благодаря накоплению кислорода атмосфера Земли стала окислительной. После этого появилась воз-

возможность для развития биосферы современного типа.

Изменения в геохимических циклах, связанные с появлением  $O_2$  в атмосфере, затрагивали многие компоненты. Кислород окислял атмосферные  $CO$  и  $CH_4$  до  $CO_2$ , который затем растворялся в воде. Сероводород  $H_2S$ , содержащийся в атмосфере и воде, окислялся до серы  $S$ , выпадавшей в осадок, или  $SO_2$ , растворявшегося в воде; аммиак  $NH_3$  окислялся до  $N_2$ . Из перечисленных веществ в атмосфере оставались только химически инертный азот и кислород. Железо (II), находившееся в Мировом океане в виде растворенных гидрокарбонатов, окислялось до железа (III), которое выпадало в осадок и начинало накапливаться в виде красноцветных пород:



Благодаря жизнедеятельности микробных сообществ произошло становление биогеохимических циклов элементов, которые послужили основой для формирования более поздних форм жизни. Хотя в ходе эволюции происходило как образование, так и вымирание не только биологических видов, но и более крупных таксономических групп живых существ (родов, семейств и отрядов), однако в настоящее время на Земле обитают представители всех главных групп организмов, последовательно появлявшихся в истории биосферы.

### ***Задания для самоконтроля 2***

1. Опишите основные этапы формирования Земли.
2. Опишите, каким образом могли сформироваться различия в химическом составе оболочек Земли.
3. Приведите примеры процессов, которые:
  - а) происходили на Земле только в доисторическую эпоху;
  - б) происходили в доисторическую эпоху и происходят в настоящее время;
  - в) обеспечивают создание и существование биосферы современного типа.

### 3. МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

*Миграция* элемента – это все формы его перемещения, разделения и накопления, в том числе сопровождающиеся изменением химического состава и структуры веществ, содержащих данный элемент.

Миграция происходит под действием различных процессов. Это вулканическая деятельность и другие процессы, вызванные мантийной конвекцией; процессы гипергенеза, т.е. преобразования горных пород на поверхности Земли (к которым относится, в частности, физическое, химическое и биологическое выветривание); процессы литогенеза, т.е. образования осадочных пород (в том числе в результате химического осаждения растворенных в воде веществ или деятельности организмов); механическое перемещение веществ с потоками воды и воздуха; обмен веществом с космическим пространством (поступление с метеоритами, потери из атмосферы) и другие.

Биосфера принимает участие во многих из выше перечисленных процессов. Перераспределение элементов также происходит под влиянием промышленности, сельского хозяйства, строительства. В связи с этим говорят о *техногенезе* – совокупности геохимических и геофизических процессов, связанных с деятельностью человека и включающих: извлечение химических элементов из природных сред и их концентрирование; перегруппировку химических элементов, изменение химического состава соединений, содержащих эти элементы, создание новых химических веществ; рассеивание вовлеченных в техногенез элементов в окружающей среде.

Например, использование железа начинается с добычи железной руды (содержание Fe до 70%). Затем проводится обогащение руды (концентрирование железа), выплавка металла (чугуна, стали и пр., содержание Fe более 90%) и отливка из него изделий. Ежегодные потери Fe за счет коррозии ранее выпущенных изделий (приводящие к рассеянию элемента) составляют 30% годовой выплавки металла.

Для характеристики распространенности элементов и их перераспределения в среде под действием как природных, так и техноген-

ных процессов помимо термина «кларк» используют ряд других, приведенных ниже.

*Кларк концентрации* ( $K_k$ ) – отношение кларка элемента в рассматриваемой системе к его кларку в земной коре. Если для горной породы или минерала  $K_k > 1$ , то в данном месте (в породе, минерале) имеет место обогащение по этому элементу, если  $K_k < 1$  – снижение содержания по сравнению с корой Земли в среднем.

Кларк концентрации элемента в минеральном остатке речных и других вод материков характеризует интенсивность его водной миграции. Например, в минеральном остатке речных вод массовое содержание кальция обычно в несколько раз превышает его кларк в земной коре, и это говорит об энергичной миграции данного металла. Для алюминия, напротив, можно сделать вывод о слабой водной миграции, так как его содержание в минеральном остатке поверхностных вод в десятки раз меньше кларка в коре.

*Биофильность* элемента ( $B$ ) – кларк концентрации элемента для живых систем (живых организмов). Биофильность составляет:  $B(C) = 760$ ,  $B(N) = 160$ ,  $B(H) = 70$ ,  $B(O) = 1,5$ ,  $B(Cl) = 1,1$ , для остальных элементов  $B < 1$ .

*Коэффициент биологического поглощения* ( $K_b$ ) – это отношение содержания элемента в золе растения суши к его содержанию в горной породе или в почве. Из главных элементов высокие значения  $K_b$  свойственны хлору (235,3), сере (170), фосфору (57,3), кальцию (14,4), калию (10,4). Из рассеянных элементов наибольшие значения  $K_b$  у бора (50,0), брома (36,4), цинка (19,6), серебра (12,5), йода (12,0), молибдена (9,2), марганца (6,9).

*Технофильность элемента* ( $T$ ) – отношение его ежегодной добычи (в тоннах) к его кларку (в масс %) в земной коре. Наибольшую технофильность имеет углерод:  $T(C) = 10^{11}$  за счет добычи нефти и угля, высокая  $T$  у  $Cl$ ,  $Pb$ ,  $Hg$ ,  $Zn$ ,  $Cu$  и др. Предполагают, что со временем технофильность многих элементов будет только расти.

Пример. Рассчитаем технофильность железа и марганца:

$$T(\text{Fe}) = (3,1 \cdot 10^8) / 4,65 = 6,6 \cdot 10^7,$$

$$T(\text{Mn}) = (6,0 \cdot 10^6) / 0,1 = 6,0 \cdot 10^7.$$

Из результатов видно, что эти геохимически родственные элементы при разных кларках имеют близкую технофильность.

*Деструкционная активность* (Д) – отношение массы годовой добычи и годовых выбросов в окружающую среду данного элемента к массе этого элемента в составе годовой биологической продукции наземных растений. Это параметр, предложенный М. А. Глазовской, характеризует степень опасности элемента для живой природы. В некоторых руководствах деструкционная активность рассчитывается упрощенно как отношение технофильности к биофильности:

$$Д = Т/Б.$$

Наибольшую Д имеет ртуть:  $Д(\text{Hg}) = n \cdot (10^{16} \dots 10^{15})$ ; для сравнения приведем примерные значения для других элементов:  $Д(\text{Cd}, \text{Pb}, \text{As}) = n \cdot (10^{14} \dots 10^{15})$ ;  $Д(\text{U}, \text{Mo}, \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Ni}) = n \cdot (10^{12} \dots 10^{13})$ ;  $Д(\text{F}, \text{Cl}, \text{Co}) = n \cdot (10^{14} \dots 10^{15})$ ; Са, Mg, К характеризуются малой деструктивной активностью (около  $n \cdot 10^7$ ).

Среднее содержание элемента в земной коре в данном регионе формирует *геохимический фон* этого региона. Участки с повышенным содержанием элемента по сравнению со среднерегionalным называют *геохимическими аномалиями*. Часто они связаны с залежами руд, окруженными ореолами рассеяния главных рудообразующих элементов и элементов-спутников. Состав пород влияет на состав грунтовых вод, почв, организмов. Дефицит или избыток элементов в среде приводит к заболеваниям растений, животных, человека. Такие болезни названы *биогеохимическими эндемиями*, а районы их распространения – *(био)геохимическими провинциями*. Например, около 60% территории России характеризуются недостатком йода, 40% – недостатком селена, вокруг многих промышленных предприятий расположены техногенные аномалии с повышенным содержанием тяжелых металлов.

Таежно-лесная нечерноземная зона характеризуется недостат-

ком Са, Р, К, Со, Си, I, В, Zn, достаточным количеством Mg и относительным избытком Sr, особенно по речным поймам. В лесостепной и степной черноземной зоне наблюдается достаточное количество Са, Си, Со, Mn. Сухостепная, полупустынная и пустынная зоны отличаются повышенным содержанием сульфатов, В, Zn. В некоторых пустынях наблюдается избыток нитратов и нитритов. В горных зонах биогеохимический характер территорий на разных высотах различается. Отмечается недостаток I, иногда Со, Си, а в некоторых случаях избыток Мо, Си, Pb, Со, Zn.

Эндемический зоб, вызванный недостатком йода в организме, ранее встречался в горах Средней Азии, на Кавказе, в Карпатах, в Швейцарии, Пиренеях, Гималаях и других горных районах. Это заболевание связано с удаленностью провинций от моря, откуда йод поступает в атмосферу и переносится в прибрежные районы. Однако атмосферные осадки – не единственный источник йода. Подземные воды, богатые этим элементом, являются основным источником его промышленной добычи в настоящее время; йод также добывали из морских водорослей (1 тонна морской воды содержит до 30 мг йода, 1 тонна высушенной ламинарии – до 5 кг). Дефицит йода наблюдается и в равнинных ландшафтах влажного климата, где сильное промывание почв приводит к выносу йода.

Ленинградская область – природная биогеохимическая провинция с пониженным содержанием фтора. Однако в ней есть техногенные геохимические аномалии по фтору вокруг Волховского алюминиевого завода (побочным выбросом которого является фтор и другие микроэлементы). Санкт-Петербург также является техногенной биогеохимической провинцией с повышенным содержанием многих токсичных металлов – Pb, Hg и др.

В настоящее время техногенные потоки некоторых элементов становятся сопоставимыми с их природными потоками. Для выяснения масштабов влияния техногенеза на окружающую среду необходимо иметь представление о механизмах перемещения элементов и

веществ, а также о глобальных биогеохимических циклах (включающих перемещение, физическое и химическое превращение веществ).

Миграция элементов происходит под влиянием различных факторов. А. Е. Ферсман предложил различать внутренние и внешние факторы миграции. К внутренним факторам он относил свойства химических элементов – их способность давать летучие или растворимые соединения, осаждаться из растворов или расплавов, сорбироваться и другие. К внешним факторам относятся параметры обстановки миграции – температура, давление, водородный показатель (рН), окислительно-восстановительный потенциал (Eh) растворов или расплавов и т.д.

Выделяют несколько типов миграции.

1. *Механическая миграция* (механогенез) происходит под действием работы рек, течений, ветра, ледников, вулканов, тектонических сил и других подобных факторов (сползание грунта по склону – тоже вид механической миграции). Характерное явление при механогенезе – раздробление горных пород и минералов; при этом изменяются их физико-химические свойства: повышается степень дисперсности, растворимости, сорбции. Некоторые минералы при диспергировании разлагаются, например, сульфиды частично распадаются на металл и серу, гидратные минералы выделяют воду. Механическая миграция почти всегда сопровождается физико-химическими, а часто и биогеохимическими процессами.

Интенсивность механической миграции зависит от абразивной прочности минералов (способности к истиранию), климата, геологического строения местности и рельефа. Перенос взвешенных частиц (песчинок) на большие расстояния осуществляется реками, океанскими течениями и ветрами.

Частицы разносятся ветрами на огромные расстояния. Во время песчаных бурь в Сахаре песок достигал Южной Америки и Европы. Частицы пыли, заброшенные в стратосферу (например, в результате извержения вулкана), могут многократно обогнуть Землю.

2. *Физико-химическая миграция* включает в себя процессы растворения, диффузии (в воде, воздухе), конвекции, фильтрации (в горных породах, почве), сорбции (адсорбции, абсорбции, ионного обмена). При этом происходит перемещение небольших (по сравнению с механической миграцией) объектов – ионов, молекул, коллоидных частиц (мицелл). Многие металлы мигрируют в составе растворенных или взвешенных комплексов с природными органическими веществами. Физико-химическая миграция может сопровождаться химическими превращениями элементов, например, окислительно-восстановительными реакциями.

3. *Биогенная миграция* представляет собой захват и удерживание элементов живыми организмами. В качестве примера можно привести наземные растения, которые выполняют роль своеобразных насосов, «перекачивающих» элементы из нижних горизонтов почвы в верхние. Корневая система собирает вещества из большого объема грунта и транспортирует их в надземные части дерева. После их отмирания накопленные элементы сохраняются в составе разложившихся растительных остатков и оттуда поступают в верхние слои почвы, повышая ее плодородие. Однако на этот процесс накладывается физико-химическая миграция элементов с дождевой водой сверху вниз.

Помимо необходимых для них элементов растения одновременно могут накапливать и вредные элементы, например, тяжелые металлы (до 1% от сухой биомассы побегов). Методики *фиторемедиации* почв включают в себя выращивание на загрязненной почве специально подобранных видов растений с последующим удалением и утилизацией обогащенной металлами надземной биомассы.

В некоторых районах поступление элементов обеспечивается путем биогенной миграции с участием животных. Например, тихоокеанские лососевые рыбы, нагулявшие вес в океане, возвращаются в реки (на Камчатке, на Аляске и в Канаде) на нерест, после которого погибают. Биогенные элементы (углерод, азот, фосфор, микроэлементы), накопленные в тушке лосося, поступают в экосистему реки и пи-



тают прибрежную растительность, мальков лосося, а также десятки видов птиц и млекопитающих, которые разносят биогенные элементы от берегов реки.

4. *Техногенная миграция* связана с хозяйственной деятельностью человека. Ее процессы делят на две группы. К первой группе относят процессы, унаследованные от биосферы (хотя и с некоторыми изменениями). Это круговорот воды, биологические круговороты, рассеяние элементов при отработке полезных ископаемых, распыление вещества и другие процессы. При изучении таких явлений можно использовать ранее полученные наработки для природных процессов. Ко второй группе относят процессы, чуждые биосфере. Это изготовление веществ, в биосфере не встречающихся – например, металлов (железа, никеля, хрома, которые в природе существуют в виде солей, оксидов, гидроксидов), искусственных полимеров (пластмасс), радиоактивных изотопов. В этом случае ранее полученных знаний недостаточно, и требуются новые подходы к изучению миграции таких компонентов.

В распределения элементов на Земле важная роль принадлежит геохимическим барьерам, учение о которых начал разрабатывать около 50 лет назад А.И. Перельман. *Геохимические барьеры* – это участки земной коры и связанных с ними геосфер, где на коротких расстояниях происходит резкое уменьшение интенсивности миграции элементов и, как результат, их накопление. В зависимости от масштабов выделяют глобальные, региональные, локальные барьеры. По происхождению выделяют два типа барьеров – *природные* и *техногенные*, в каждом типе выделяют по три класса: *механические, физико-химические, биогеохимические (биологические) барьеры*. Техногенные барьеры в некоторых случаях создают целенаправленно, чтобы локализовать загрязнение. Например, один из способов борьбы с эвтрофикацией водоемов – это высаживание лесополосы вдоль берега. Корни деревьев улавливают биогенные вещества из почвенных вод, направляющихся в сторону водоема.

*Механические барьеры* – это участки резкого замедления механической миграции. Например, это барьеры море – воздух, вода – дно. Концентрирование на механических барьерах, как правило, не представляет опасности для живых существ, так как элементы находятся в составе труднорастворимых минералов.

Для прибрежных акваторий можно привести пример двух механических барьеров: один находится в прибойной зоне (литорали), где происходит возврат песчинок и гальки волнами; другой в зоне впадения реки в море, где снижается скорость течения реки (подпор морем), что вызывает резкое осаждение крупных частиц (песчинок, ила) и образование дельты реки.

Образование россыпей самородного золота в реке происходит за счет дифференциации фрагментов горных пород в зависимости от их массы и плотности – более легкие уносит течение, более тяжелые оседают на дно.

*Физико-химические барьеры* – участки, где происходит резкое изменение температуры, давления, водородного показателя (pH), окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и других условий. Среди них можно выделить несколько групп.

*Кислородные (окислительные)* барьеры связаны с резкой сменой окислительно-восстановительного потенциала. Например, грунтовые или болотные воды (без доступа воздуха) богаты растворимыми солями  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$  или органическими комплексами этих металлов. Вблизи поверхности воды при контакте с атмосферой (на поверхности почвы, на окраине болота, озера) происходит окисление металлов и выпадение в осадок их нерастворимых гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

*Сероводородные (восстановительные)* барьеры имеют место, когда кислые или глеевые воды контактируют с сероводородной средой (pH < 7, Eh < 0). На них образуются нерастворимые сульфиды Fe, Zn, Pb, Cu.

Горячие сероводородные подземные воды выходят на дне океа-

на в виде «черных курильщиков». Над источником поднимаются облака черной взвеси, содержащей сульфиды металлов; вокруг источника формируются сульфидные конусы высотой до 70 м и диаметром до 30 м. «Черные курильщики» существуют в срединно-океанических хребтах, температура вырывающейся под давлением 250 атм воды достигает 350 °С.

*Глеевые восстановительные барьеры* образуются в кислых водах при восстановительной среде ( $E_h < 200 \dots 300$  мВ). На них накапливаются труднорастворимые соединения V, Se, Cu, U, Mo, Cr, As, Ag. Глеевые условия возникают обычно на участках разложения органических веществ без доступа кислорода.

*Щелочные барьеры* образуются в почвенных горизонтах, где происходит увеличение pH, например, на границе силикатных и карбонатных пород. Образуются слои, богатые Ca, Mg, Mn, Ba, Sr, V, Zn, Cu, Co, Ni, Pb, Cd.

*Кислые барьеры* находятся в зонах ландшафта с резким уменьшением pH среды. На них осаждаются As, Mo, Se, Ge.

На многих кислых барьерах осаждаются элементы из потока содовых вод. Таким барьером может стать даже ствол гниющего дерева, вокруг которого происходит подкисление воды и осаждение  $SiO_2$ . На кислых барьерах вместе с Si осаждаются Cr и Al, мигрирующие в содовых водах в виде  $AlO_2^-$  и  $CrO_4^{2-}$ .

*Испарительные барьеры* наиболее распространены в регионах с засушливым климатом. Различают верхние барьеры – на поверхности почвы, и нижние барьеры – на уровне грунтовых вод. Происходит засоление почв и накопление Ca, Mg, K, Na, F, S, Sr, Cl, Pb, Zn, V, Ni, Mo. Наиболее опасно содовое засоление, при котором значение pH может достигать до 11.

Испарительные барьеры могут формироваться и в черноземных степях, и даже в тайге и тундре. В дождливый период происходит промывание почв, и аномально высокие концентрации элементов могут исчезнуть. Микроиспарительные барьеры существуют и во внеш-

них слоях коры деревьев, где образуются биолиты – минералы биогенного происхождения, среди которых есть сульфиды и самородные элементы.

*Сорбционные барьеры* относятся к числу наиболее распространенных в природе среди физико-химических барьеров. Они образуются на участках встречи водных или газовых потоков с сорбентами, в качестве которых чаще всего выступают глины, гуминовые вещества, гидроксиды железа и марганца. На них происходит сорбция тяжелых металлов, радиоактивных элементов, токсичных органических веществ, таких как пестициды, компоненты ракетного топлива (наиболее токсичен несимметричный диметилгидразин). В атмосфере также существует подвижный сорбционный барьер из аэрозолей, сорбирующих на себе молекулы газов.

*Термодинамические барьеры* формируются при резком изменении давления и температуры в конкретных геохимических системах. Например, осаждение кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) из гидрокарбонатно-кальциевых вод происходит по уравнению



Снижение давления (из-за расширения трещин, по которым поднимается вода, или приближения вод к поверхности) способствует протеканию этой двусторонней реакции слева направо. Совместно с кальцитом могут осаждаться некоторые металлы. Наледи с накоплением льда и карбоната кальция, образовавшиеся при выходе на поверхность карстовых подземных вод в горных ландшафтах Сибири, также относят к термодинамическим барьерам.

*Биогеохимические (биологические) барьеры* формируются в результате уменьшения интенсивности биогенной миграции. При этом образуются залежи угля, торфа, биогенные известняки (раковины животных и простейших), происходит концентрирование элементов в телах животных.

Скелеты морских простейших построены из нерастворимых соединений. Так, у ряда фораминифер скелет состоит из  $\text{CaCO}_3$ , у

большинства радиолярий – из  $\text{SiO}_2$ , у радиолярий *Acantharea* – из  $\text{SrSO}_4$  (после гибели организма он растворяется в воде), в организме крупных одноклеточных корненожек *Xenophyophorea* содержатся отложения  $\text{BaSO}_4$ .

Часто в *барьерной зоне* сосуществуют барьеры нескольких классов, расположенных последовательно (такую структуру также называют *комплексным барьером*). Это может быть несколько природных барьеров, несколько техногенных барьеров, или несколько техногенно-природных барьеров.

Месторождения железных руд образуются вследствие подъема по трещинам вод, обогащенных железом. На природных испарительном и кислородном барьерах происходит формирование гётитных и гидрогётитных жил. При повышении температуры (термодинамический барьер) за счет этих минералов в жилах образуется гематит-кравик; так сформировалось месторождение «Дядя Вася» (Алкамергенский район Центрального Казахстана).

Заградительная лесополоса, высаженная для защиты от пыльных бурь, представляет собой техногенный механический барьер. Во время пыльных бурь в 1960-х годах на юге европейской части России на лесополосах образовывались валы из пыли высотой до 5 м. Помимо задерживания частиц из воздуха, растения представляют собой также техногенный биогеохимический барьер для хлора, серы, гидрокарбонатов, некоторых ядохимикатов и др.

Построенная на реке плотина является техногенным барьером для взвешенных частиц. Частицы, накопившиеся у плотины, сорбируют химические элементы из воды, формируя природный сорбционный барьер. Кроме того, у плотины собираются водоросли, принесенные течением. Живые водоросли образуют биогеохимический природный барьер. Отмершие растения оседают на дно и разлагаются микроорганизмами, из-за чего в придонном слое ила быстро расходуется растворенный кислород и возникает природный глеевый барьер.

### *Задания для самоконтроля 3*

1. Дайте определения следующих терминов: миграция элемента и факторы, ее определяющие; кларк концентрации, технофильность, биофильность, коэффициент биологического поглощения, деструкционная активность элемента.
2. Составьте перечень геохимических барьеров, приведите их основные характеристики.
3. Для какого-либо элемента приведите примеры его участия в различных типах миграции, приведите примеры природного и техногенного геохимического барьера на пути выбранного элемента.
4. Приведите пример комплексного барьера (барьерной зоны). Охарактеризуйте отдельные геохимические барьеры, входящие в него, опишите, какие элементы могут задерживаться на них.

## 4. АТМОСФЕРА. СОЛНЕЧНАЯ РАДИАЦИЯ И ВЕРТИКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА

### 4.1. ИЗМЕНЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ С ВЫСОТОЙ

В соответствии с характером изменения свойств атмосферы подразделяют на основные зоны – тропосферу, стратосферу, атмосферу и термосферу, разделенные паузами (см. подраздел 1.2.2).

Рассмотрим объем газа  $V$  массой  $m$  с площадью  $S$ , расположенный между высотными отметками  $H_1$  и  $H_2$  (толщиной  $\Delta H$ ). Известно, что с высотой давление уменьшается, значит давление  $p_1$  на нижней стороне рассматриваемого объема будет выше, чем давление  $p_2$  на его верхней стороне, что создает силу  $F$

$$F = (p_1 - p_2)S = \Delta p S . \quad (4.1)$$

Она уравновешивается силой тяжести  $F_m$ , действующей на газ:

$$F_m = mg = \rho S \Delta H g, \quad (4.2)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения.

Применим к воздуху уравнение состояния идеального газа

$$pV = nRT, \quad p = \frac{mRT}{MV} = \frac{\rho RT}{M}, \quad \rho = \frac{pM}{RT}, \quad (4.3)$$

где  $p$  – давление (Па),  $V$  – объем газа ( $\text{м}^3$ ),  $n$  – количество газа (кмоль),  $m$  – масса газа (кг),  $R = 8,314$  Дж/(К·моль),  $T$  – абсолютная температура (К),  $\rho$  – плотность газа ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $M$  – средняя молярная масса газа, (для воздуха составляет 29 кг/кмоль).

$$F = -F_m ; \quad (4.4)$$

$$\Delta p S = -\rho S \Delta H g ; \quad (4.5)$$

$$\Delta p = -\rho \Delta H g = -\frac{\rho M}{RT} \Delta H g ; \quad (4.6)$$

$$\frac{\Delta p}{p} = -\frac{gM\Delta H}{RT}. \quad (4.7)$$

Перейдя к малым приращениям  $dp$  и  $dH$ , выполнив интегрирование (при условии постоянства  $T$ ) и возведение в степень, получим:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{gMH}{RT}\right), \quad (4.8)$$

где  $p_0$  – давление при  $H = 0$  (на уровне моря).

График изменения температуры и давления с высотой представлен на рис. 4.1.

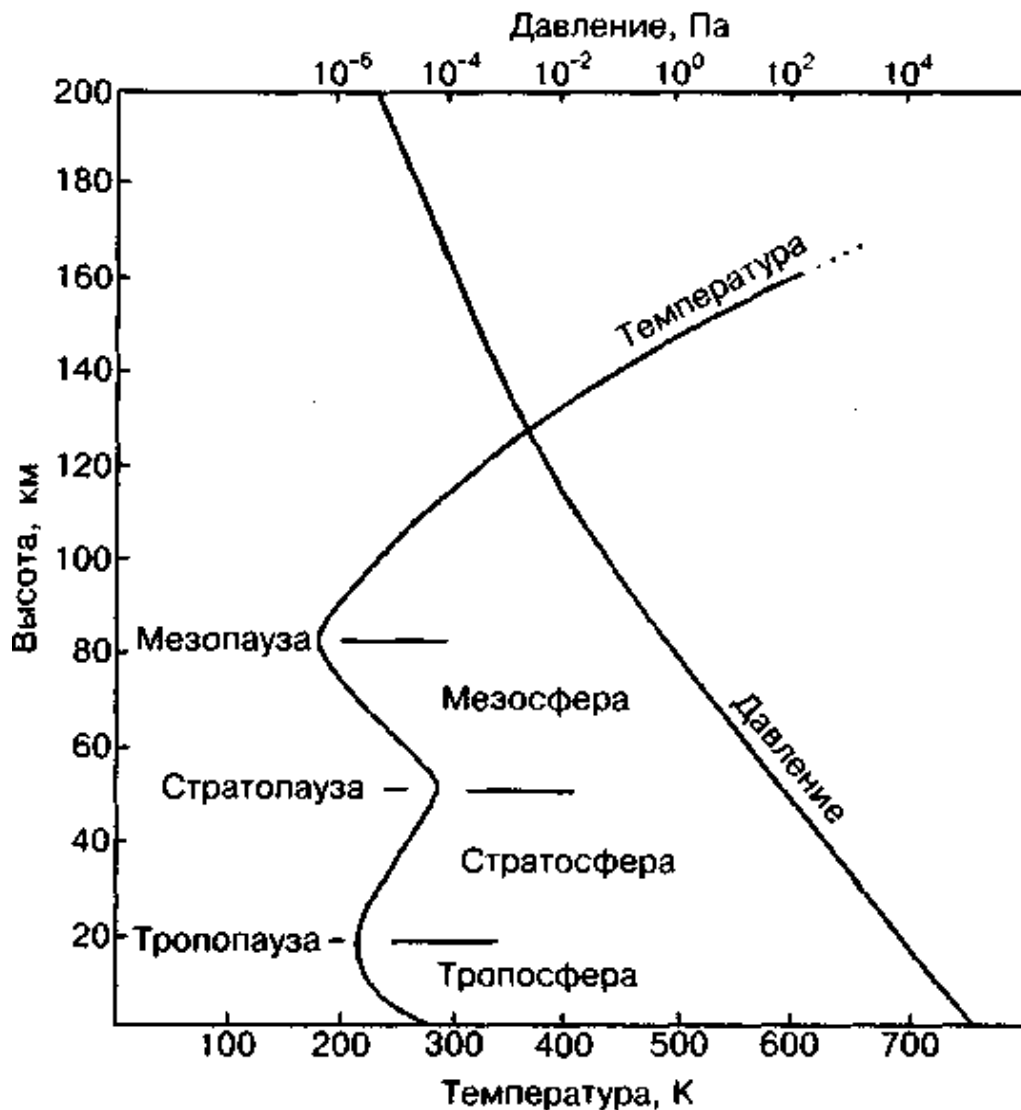


Рис. 4.1. Изменение температуры и давления с высотой

## 4.2. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ С ВЫСОТОЙ

Закон Стефана-Больцмана описывает зависимость испускаемого телом излучения  $I$  от его абсолютной температуры  $T$ . Данный закон характеризует абсолютно черное тело, которое поглощает и не отра-



жает все падающее на него излучение, и с успехом применяется по отношению к Солнцу и Земле:

$$I = sT^4, \text{ где } s = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4). \quad (4.9)$$

Спектр излучения абсолютно черного тела имеет единственный максимум  $\lambda_{max}$  (в метрах), определяемый по закону Вина:

$$\lambda_{max} = \frac{0,0028999}{T}. \quad (4.10)$$

Солнце – это источник почти всей энергии на Земле. *Солнечная постоянная* – это поток излучения, поступающий за 1 мин на 1 см<sup>2</sup> площади, перпендикулярной к направлению солнечных лучей и расположенной за пределами атмосферы, отстоящей от центра Солнца на расстояние, равное среднему расстоянию между центрами масс Земли и Солнца. Ее значение составляет 8,2 Дж/(см<sup>2</sup>·мин).

Основное количество энергии Солнца приходится на коротковолновую радиацию; максимальная интенсивность его излучения приходится на длину волны  $\lambda = 470$  нм (видимая часть спектра электромагнитных волн). Атмосфера Земли прозрачна для ультрафиолетовой радиации в диапазоне 320...400 нм. При поглощении лучей этого диапазона подстилающая поверхность (суша, поверхность океанов) нагревается и, как всякое нагретое тело, в свою очередь излучает в инфракрасном диапазоне.

Часть этого ИК-излучения поглощается воздухом, в результате он нагревается и поднимается вверх (конвекция воздуха). По мере подъема воздух остывает, поэтому высотный градиент температуры должен быть отрицательным. Именно это наблюдается в *тропосфере*.

Получим выражение для высотного температурного градиента, рассмотрев атмосферу в приближении идеального газа. Рассмотрим процесс подъема одного моля сухого воздуха в адиабатических условиях (т. е. без теплообмена с окружающей средой). При таком подъеме в результате снижения давления увеличивается объем воздуха и происходит его адиабатическое охлаждение, что описывается на основе первого начала термодинамики:

$$Q = \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V = 0; \quad \Delta U = -p\Delta V; \quad (4.11)$$

$$\Delta U = Q_V = C_V \Delta T; \quad C_V \Delta T = -p\Delta V, \quad (4.12)$$

где  $Q$  – теплота описываемого процесса (равна нулю в адиабатических условиях),  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии газа при этом процессе,  $A$  – работа расширения газа при этом процессе,  $Q_V$  – теплота, поглощаемая при изобарном нагревании газа,  $C_V$  – молярная изобарная теплоемкость газа,  $T$  – абсолютная температура.

Поскольку для одного моля идеального газа уравнение состояния имеет вид  $PV = RT$ , то после дифференцирования левой и правой частей этого уравнения получаем:

$$p\Delta V + V\Delta p = R\Delta T. \quad (4.13)$$

После подстановки имеем:

$$V\Delta p = (C_V + R)\Delta T. \quad (4.14)$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p = C_V + R$ , и можно записать:

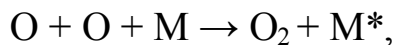
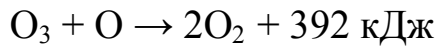
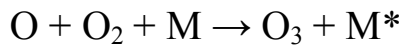
$$C_p \Delta T = V\Delta p = \frac{RT}{p} \Delta p. \quad (4.15)$$

Из последнего уравнения и барометрической формулы Лапласа получим высотный градиент температуры:

$$\frac{\Delta T}{\Delta H} = -\frac{Mg}{C_p}. \quad (4.16)$$

Подставив численные значения  $M$ ,  $g$  и  $C_p$ , получим значение *сухоадиабатического градиента*  $\Gamma = \Delta T / \Delta H = -9,8$  К/км. Реально измеренный в тропосфере градиент составляет  $(-6,45)$  К/км. Причина расхождения заключается в том, что атмосферный воздух содержит водяной пар, который при охлаждении конденсируется с выделением теплоты, эквивалентной теплоте, затраченной ранее на его испарение. Кроме того, водяной пар является одним из основных поглотителей теплового излучения как Солнца, так и земной поверхности. В силу изложенных причин эта малая и переменная по содержанию (от 3 до  $2 \cdot 10^{-5}$  %) составляющая оказывает решающее влияние на термический режим тропосферы.

В *стратосфере* главная роль в формировании температурного градиента принадлежит реакциями озона (цикл, описанный С. Чепменом в 1930 г):



где  $h\nu$  – квант излучения, М – молекула  $\text{O}_2$  или  $\text{N}_2$ , которая принимает на себя избыток колебательной энергии и переходит в возбужденное состояние  $\text{M}^*$ . Из этих уравнений видно, что УФ-излучение Солнца, поглощаемое в первой и третьей реакциях, трансформируется в тепловую энергию, выделяющуюся в предпоследней реакции.

Озон присутствует во всей толще стратосферы, однако наибольшие его концентрации регистрируются на высоте 20...40 км. Выделение тепловой энергии при разрушении озона приводит к изменению знака высотного градиента – *температурной инверсии*.

В *мезосфере* концентрации озона и паров воды ничтожны, поэтому температура в ней ниже, чем в тропосфере и стратосфере.

В *термосфере* рост температуры связан с поглощением жесткой составляющей солнечной радиации ( $\lambda < 120 \text{ нм}$ ) молекулами  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ . Инверсия хода температуры в термосфере, так же как и в стратосфере, препятствует развитию конвективных потоков и, следовательно, выхолаживанию этих слоев атмосферы.

### 4.3. РАДИАЦИОННЫЙ БАЛАНС ЗЕМЛИ

Равновесная температура Земли может быть рассчитана на основании величины солнечной постоянной, закона Стефана-Больцмана и величины *альбедо*  $A$  (отражательной способности). Альбедо определяют по формуле:

$$A = I_{\text{отр}}/I_0,$$

где  $I_0$  – поток излучения, падающий на поверхность,  $I_{\text{отр}}$  – поток из-

лучения, отраженного и рассеянного поверхностью во всех направлениях.

Поглощенная земной поверхностью энергия  $E_{\text{п}}$  равна

$$E_{\text{п}} = \pi r^2 I_0(1 - A), \quad (4.17)$$

где  $I_0$  – интенсивность приходящего солнечного излучения,  $r$  – радиус Земли,  $A$  – альбедо Земли.

Излучаемая энергия  $E_{\text{и}}$  равна

$$E_{\text{и}} = 4\pi r^2 s T^4. \quad (4.18)$$

Поскольку имеет место термическое равновесие  $E_{\text{и}} = E_{\text{п}}$ , то равновесная температура определяется по формуле

$$T = (I_0(1-A)/4s)^{1/4}. \quad (4.19)$$

Расчет дает 254 К (–19 °С), что на 34 К меньше реального значения у поверхности (288 К). Расхождение вызвано неучетом влияния атмосферы на тепловой баланс Земли.

Средняя температура у поверхности Земли определяется равновесием между потоком поступающей солнечной энергии и потоками энергии, испускаемой и отражаемой поверхностью Земли и атмосферой (они схематично представлены на рис. 4.2)<sup>3</sup>.

Общая мощность потока солнечной энергии, поступающего на 1 м<sup>2</sup>, составляет в среднем 342 Вт. Из них 107 Вт отражается облаками и земной поверхностью (в основном ледяными шапками и плавающими льдинами), 67 Вт поглощается газами и аэрозолями атмосферы, и только 168 Вт поглощается поверхностью Земли и нагревает ее. Часть энергии от нагретой поверхности расходуется на формирование восходящих конвективных потоков (24 Вт) и на испарение воды (78 Вт); эта энергия в конечном итоге идет на разогрев атмосферы.

---

<sup>3</sup> Иллюстрация взята из: МГЭИК, 2007, «Изменение климата, 2007 г.: физическая научная основа. Материал Рабочей группы I к Четвертому докладу Межправительственной группы экспертов по изменению климата об оценках» [Соломон, С., Д. Чин, М. Мэннинг, Чен Женлинь, М. Маркис, К.Б. Аверит, М. Тигнор и Х.Л. Миллер (ред.)]

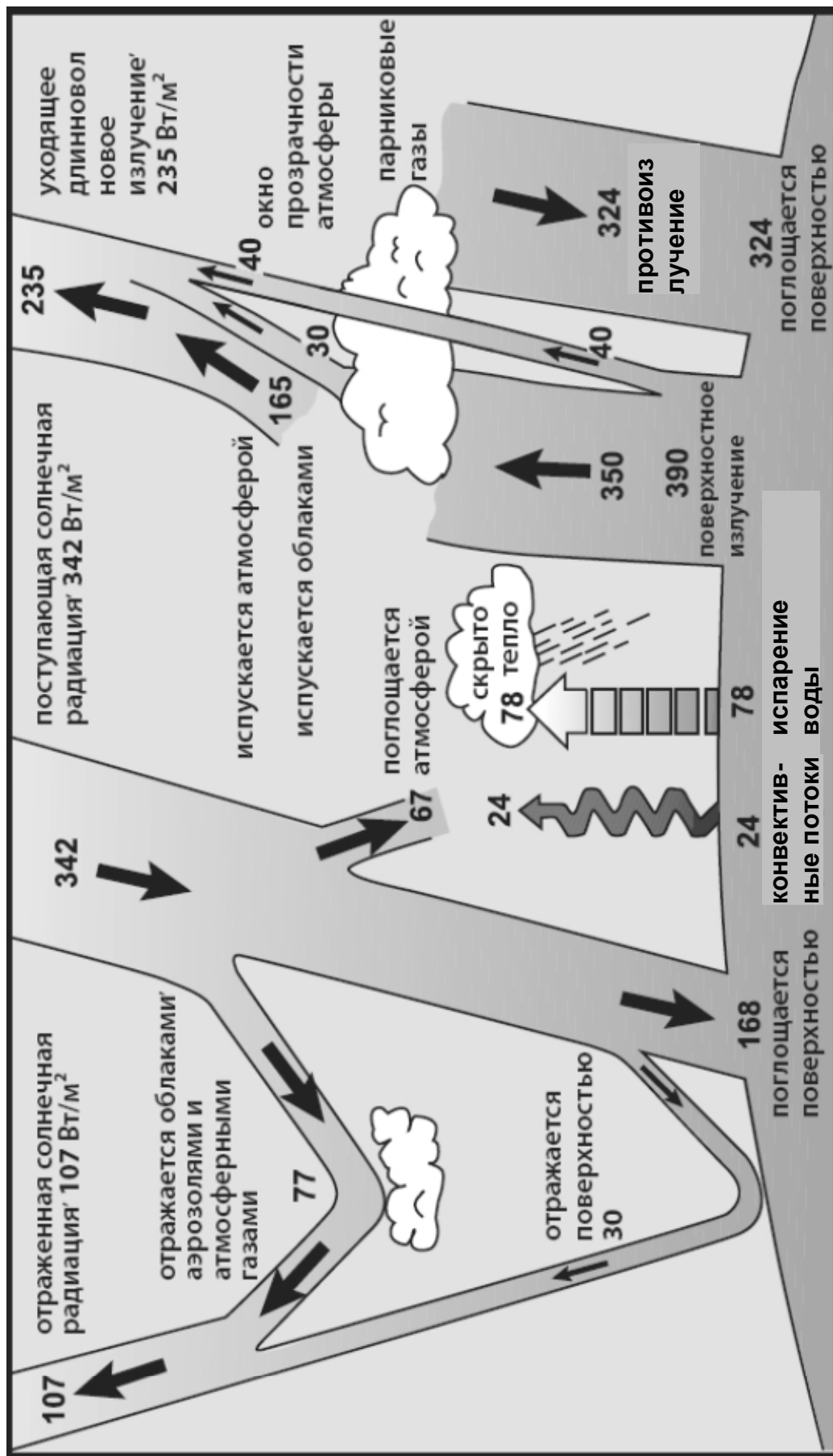


Рис. 4.2. Схема потоков энергии, определяющих радиационный баланс Земли. Потоки энергии указаны в  $Wt/m^2$

Поверхность Земли испускает инфракрасное излучение (оставшиеся 66 Вт), причем часть его (40 Вт) не поглощается атмосферой и уходит в космос благодаря тому, что в определенных диапазонах длин волн атмосферные газы не поглощают излучение. Эти диапазоны называются *окнами прозрачности* атмосферы. Таким образом, атмосфера в целом получает  $(67+24+78+66) = 235$  Вт, т.е. больше, чем поверхность Земли.

Атмосфера излучает энергию, причем 165 Вт от атмосферных газов и 30 Вт от облаков уходит в космос. В то же время большой поток энергии циркулирует между атмосферой и поверхностью Земли: 324 Вт составляет встречное излучение (противоизлучение), которое направлено от атмосферы к поверхности, и, в свою очередь, нагретая им поверхность Земли излучает вверх 390 Вт (складывающееся из выше упомянутых 324 и 66 Вт).

В целом из приведенных данных видно, что основное количество тепла поверхность Земли получает от атмосферы.

#### **4.4. ОСОБЕННОСТИ ЦИРКУЛЯЦИИ АТМОСФЕРЫ**

Неравномерность нагрева земной поверхности, зависящая от угла падения солнечных лучей, является основной причиной градиента температуры между высокоширотными (полярными) и экваториальными областями. Наличие такого градиента, а также вращение Земли вокруг своей оси служат причиной *циркуляции атмосферы* – сложной системы воздушных течений. Некоторые из них сравнительно устойчивы, тогда как другие постоянно меняют свое направление. Циркуляционные процессы сглаживают контрасты температуры, переносят водяной пар с океанов на континенты, а также усредняют состав основных компонентов воздуха.

Рассмотрим упрощенную модель циркуляционных ячеек воздуха, позволяющую объяснить существование межполушарных градиентов концентраций малых газовых компонентов в тропосфере. Она включает в себя три ячейки циркуляции на каждом полушарии – тропическую, среднеширотную и полярную (см. рис. 4.3).

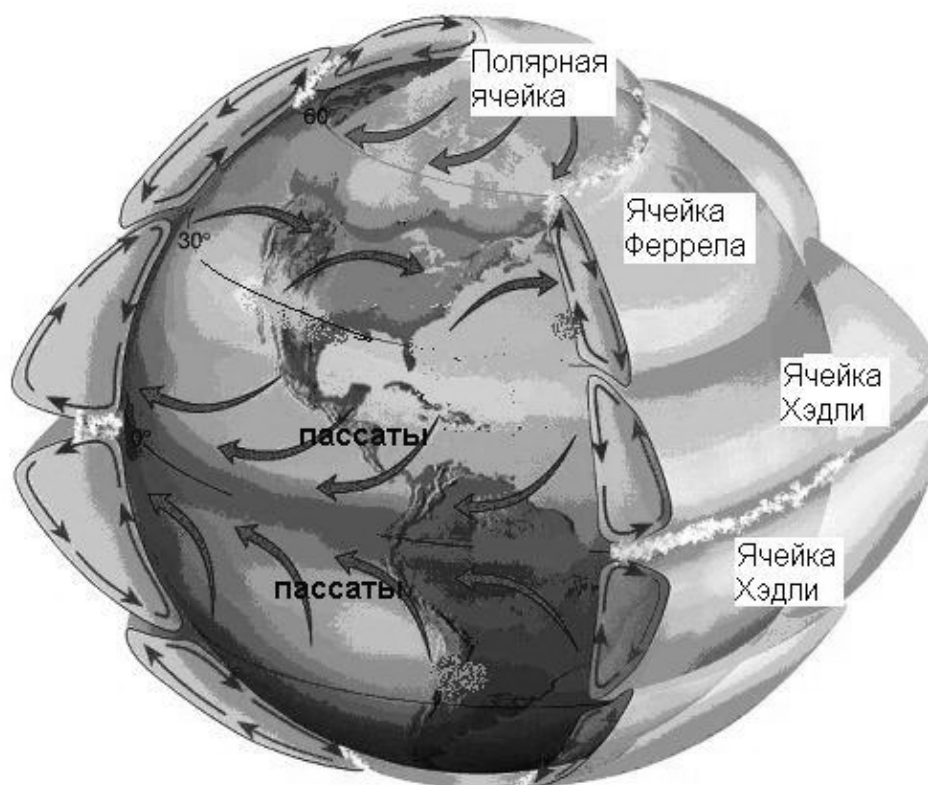


Рис. 4.3. Схема атмосферной циркуляции с тремя типами ячеек

Тропическая ячейка циркуляции (ячейка Хэдли) образуется следующим образом. Поверхность Земли вблизи экватора получает самое большое количество солнечной радиации на единицу площади. Нагретый воздух поднимается на высоту 10...15 км от поверхности, и образуется зона низкого давления, которая вызывает формирование устойчивых ветров – пассатов, дующих в приповерхностном слое от тропиков к экватору. Благодаря силе Кориолиса их направление отклоняется от меридионального курса в сторону запада, так что в Северном полушарии пассаты – это северо-восточные ветры, в Южном – юго-восточные. В верхних слоях тропосферы формируются антипассаты – ветры противоположного направления, перемещающие к полюсам нагретый у экватора воздух, который затем охлаждается и опускается в субтропиках, как бы замыкая путь перемещения воздушных масс.

Зона между тропическими ячейками двух полушарий, где происходит подъем воздуха от поверхности Земли, называется внутри-

тропической зоной конвергенции. Она характеризуется высокими температурами, влажностью, облачностью и частыми штилями. Ее ширина составляет несколько сотен километров, в течение года внутритропическая зона конвергенции находится не строго на экваторе, а перемещается в то полушарие, в котором в настоящее время лето.

Наличие стабильных зон высокого давления обуславливает существование еще двух ячеек циркуляции воздуха – ячейки Феррела от  $30^\circ$  до  $60^\circ$  широты (у поверхности преобладают ветры, направленные на восток к полюсу) и полярной ячейки (ветры направлены от полюса на запад). Между всеми ячейками существует обмен воздухом благодаря циклонической деятельности.

В нижней тропосфере или верхней стратосфере возникают *струйные течения* – сильные узкие потоки воздуха с почти горизонтальной осью, переносящие огромные массы воздуха. Это явление было открыто военными летчиками в конце второй мировой войны. Скорость ветра на оси струи составляет в основном 150...200 км/ч, максимально измеренная скорость достигала 700 км/ч; ширина таких течений составляет 50...100 км по горизонтали и 1...2 км по вертикали.

Над Антарктидой в зимнее время формируется мощный *циркумполярный вихрь*, изолирующий южную полярную стратосферу и препятствующий поступлению воздуха из более низких широт (см. рис. 4.4). Считается, что это способствует разрушению озонового слоя. В стратосфере над Северным полюсом циркумполярный вихрь – явление не столь регулярное и устойчивое; часты годы, когда его образование совсем не наблюдается.

Уравнение, описывающее изменение концентрации  $c$  атмосферной примеси во времени для любой точки атмосферы, может быть записано в виде

$$dc/dt = M - S - T. \quad (4.20)$$

Оно показывает, что скорость этого изменения есть функция деятельности всех возможных источников ( $M$ ), процессов удаления в резуль-



тате химических реакций и осаднения (S), а также переноса и рассеяния (T). Решающую роль в последних наряду с горизонтальным переносом (адвекцией) играет перемещение вверх от земной поверхности.

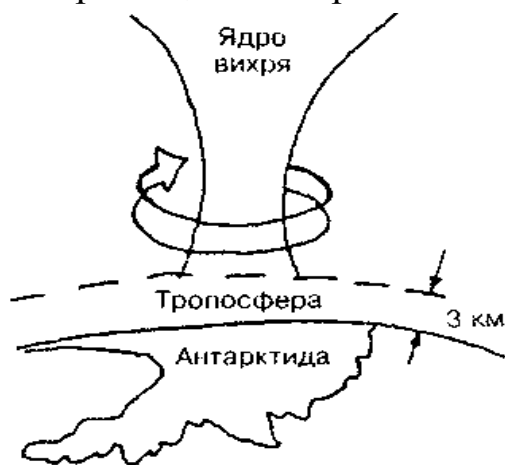


Рис. 4.4. Схематическое изображение циркумполярного вихря

Для такого переноса достаточно наличия температурного градиента, однако в реальной атмосфере перенос может не произойти, поскольку зависит от *устойчивости атмосферы*.

Представим себе, что на небольшой высоте от поверхности Земли появилась воздушная «ячейка» (небольшой объем), загрязненная вредными примесями. Она подчиняется законам идеального газа и имеет температуру, близкую к температуре окружающего воздуха (см. рис. 4.5, а-г). Будем считать, что она не отдает и не принимает теплоту и вещество у окружающего воздуха. «Ячейка» может вначале случайно подняться или опуститься, но дальнейшее ее перемещение зависит от соотношения реального температурного градиента в атмосфере и сухоадиабатического градиента  $\Gamma$ .

Если температурный градиент в воздухе  $\frac{\Delta T}{\Delta H}$  меньше  $\Gamma$  (т.е. имеет более отрицательное значение), то поднимающаяся «ячейка» окажется на высоте  $H_1$  (рис. 4.5, а), имея более высокую температуру (и меньшую плотность), чем окружающий воздух, и, следовательно, будет стремиться подняться еще выше. Если по каким-то причинам «ячейка» начнет опускаться, то газ в ней подвергнется адиабатиче-

скому сжатию и на высоте  $H_2$  будет иметь температуру меньшую, чем окружающий воздух, следовательно, будет продолжать движение вниз. Такие условия называются *неустойчивыми*.

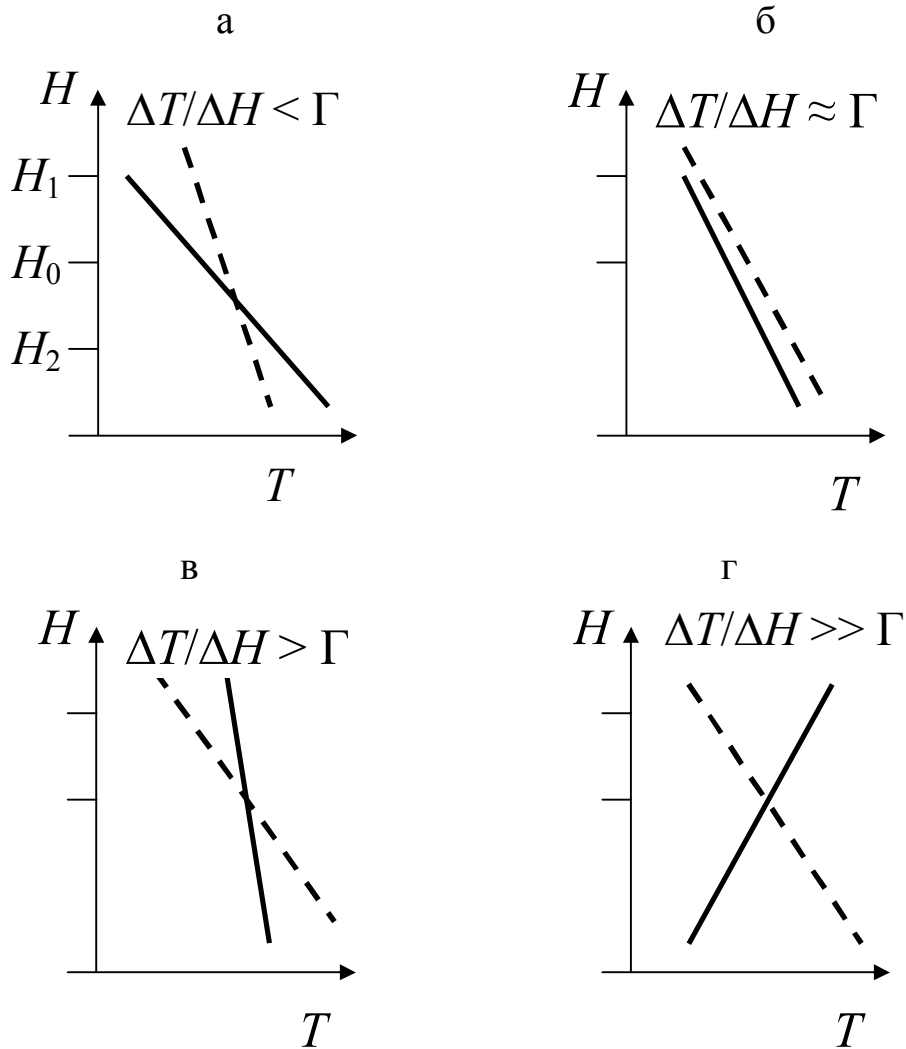


Рис. 4.5. Устойчивость атмосферы при разных градиентах температуры. Пунктирной линией показан сухоадиабатический градиент  $\Gamma$ , сплошной линией – температурный градиент в окружающем воздухе

Если температурный градиент в атмосфере примерно равен  $\Gamma$  (рис. 4.5, б), то «ячейка» воздуха при любых случайных смещениях будет иметь такую же температуру, как и окружающий ее воздух. При такой *безразличной* (или *нейтральной*) *устойчивости* дальнейшее самопроизвольное перемещение "ячейки" не произойдет.

В том случае, когда температурный градиент воздуха несколько

больше  $\Gamma$  (является менее отрицательным), атмосферу называют *подадиабатической* или *слабоустойчивой*. «Ячейка», случайным образом смещенная в вертикальном направлении, в этом варианте стремится вернуться в первоначальное расположение (см. рис. 4.5, в).

Если же градиент температуры в атмосфере является положительным (т.е.  $\frac{\Delta T}{\Delta H} \gg \Gamma$ ), атмосфера сильно устойчива, и имеет место температурная *инверсия* (см. рис. 4.5, г). Такая ситуация (увеличение температуры с высотой) обычно имеет место в стратосфере. В приземном слое воздуха инверсии образуются по разным причинам. В области высокого давления (в антициклонах) происходит сжатие и нагревание слоя воздуха при его опускании; так образуются *инверсии оседания*. Они обычны в некоторых районах мира; например, на западном побережье США насчитывается до 340 дней в году с инверсией этого типа. *Инверсии напоздания* связаны с прохождением теплого фронта воздуха, накрывающего более холодный воздух, задержавшийся в местах понижения рельефа. К такому же явлению могут приводить в прибрежных районах морские бризы. В ночное время при безоблачном небе часты *радиационные инверсии*: подстилающая поверхность (и прилегающий воздух) охлаждаются в результате радиационного излучения быстрее, чем расположенный выше слой воздуха. С наступлением дня отрицательный градиент температуры восстанавливается, если на смену не приходят инверсии первых двух типов.

#### ***Задания для самоконтроля 4***

1. Приведите зависимости, характеризующие изменения давления и температуры с высотой, опишите причины этих изменений.
2. Охарактеризуйте потоки энергии в радиационном балансе Земли.
3. Охарактеризуйте глобальные и локальные особенности циркуляции атмосферного воздуха.
4. Приведите примеры процессов, которые способствуют следующим изменениям концентрации атмосферной примеси: а) снижению; б) сохранению на прежнем уровне; в) увеличению.

## 5. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ

На протяжении развития Земли и биосферы сформировались *циклы (круговороты)* перемещения элементов и веществ. Техногенез влияет на эти циклы, изменяя количество элемента или веществ в его частях. Ниже будут рассмотрены циклы наиболее важных элементов.

### 5.1. ЦИКЛ КИСЛОРОДА

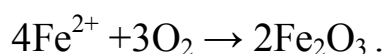
Элемент кислород содержится во всех геосферах Земли: в литосфере  $18500 \cdot 10^6$  Гт, в гидросфере  $1200 \cdot 10^6$  Гт, в атмосфере  $1,18 \cdot 10^6$  Гт, в живом веществе планеты около  $0,009 \cdot 10^6$  Гт.

#### 5.1.1. Геохимический субцикл цикла кислорода

Литосферный кислород находится только в составе сложных соединений, 95% которых приходится на силикаты, алюмосиликаты и карбонаты (например,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}[\text{AlO}_2(\text{SiO}_2)_3]$ ,  $\text{CaCO}_3$ ). Эти атомные группировки сохраняются преимущественно химически неизменными при выветривании горных пород и в этих формах переходят в океаны и в донные осадки.

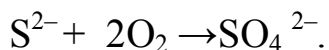
В ходе преобразований пород в верхних частях коры под действием океана, атмосферы, биосферы (т.е. процессов гипергенеза) происходит перестройка кристаллической структуры части алюмосиликатов с поглощением солнечного излучения. При захоронении этих веществ в недрах Земли происходит их перекристаллизация. Предполагается, что при этом высвобождается аккумулированная энергия, и таким образом происходит обмен энергией между поверхностью коры и верхней мантией.

Атмосферный  $\text{O}_2$  тоже участвует в геохимических процессах. Многие металлы при окислении их ионов переходят в нерастворимое состояние:



Напротив, окисление восстановленных форм ряда других элементов (например, сульфидной серы) приводит к образованию более рас-

творимых и подвижных соединений:



### **5.1.2. Биотический и физико-химический субциклы цикла кислорода**

Основную роль в этих субциклах играют процессы фотосинтеза зеленых растений и водорослей, дыхания растений и гетеротрофных организмов (микроорганизмов, грибов и животных). Потоки, связанные с образованием кислорода за счет фотолиза паров воды и оксидов азота, потреблением кислорода на атмосферную фиксацию азота и окисление вулканических газов не превышают 0,1 ГтО<sub>2</sub>/год и не оказывают заметного влияния на круговорот кислорода. Окисление восстановленных компонентов осуществляется в атмосфере в основном не молекулярным кислородом, а озоном и свободными радикалами НО·, НО<sub>2</sub>· и другими.

Растения суши в процессе фотосинтеза ежегодно образуют 336 ГтО<sub>2</sub>. Примерно половина этого количества расходуется на дыхание самих растений (168 ГтО<sub>2</sub>). Органическое вещество, образовавшееся в результате фотосинтеза, составляет 168 кислородных эквивалентов (КЭ) – такое количество О<sub>2</sub> требуется на его полное окисление. Это вещество входит в состав биомассы, детрита (остатков живых организмов) и органического вещества почвы.

Гетеротрофные организмы окисляют эти вещества, потребляя при этом 154 ГтО<sub>2</sub>. Следует отметить, что вклад наземных животных в этот поток ничтожен. Наибольшее количество кислорода расходуется в процессах почвенного дыхания, причем животные (членистоногие, дождевые черви и т.д.) потребляют 3% кислорода, грибы 1/2...2/3, остальное количество приходится на долю микроорганизмов. Следует отметить, что к почвенному дыханию относится и корневое дыхание, которое необходимо при учете включать в дыхание растений.

Часть органических веществ окисляется при пожарах, что требует 11 ГтО<sub>2</sub>/год. В целом с учетом образования и потребления ки-

слорода биота суши выделяет около 3 ГтО<sub>2</sub>/год.

Вклад человека в круговорот О<sub>2</sub> в результате хозяйственной деятельности суммируется из сжигания ископаемого топлива и влияния на землепользование. На сжигание нефти, газа, угля затрачивается 20,8 ГтО<sub>2</sub>/год (по данным 1999 г.), причем распределение этого расхода по странам весьма неравномерно. Так, на США приходится 25% мирового потребления, Европейские страны (кроме России) – 21%, Китай – 11%, Россию – 7,5%, страны Африки (кроме Северной Африки) – 1,6%. По среднедушевому расходу (т на человека в год) лидируют США и Канада (20 и 18 т), на третьем месте Россия (12 т, что связано с высокой энергоемкостью внутреннего валового продукта, а также холодными климатическими условиями); в Японии и европейских странах потребляют 9...11 т, в африканских странах 0,5 т.

При сведении лесов, сельскохозяйственной обработке почвы, осушении болот и т.д. происходит окисление биомассы и органического вещества почвы (разложение растительных остатков, минерализация почвенного гумуса, пожары, палы на сельскохозяйственных землях). На это расходуется 4,5 ГтО<sub>2</sub>/год, учитываемые по статье расходов кислорода биотой суши.

Количество О<sub>2</sub>, растворенного в мировом океане, оценивается в  $7,5 \cdot 10^{12}$  т (около 0,6% от содержания в атмосфере). Его концентрация в поверхностных водах составляет обычно 2...8 мг/л и зависит от скорости физических и химических процессов – газообмена между океаном и атмосферой, переноса кислорода водными массами, интенсивности процессов фотосинтеза и потребления кислорода.

Обмен кислородом между атмосферой и гидросферой основан на уменьшении его растворимости при повышении температуры воды. Холодные воды приполярных районов поглощают кислород, а теплые тропические воды отдают его в атмосферу. В такой обмен вовлечено около 4480 Гт О<sub>2</sub>/год (по данным 1993 г), причем потоки растворения и выделения считались практически равными. Однако в связи с глобальным потеплением средняя температура океана повыси-

лась, так что в 1990-2000 гг. запасы растворенного в морской воде кислорода уменьшались на 1 Гт/год.

В поверхностных водах до глубин распространения дневного солнечного света (*фотическая зона*, в океане на глубине до 200м) фитопланктон осуществляет фотосинтез, при котором выделяется 288 Гт  $O_2$ /год. Следует отметить, что биомасса океанического фитопланктона на несколько порядков меньше биомассы растений на суше (см. подраздел 1.2.2), однако за счет высокой скорости продукции фитопланктона количество фотосинтетического кислорода, образующегося в океанах, сопоставимо с континентальным.

Суммарное дыхание автотрофов (водорослей) и гетеротрофов (животных, микроорганизмов) фотической зоны приводит к поглощению 258 Гт  $O_2$ . Часть органического вещества, образуемого в этой зоне, осаждается в глубинные воды (детритный дождь) и разлагается гетеротрофами. На их дыхание ежегодно расходуется 30 Гт кислорода, транспортирующегося из поверхностных слоев воды. Таким образом, годовые потоки кислорода в океане хорошо сбалансированы.

Таким образом, в атмосферу выделяется ежегодно 3 Гт  $O_2$  от наземной биоты и 1 Гт  $O_2$  из океана. Это компенсирует только 13% антропогенного потребления кислорода, связанного с сжиганием топлива. Таким образом, общий баланс кислорода – отрицательный, в отличие от ситуации, имевшей место миллионы лет назад, когда происходило формирование кислородной атмосферы и биосферы современного типа. В настоящее время идет снижение запасов атмосферного кислорода (на 14...20 Гт/год). Но в относительном выражении это снижение незначительно и составляет 0,0019% от его запаса в атмосфере. При нынешних темпах потребления человечеству нужно более 600 лет, чтобы уменьшить содержание  $O_2$  в атмосфере на 1%. Даже при полном исчерпании запасов ископаемого топлива (по различным оценкам его количество составляет до 24300 Гт КЭ) из атмосферы будет израсходовано не более 2% кислорода. Следует отметить, что в процессе формирования кислородной атмосферы на Земле произошло

захоронение 32...42 млн Гт КЭ органического вещества, которое сосредоточено в осадочных породах и практически недоступно для возвращения в круговорот. Именно недоступность углерода органического вещества осадочных пород и объясняет столь малую потенциальную возможность человечества влиять на содержание кислорода атмосферы.

В заключение подраздела следует отметить, что данные по крупным потокам, источникам и стокам различаются у разных исследователей и постоянно уточняются. Выше были приведены данные из обзорной работы Д. Г. Замолодчикова (2006 г.)<sup>4</sup>, где среди прочего автор указал, что Россия не является глобальным донором кислорода. Однако в книге 2007 г., написанной при участии того же автора<sup>5</sup>, сделан прямо противоположный вывод.

### 5.1.3. Озон в стратосфере

Концентрация озона в стратосфере не превышает десяти ppm, причем наименьшие значения наблюдаются над экватором. Максимумы содержания озона наблюдаются на 65...75° с.ш. и 60...65° ю.ш., причем в Северном полушарии содержится больше стратосферного озона, чем в Южном. В вертикальном направлении наибольшие концентрации O<sub>3</sub> приходятся на высоту 15...40 км с максимумами на 24...27 км над экватором и на 13...15 км над полярными областями обоих полушарий.

Общее содержание озона в столбе атмосферного воздуха составляет от 200 до 600 единиц Добсона. Одна единица Добсона соответствует количеству чистого озона, занимающему слой в 10 мкм высотой при давлении 1 атм. и температуре 0 °С.

Образуется O<sub>3</sub> преимущественно в верхней стратосфере эквато-

---

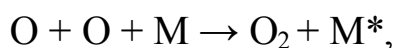
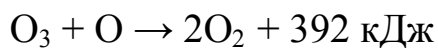
<sup>4</sup> Замолодчиков Д. Г. Кислород – основа жизни / Вестник Российской академии наук, 2006, том 76, № 3, с. 209-218.

<sup>5</sup> Пулы и потоки углерода в наземных экосистемах России./ В.Н. Кудеяров, Г. А. Заварзин, С. А. Благодатский и др.; [отв. ред. Г. А. Заварзин]; Инт-т физ.-хим. и биол. проблем почвоведения РАН. – М.: Наука, 2007. – 315 с.



риальных областей, но в ней же он быстро разрушается (время жизни молекулы 3 часа). В нижней стратосфере, куда озон попадает со слабыми нисходящими потоками, время его жизни гораздо больше; озон переносится воздушными массами на большие расстояния. Максимальное время жизни молекулы  $O_3$  (около 100 суток) характерно для стратосферы полярных районов.

*Цикл Чепмена* (1930 г.) описывает пять реакций образования и распада стратосферного озона под действием УФ-излучения.



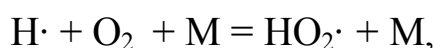
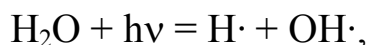
где  $h\nu$  – квант излучения,  $M$  – молекула  $O_2$  или  $N_2$ , которая принимает на себя избыток колебательной энергии и переходит в возбужденное состояние  $M^*$ .

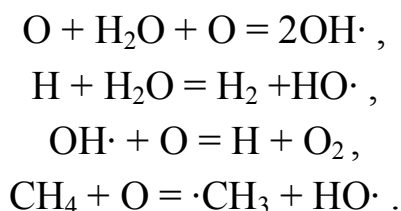
Взаимодействие излучения с  $O_2$  идет по всей атмосфере – в мезосфере, в стратосфере и верхней тропосфере. Скорость реакций образования  $O_3$  в цикле Чепмена слабо зависит от температуры, а скорость реакций разложения – довольно существенно.

Теоретические расчеты на основании уточненных констант скоростей реакций (в начале 1960-х годов) показали, что в цикле Чепмена озон должен скорее образовываться, чем разрушаться. Измеренные в стратосфере концентрации  $O_3$  оказались ниже теоретически ожидаемых. Впоследствии был выявлен ряд реакций разрушения озона с участием молекул и радикальных частиц, выполняющих роль катализаторов распада. Рассмотрим некоторые из этих реакций.

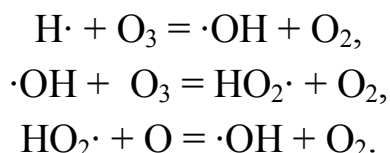
*В реакциях водородного цикла* участвуют атомарный водород и гидроксильный радикал.

Образование радикалов происходит по следующим реакциям:



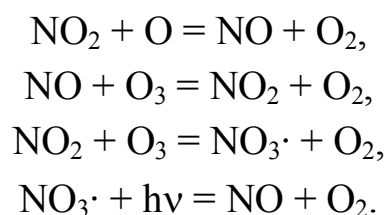


Разрушение  $\text{O}_3$  и атомарного  $\text{O}$  с участием этих радикалов происходит по следующим реакциям:



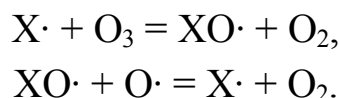
Взаимодействуя друг с другом, радикалы гибнут, образуя  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_2$ , однако один радикал успевает разрушить от 15 до 110 молекул  $\text{O}_3$ . Наибольшая концентрация  $\text{HO}\cdot$  ( $2,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ ) наблюдается на высоте 40 км.

В реакциях азотного цикла участвуют оксиды азота:



Таким образом разрушается до 80% озона. Исследование этих реакций проводилось для изучения влияния сверхзвуковых самолетов и космической техники на озоновый слой.

Реакции с участием *радикалов галогенов*  $\text{X}\cdot$  происходят по следующему механизму



Было показано, что в качестве радикала  $\text{X}\cdot$  выступают  $\text{Cl}\cdot$  (*хлорный цикл*),  $\text{Br}\cdot$  (*бромный цикл*),  $\text{F}\cdot$ . Существуют природные (хлористый и бромистый метил) и техногенные (фреоны, галоны и др.) предшественники этих радикалов, о которых будет рассказано в подразделе, посвященном циклу хлора (см. подраздел 5.8.4). О проблемах, связанных с истощением озонового слоя, будет рассказано там же.

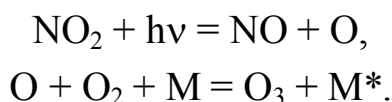
#### 5.1.4. Озон в тропосфере

Небольшая часть образовавшегося в стратосфере озона попадает в тропосферу с нисходящими потоками воздуха через разрывы и складки тропопаузы (главным образом в средних и высоких широтах). Впоследствии озон разрушается, взаимодействуя с подстилающей поверхностью (на листьях растений, влажной почве, поверхности океана и др.).

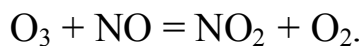
В чистом воздухе концентрация озона в летние месяцы на средних широтах не превышает 40...80 мкг/м<sup>3</sup>. Повышенная концентрация озона техногенного происхождения наблюдается над городами (400 мкг/м<sup>3</sup> и более).

Для растений вредной считается концентрация озона от 80 мкг/м<sup>3</sup>. Для человека среднесуточная ПДК озона – 30 мкг/м<sup>3</sup>, разовая – 160 мкг/м<sup>3</sup>. Раздражение слизистых оболочек носа, горла, глаз наблюдается при 100 мкг/м<sup>3</sup>, при более высоких концентрациях – раздражение дыхательных путей, кашель, тяжесть в груди, головные боли, сильная усталость и др.

Образование тропосферного озона происходит в две стадии при участии оксидов азота, которые образуются в результате сжигания топлива (транспорт, промышленные предприятия):



Разрушение тропосферного озона происходит преимущественно по реакции



Ускорение конверсии NO в NO<sub>2</sub> при участии компонентов, отличных от O<sub>3</sub>, увеличивает скорость образования озона в тропосфере.

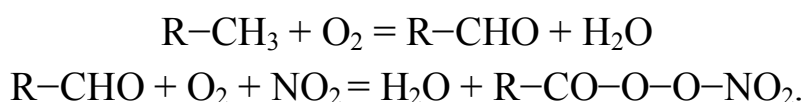
#### 5.1.5. Фотохимический смог

Под действием солнечного света, чаще при температурных инверсиях и низкой влажности воздуха в воздухе городов создаются условия для формирования *фотохимического смога* (*смога Лос-*

*Анжелесского типа*). Его внешним признаком является голубоватая дымка аэрозолей, вызывающая ухудшение видимости. Озон и фотооксиданты, образовавшиеся в воздухе, вызывают сильное раздражение глаз и дыхательных путей.

Концентрация озона в области фотохимического смога резко возрастает из-за действия СО, поступающего из выхлопных газов автомобилей, так как СО (даже в количестве менее 5 ppt) резко ускоряет конверсию NO в NO<sub>2</sub>. В воздухе, не содержащем никаких примесей кроме водяного пара, СО и NO, возникает разветвленная цепь реакций, приводящих к образованию в итоге азотистой кислоты HNO<sub>2</sub>, азотной кислоты HNO<sub>3</sub>, озона O<sub>3</sub>, пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, гидропероксидного радикала HO<sub>2</sub>·.

Несгоревшие углеводороды выхлопных газов (R-CH<sub>3</sub>) также вступают в различные фотохимические реакции с образованием HO<sub>2</sub>·, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, альдегидов R-CHO, углеводородного радикала R· или пероксидного радикала RO<sub>2</sub>·. Последний реагирует с углеводородами с образованием спиртов ROH, карбонильных соединений R-O-O-R и др. Токсичными продуктами смога также являются пероксинитраты. Наиболее изучены ацетилпероксинитрат (R = CH<sub>3</sub>, в смоге до 50 ppb), бензоилпероксинитрат (R = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), обладающие также слезоточивым действием:



### ***Задания для самоконтроля 5.1***

1. Составьте схему, описывающую глобальный цикл кислорода.
2. Опишите процессы образования тропосферного и стратосферного озона. Укажите, к каким последствиям они приводят, и какие факторы влияют на формирование и разрушение озона в тропосфере и стратосфере.

## 5.2. ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦИКЛ И ЦИКЛ ВОДОРОДА

### 5.2.1. Гидрологический цикл

Значительная часть кислорода и водорода задействована в *гидрологическом цикле (круговороте воды)*, причиной которого являются солнечная энергия и сила тяжести.

Общее количество воды на Земле можно считать постоянным (около 1,388 млрд. км<sup>3</sup>). Поступление воды с метеоритами и космической пылью (в виде льда) оценивается в 0,5 км<sup>3</sup>/год, потери при рассеивании паров воды в космос 0,5 км<sup>3</sup>/год, выделяется при дегазации мантии 0,5...1 км<sup>3</sup>/год.

Между водными массами Земли происходит обмен (см. рис. 5.1). Атмосфера содержит такое количество воды (пары, капли, кристаллики), которое способно покрыть Землю слоем в 25 мм; между тем среднеглобальное годовое количество осадков составляет 920 мм. Таким образом, возраст атмосферной молекулы H<sub>2</sub>O составляет около 10 суток. Для вод суши оценивают возраст ориентировочно с помощью гидрологических методик. Для байкальской воды он достигает 400 лет, для ледников Антарктиды – 500 тысяч лет, подземных рассолов – сотен миллионов лет.

Таблица 5.1

Запасы воды (тыс. км<sup>3</sup>) на Земле

Мировой океан	1 338 000
Ледники и постоянный снежный покров	25 700
Озера (в том числе пресные)	176 (91)
Водохранилища + реки + болота	6+2+11
Подземные воды (в том числе пресные)	23 400 (10530)
Подземные льды и многолетняя мерзлота	300
Атмосфера	13
Организмы	1
Итого (в том числе пресной), тыс. км <sup>3</sup>	1 388 000 (36 730)

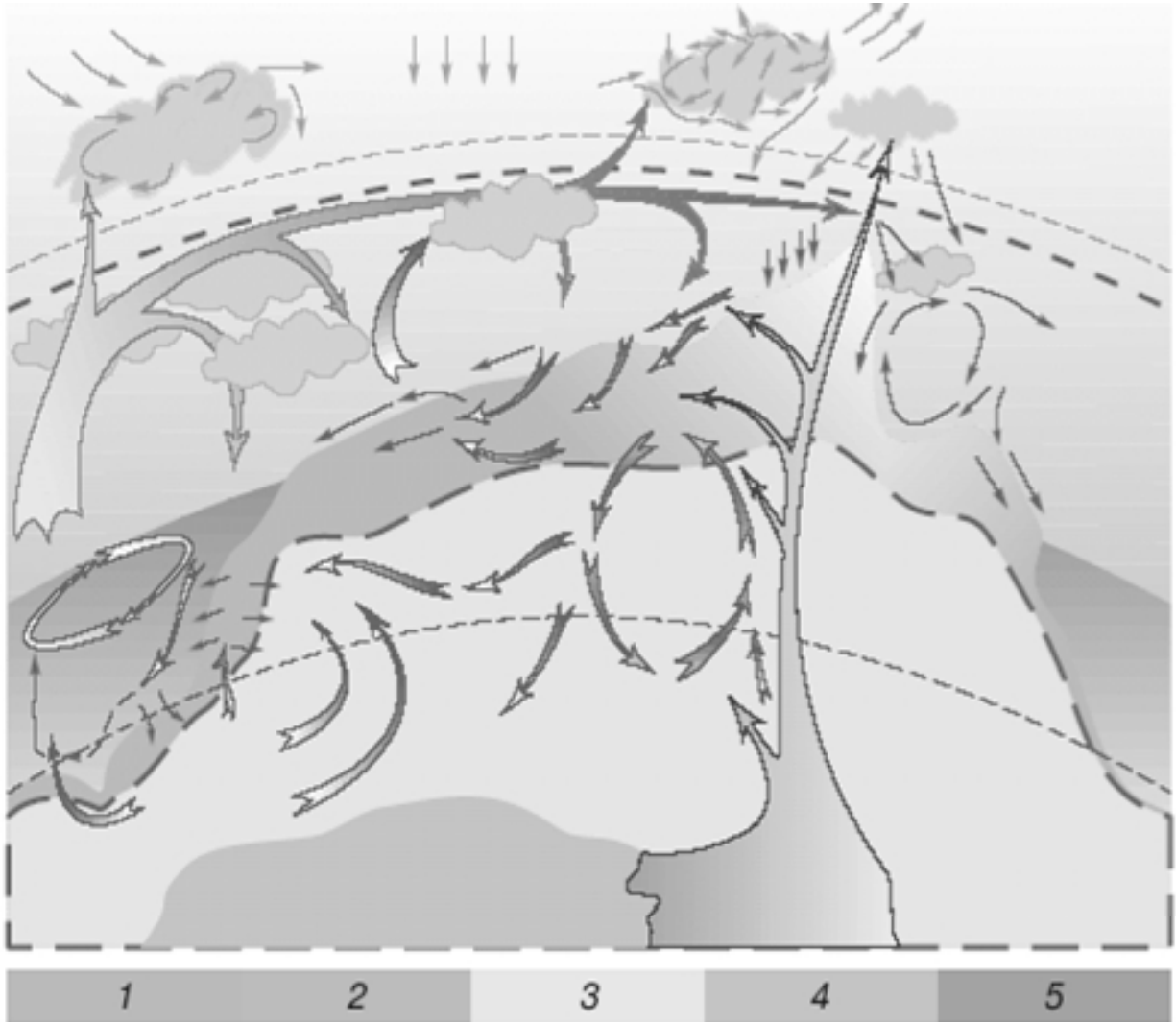


Рис. 5.1. Схема единства вод Земли: 1 – свободные воды океана; 2 – осадочные породы коры; 3 – кристаллические породы коры; 4 – магматический очаг; 5 – породы мантии

### 5.2.2. Цикл водорода

Водород играет важную роль в биологических и геохимических процессах. В биоте Земли содержится около  $6,5 \cdot 10^3$  Гт этого элемента в органических молекулах и примерно столько же – в составе рыхло связанной воды. Геохимическая роль H обуславливается ионами гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ : большие количества этого катиона поглощаются при образовании гипергенных глинистых силикатов. По современным оценкам на континентах в эти процессы ежегодно вовлекается до 2,5 Гт воды. Высвобождающиеся анионы гидроксила  $\text{OH}^-$  связывают-

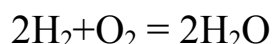
ся главным образом с  $\text{CO}_2$ , образуя гидрокарбонатные ионы  $\text{HCO}_3^-$ , включающиеся в водную миграцию.

Большие количества  $\text{H}_2$  поступают в атмосферу в составе вулканических газов и поствулканических эксгаляций. Тем не менее в атмосфере присутствует только лишь 0,2 Гт  $\text{H}_2$ , поскольку этот легкий газ постепенно рассеивается в околоземном пространстве.

Значительные количества водорода образуются при анаэробном разложении микробами (бактериями, сине-зелеными водорослями) мертвого органического вещества в несколько стадий до ацетата,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Однако этот водород не поступает в атмосферу: он практически полностью перехватывается другими микроорганизмами.

Метанообразующие бактерии используют  $\text{H}_2$  (или формиат, метанол, ацетат, образующиеся при брожении) для восстановления  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{CH}_4$ . Метаногенные бактерии участвуют в разложении осадков сточных вод и органических отходов. При этом наряду с получением биогаза (потенциального топлива, содержащего до 60% метана) в осадках после разложения сохраняются биогенные элементы, так что возможно их использование в качестве удобрения.

Особая группа микроорганизмов – водородные бактерии, открытые в начале XX века – даже могут использовать реакцию



для получения энергии (некоторые обитают в термальных источниках и для образования органического вещества используют  $\text{CO}_2$ ).

### 5.2.3. Увеличение кислотности океанской воды

Активная кислотность раствора (водородный показатель, рН, произносится «пэ-аш») вычисляется по формуле

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(C_{\text{H}^+} \cdot \gamma) \approx -\lg C_{\text{H}^+},$$

где  $a_{\text{H}^+}$  – активность ионов водорода,  $\gamma$  – коэффициент активности ионов водорода (в разбавленных растворах примерно равен 1),  $C_{\text{H}^+}$  – молярная концентрация ионов водорода.

Предполагают, что за увеличение кислотности морских вод отвечает процесс поглощения водой атмосферного  $\text{CO}_2$ :



В то же время возможно и подщелачивание морской воды в результате процессов фотосинтеза по схеме



С 1751 по 1994 гг. рН поверхностных океанских вод снизился с 8,179 до 8,104, что соответствует увеличению  $C_{\text{H}^+}$  на 19%. За первое десятилетие XXI века рН снизился до 8,069, т.е. концентрация  $C_{\text{H}^+}$  выросла на 30% по сравнению с доиндустриальной эпохой. Считают, что большую роль в этом процессе играет деятельность человека, а именно антропогенное увеличение выбросов  $\text{CO}_2$  в индустриальную эпоху. Если недавние темпы прироста кислотности сохранятся, к 2100 году рН снизится до 7,824 ( $C_{\text{H}^+}$  вырастет на 126% по сравнению с доиндустриальной эпохой).

Описанный процесс негативно сказывается на формировании скелета на основе кальция у кораллов, моллюсков и других животных, составляющих основу океанских экосистем (коралловых рифов, устричных банок и др.). Скорость увеличения  $C_{\text{H}^+}$  в последние годы на несколько порядков выше той, что была на протяжении нескольких последних миллионов лет. Существует опасение, что у морской биоты может не хватить времени для эволюционных изменений, обеспечивающих лучшую адаптацию к происходящим переменам окружающей среды. Возможно, что видовой состав и численность океанской флоры и фауны сильно обеднеют уже в течение ближайшего столетия.

### ***Задания для самоконтроля 5.2***

1. Составьте схему, описывающую глобальный гидрологический цикл.
2. Опишите процессы, в которые вовлечен элемент водород помимо гидрологического цикла, охарактеризуйте их влияние на окружающую среду.



### 5.3. ЦИКЛ АЗОТА

Глобальный цикл азота изучен только в общих чертах, и оценки потоков этого элемента между различными резервуарами отягощены большими неопределенностями. Так, приводимые разными исследователями значения, характеризующие потоки азота в системе атмосфера – почва, различаются в 5...10 раз.

В атмосфере содержится  $3,87 \cdot 10^6$  Гт N почти полностью в форме молекул  $N_2$ . В составе атмосферных микропримесей присутствуют  $N_2O$ ,  $NH_3$  и  $NH_4^+$ , NO и  $NO_2$ ,  $HNO_3$  (см. табл. 1.6).

В земной коре содержится  $(0,7...1,5) \cdot 10^6$  Гт N (в осадочной части коры  $6 \cdot 10^5$  Гт N, в гранитном слое  $1,65 \cdot 10^5$  Гт N), в верхней мантии  $13 \cdot 10^6$  Гт N. Таким образом, главным источником азота для географической оболочки Земли является верхняя мантия, выделение азота из нее происходило и продолжает происходить в процессах вулканической деятельности.

В живом веществе суши (представленном преимущественно растительностью) содержится около 25 ГтN, в органическом веществе почвы более 100 Гт.

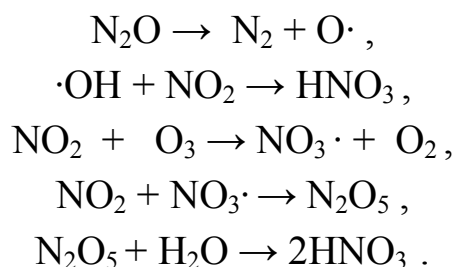
В гидросфере содержится  $2 \cdot 10^4$  Гт растворенного  $N_2$  (0,5 % от общего количества  $N_2$  в атмосфере), 700 Гт N в виде ионов, 300 Гт N в составе органического вещества морей и океанов («мертвой органики», дисперсного органического вещества), около 0,5 Гт N содержат живые организмы.

#### 5.3.1. Природная фиксация азота

Азот является элементом, необходимым для жизни, он входит в состав молекул белков, нуклеиновых кислот и других биомолекул. Однако молекула атмосферного  $N_2$  химически инертна и усвоение из нее N невозможно для зеленых растений суши (основных продуцентов) без процессов *фиксации азота* – перевода его в биологически усвояемые ионные формы.

В атмосфере во время грозových электрических разрядов образуются оксиды азота  $N_2O$ , NO,  $NO_2$ . Впоследствии они взаимодейст-

вуют с водяными парами и другими компонентами атмосферы:



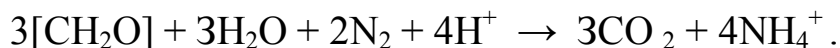
Так происходит абиотическая фиксация азота. Биологически усвояемые формы азота ( $\text{NO}_3^-$  и содержащийся в атмосфере  $\text{NH}_4^+$ ) выпадают на сушу с дождями и снегом в количестве около  $10 \cdot 10^6$  т N в год (3...30 кгN/га в год, что немаловажно для некоторых организмов, таких как лишайники на скалах, мхи верховых болот). Предполагается, что абиотическая фиксация азота возможна и на поверхности песчинок в пустыне, что может объяснить быстрое развитие растительности весной (в течение короткого влажного периода).

Однако гораздо большее количество азота – на суше ( $44 \dots 200$ )  $\cdot 10^6$  тN/год, в океане ( $1 \dots 120$ )  $\cdot 10^6$  тN/год – поступает из атмосферы в результате его фиксации микроорганизмами. Реакцию осуществляют почвенные бактерии родов *Azotobacter*, *Clostridium*, *Frankia* и других. Среди них встречаются свободноживущие и симбиотические формы. Хорошо известны бактерии рода *Rhizobium*, образующие клубеньки на корнях бобовых растений; благодаря этому около 95% фиксированного атмосферного азота (в форме иона аммония) переходит в цитоплазму растения-хозяина. Деревья и кустарники (облепиха, ольха, восковик) живут в симбиозе с азотфиксирующими грибами-актиномицетами. Свободноживущие азотфиксирующие микроорганизмы дают 5...15 кгN/га, симбиотические клубеньковые бактерии 70...300 кгN/га в год.

Фиксировать азот могут также сине-зеленые водоросли, что играет важную роль в обогащении азотом рисовых полей. Эти цианобактерии живут изолированно или в симбиозе с грибами (образуя лишайники) или с папоротниками.

Энергетически реакция фиксации молекулярного азота невы-

годна, поэтому она происходит за счет использования энергии расщепления углеводов (приведено суммарное уравнение реакции):

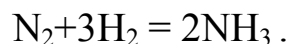


В цитоплазме клетки ион  $\text{NH}_4^+$  реагирует с кетокислотами, образуя аминокислоты, используемые впоследствии для построения белков и других биомолекул (происходит *ассимиляция аммония*).

В процессе жизнедеятельности организма происходит постоянное образование и разрушение (*деградация*) азотсодержащих органических веществ. Продукты распада этих веществ различны у разных организмов – аммоний (рыбы), мочевины (млекопитающие, земноводные), мочевая кислота (насекомые, птицы). Однако наибольший вклад в возвращение минеральных компонентов азота в окружающую среду вносят микроорганизмы, разлагающие органические вещества.

### 5.3.2. Промышленная фиксация азота

Получение аммиака из азота воздуха идет в присутствии металлического катализатора при температуре до  $550^\circ\text{C}$  и давлении до 250 атм. Азот получают из воздуха, водород – из метана. Основная реакция процесса:



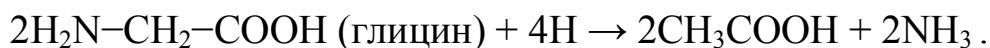
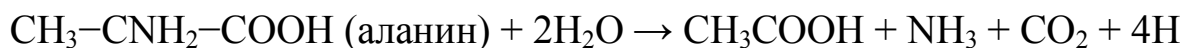
Объем производства аммиака составляет  $100 \cdot 10^6$  тN/год, из них более 80% используется для получения удобрений.

### 5.3.3. Аммонификация

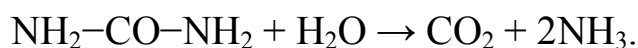
*Аммонификация* (гниение) происходит после гибели растений и животных в результате деятельности различных микроорганизмов. В результате азотсодержащие вещества (аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты, мочевины) подвергаются микробиологическому разложению с выделением аммиака, сероводорода, углекислого газа и других продуктов (в том числе токсичных и дурно пахнущих). В отличие от процессов микробиологического брожения, сопровождающихся закислением среды, процессы гниения происходят с подщелачиванием среды, так что в природе существует антагонизм между

этими анаэробными процессами (развивается либо гнилостная, либо бродильная микрофлора).

Приведем сопряженные реакции аммонификации для двух аминокислот, осуществляемые бактериями рода *Clostridium*:



Аммиак поступает в атмосферу (откуда после вымывается дождями). Улетучивание аммиака происходит в щелочных условиях, когда ион аммония переходит в аммиак. Такие условия есть на пастбищах, где локально создается высокая концентрация аммиака за счет разложения мочевины уробактериями:



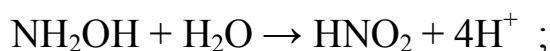
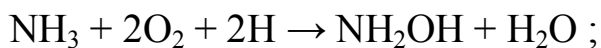
В водной среде из этих продуктов образуется бикарбонат аммония, подщелачивающий среду; уробактерии могут жить при pH 9...10.

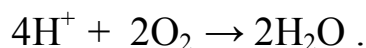
Важная экологическая роль  $\text{NH}_3$  состоит в том, что это единственное летучее основание нейтрализует в атмосфере серную кислоту (образующуюся из  $\text{SO}_2$ ) с образованием аэрозолей состава  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

#### 5.3.4. Нитрификация и другие процессы

Процесс микробной *нитрификации* быстро идет в почвах и водных экосистемах при доступе воздуха (оптимальный диапазон pH от 7 до 8). В результате образуются более доступные для всасывания растворимые соединения – нитриты и нитраты. Впоследствии в клетках растения или микроорганизма с затратами энергии нитраты восстанавливаются до нитритов, и затем нитриты – до иона аммония, который необходим для образования аминокислот (происходит *ассимиляция нитрата*).

Образования нитрита осуществляют нитрозные бактерии (рода *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira* и др.). Это многостадийный процесс (в кислой среде он не идет, поскольку исходным веществом является аммиак, а не ион аммония):





Следующую реакцию превращения нитрита в нитрат осуществляют нитратные бактерии (почвенные бактерии рода *Nitrobacter* и водные бактерии родов *Nitrospira*, *Nitrococcus*, *Nitrospina*):



Следует отметить, что в сложившемся микробном сообществе накопление нитритов не происходит, т.к. скорость превращения нитрита в нитрат выше скорости превращения аммония в нитрит.

Существуют и гетеротрофные организмы (бактерии, грибы), способные к нитрификации. Интенсивность такого процесса невелика, но она объясняет тот факт, что и на кислых почвах (чайные плантации, хвойные леса) происходит образование нитрата. Деятельность нитрификации может быть опасна для строительных материалов на основе извести, т.к. азотная кислота реагирует с нею.

В отличие от иона аммония, задерживающегося в почве (особенно благодаря сорбции на отрицательно заряженных частицах – глинистых и гумусовых), нитраты и нитриты хорошо вымываются из нее и быстро переходят в грунтовые и подземные воды. В целом с континентальным стоком эти ионы поступают в моря и океаны, водная миграция ежегодно захватывает 25...80 Мт азота (20...30 кгN/га).

В условиях, когда по каким-то причинам после нитрификации не происходит вымывания или вовлечения нитратов в биологические процессы, происходит их накопление. Так образовались месторождения чилийской селитры ( $\text{NaNO}_3$  с примесями хлоридов, сульфатов и йодатов). Предполагают, что это результат гетеротрофной нитрификации. Месторождения селитры в Чили начали разрабатывать в 1830-х, основными потребителями в мире было сельское хозяйство (азотные удобрения) и военная промышленность (производство пороха). Годовой экспорт селитры в начале 20 века достигал миллионов тонн, запасы месторождения в Чили быстро истощались. Проблему решил немецкий химик Фриц Габер, который предложил в начале 20 века экономичный процесс синтеза аммиака.

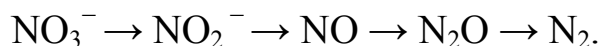
В средние века для получения селитры (компонента пороха) в затененных местах устраивали селитряницы – кучи навоза и отбросов, где развивались процессы нитрификации. Нитраты ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) извлекали при промывке грунта и обрабатывали поташем ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) для образования  $\text{KNO}_3$ .

Нерациональное использование азотсодержащих удобрений приводит к накоплению нитратов в овощах и загрязнению источников питьевой воды до значений, превышающих ПДК (45  $\text{mgNO}_3^-/\text{л}$  по СанПиН 2.1.4.1074-01, 10  $\text{mgNO}_3^-/\text{л}$  по стандартам US EPA). Опасность нитратов для человека состоит в следующем. Микрофлора кишечника и ферменты печени восстанавливают нитраты до нитритов, которые в крови превращают гемоглобин в метгемоглобин, не способный переносить кислород. Из-за несформированности некоторых процессов детоксикации особенно опасна приобретенная метгемоглобинемия для младенцев.

### 5.3.5. Денитрификация и другие процессы

Если бы биосфера не испытывала влияния человека, то процессы *денитрификации* полностью уравнивали бы азотфиксацию и нитрификацию, замыкая таким образом цикл азота.

Денитрификация протекает в несколько стадий:

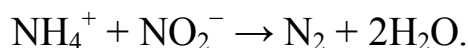


Денитрификаторами являются аэробные бактерии и грибы, однако процесс осуществляется в анаэробных условиях, т.к. молекулярный кислород подавляет необходимые для процесса ферменты. Поэтому потери почвенного азота в виде газов, поступающих в атмосферу, возрастают при застойном переувлажнении почвы, когда происходит закупорка ее пор водой. По той же причине в нитратсодержащих сточных водах или на удобренных нитратами рисовых полях при отсутствии доступа кислорода может происходить накопление нитритов.

Только некоторые организмы (например, грибы) могут осуществлять всю последовательность реакций денитрификации; многие

бактерии имеют не все необходимые для этого ферменты и проводят только некоторые из реакций (что не мешает бактериям во многих случаях формировать сообщества, осуществляющие все стадии процесса). Например, в анаэробных условиях *Esherichia coli* или *Enterobacter* осуществляют *нитратное дыхание* – превращение нитрата в нитрит (образование  $N_2$  не происходит). Впоследствии нитрат может восстанавливаться до иона аммония с выделением последнего в среду (*аммонификация нитрата*).

В анаэробных условиях возможно протекание реакции *анаэробного окисления азота* (с образованием примесей в виде нитратов). Этот процесс (как и процессы нитрификации и денитрификации) используют в очистке сточных вод:



В океане до 50% азота образуется по этому механизму.

Денитрификации принадлежит решающая роль в сохранении жизни на суше – если бы эти процессы не происходили, атмосферный азот полностью превратился бы в нитраты, накапливавшиеся в океанской воде, так что организмы суши лишились бы источника азота.

### 5.3.6. Оксиды азота

Оксиды азота играют важную роль в фотохимических реакциях в страто- и тропосфере (с участием озона), являются парниковыми газами (парниковый эффект  $N_2O$  больше, чем у  $CH_4$  и  $CO_2$ ), участвуют в формировании кислотных дождей.

Один из механизмов образования оксидов азота описан выше в подразделе «Природная фиксация азота». Значительное количество  $NO_x$  ( $NO$  и  $NO_2$ ) образуется в результате процессов горения – при пожарах (10...200 ГтN/год), сжигании топлива (15...40 ГтN/год). Максимальное количество техногенных оксидов азота дают промышленно развитые страны, причем более 90% приходится на Северное полушарие. Однако их концентрации в воздухе невысоки, так что пока проблему представляет не глобальное, а локальное и региональное загрязнение.

Оксиды азота являются промежуточными продуктами наземной и океанической нитрификации, денитрификации, нитратного дыхания и других микробиологических процессов. Источник  $N_2O$  – исключительно деятельность микроорганизмов, причем его концентрация в последнее время быстро возрастает, что приписывают возрастающему употреблению азотных удобрений. В агросистемах до 20% азота может превращаться в  $N_2O$ . Поток этого оксида из океана оценивается в 5 Мт/год.

Следует отметить, что выделение небольших количеств оксидов азота почвой возможно и без участия микроорганизмов.

### **5.3.7. Физический перенос азота**

Существует обмен азотом между сушей и океаном. В составе растворимых солей с континентов в океан поступает  $30...60 \cdot 10^6$  тN/год. С другой стороны, при средней концентрации в морской воде азота 0,5 мг/л с брызгами в атмосферу переходит в виде аэрозолей некоторое их количество, из которых 90% возвращается в океан, а 10% переносится на сушу и выпадает с атмосферными осадками. Органическое вещество суши также смывается в океан ( $700 \cdot 10^6$  т/год), в его составе поступает около  $7 \cdot 10^6$  т N/год. Это вещество входит в состав дисперсного органического вещества океана, которое содержит  $120 \cdot 10^6$  т N. Частицы органического вещества постепенно опускаются на дно и входят в осадки Мирового океана в количестве  $20 \cdot 10^6$  т/год. Однако основная масса азота подвергается денитрификации и возвращается в круговорот, а в осадок входит небольшая часть N органического. Полагают, что его убыль компенсируется поступлением из вулканических газов  $(1...9) \cdot 10^6$  тN/год.

### ***Задания для самоконтроля 5.3***

1. Изобразите схематически глобальный цикл элемента азота, обозначьте в нем процессы превращения азотсодержащих соединений, резервуары (пулы) и потоки азота.
2. Проанализируйте, какие процессы приводят к накоплению элемен-



та азота в различных резервуарах (пулах). Приведите примеры таких природных и антропогенных процессов и их последствий.

3. Приведите примеры процессов превращения одних соединений азота в другие, применяющиеся в хозяйственной деятельности человека.

4. Приведите примеры негативного воздействия соединений азота на человека и окружающую среду.

#### 5.4. ЦИКЛ СЕРЫ

В земной коре содержится  $18,8 \cdot 10^6$  Гт серы, в том числе в осадочных породах  $5 \cdot 10^6$  ГтS (главным образом в виде сульфатов и сульфидов), в почве – около 25 Гт S в органическом веществе, примерно на порядок больше входит в состав минеральных компонентов. Концентрация серы в организмах составляет 0,34...1,2 % сухого вещества; в состав живых организмов входит около 9 Гт серы, из них 8,5 Гт приходится на биомассу суши и 0,15 Гт – на биомассу океана. В атмосфере содержится 0,0043 Гт S (из них 0,7 Мт  $H_2SO_4$ , 0,5 Мт  $SO_2$ , 2,3 Мт COS и 0,8 Мт остальных соединений серы). В океанах находится  $1,3 \cdot 10^6$  Гт S благодаря высокой растворимости сульфатов (концентрация сульфатов в морской воде составляет около 2,7 г/л) и, как следствие, большого вклада их водной миграции в глобальную циркуляцию серы. Основное количество серы в настоящее время поступает из верхней мантии с вулканическими газами.

Мировое производство серы оценивается в 53 Мт/год (1984); около 50% ее используется в производстве серной кислоты, около 25% для производства сульфитов, 10...15% для борьбы с вредителями сельхоз культур, около 10% – как вулканизирующий агент в производстве резины.

Процессы превращения серы будут описаны ниже. Глобальный цикл серы не полностью замкнут. Происходит накопление около  $1,54 \cdot 10^{12}$  моль в год этого элемента на суше благодаря выпадению кислотных дождей, а также в составе пылевой фракции. В море происходит накопление серы в количестве  $1 \cdot 10^{12}$  моль в год в виде раство-

римых сульфатов, а также донных осадков (при их захоронении сера выводится из цикла).

#### 5.4.1. Поступление серы в атмосферу

Из моря сульфаты ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) поступают в атмосферу в виде капель аэрозолей морской воды в количестве 0,16 Гт S/год, но только 0,024 Гт достигает континентов и осаждается там (остальное возвращается в море). В составе вулканических газов в атмосферу поступает до 10 Мт серы в год, в основном в виде  $\text{SO}_2$  и в меньшем количестве в виде  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{COS}$ . Во время взрывных извержений возможен заброс  $\text{SO}_2$  даже в стратосферу в количестве 0,75...3,75 Мт S в год.

Из техногенных выбросов серы более 90% приходится на диоксид серы  $\text{SO}_2$  (остальное – на сульфаты аэрозолей и сероводород), причем почти все эти выбросы приходятся на Северное полушарие.  $\text{SO}_2$  образуется в результате сгорания примесей промышленного сырья и топлива (главным образом угля и нефтепродуктов; природный газ очищают от примесей серы при добыче). Годовое техногенное поступление  $\text{SO}_2$  составляет около 275 млн. т, что соответствует 138 Мт S (по данным 1996 года – 80 Мт S). В результате сжигания биомассы (древесины, травы) также выделяется 2...3,5 Мт S/год.

Газообразные соединения серы образуются микроорганизмами в почвах и морской среде. Из морской воды S выделяется в атмосферу главным образом (90%) в форме малорастворимого диметилсульфида  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ . Его предшественником служит диметилсульфонийпропионат, который выполняет осморегуляторные функции и содержится в тканях всех морских водорослей. Суммарный поток диметилсульфида из морской воды в атмосферу оценивается в 19...50 Мт/год. Однако это соединение легко окисляется в атмосфере (с образованием  $\text{SO}_2$  и метансульфоновой кислоты  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , примеси которой позволяют отличить  $\text{SO}_2$  морского происхождения от техногенного) и поэтому не накапливается в ней, несмотря на большие масштабы эмиссии.

По некоторым оценкам, биота континентов выделяет в атмосферу 4...15 Мт S/год. До недавнего времени полагали, что из почвы в

атмосферу сера поступает только в составе  $H_2S$ , но в почвенных выделениях обнаружены также летучие вещества: карбонилсульфид  $COS$ , сероуглерод  $CS_2$ , метилмеркаптан  $CH_3SH$  и диметилсульфид  $CH_3SCH_3$ .

#### 5.4.2. Серная кислота и сульфатные аэрозоли

В атмосфере происходит окисление  $SO_2$  до триоксида:



Возможна также реакция с озоном, однако наиболее быстро идут процессы с участием радикальных частиц, формирующихся в атмосфере на свету –  $HO\cdot$ ,  $HO_2\cdot$ ,  $CH_3COO\cdot$ . Реакции с атомарным кислородом играют важную роль только в стратосфере, куда  $SO_2$  может быть заброшен в результате сильных извержений вулканов.

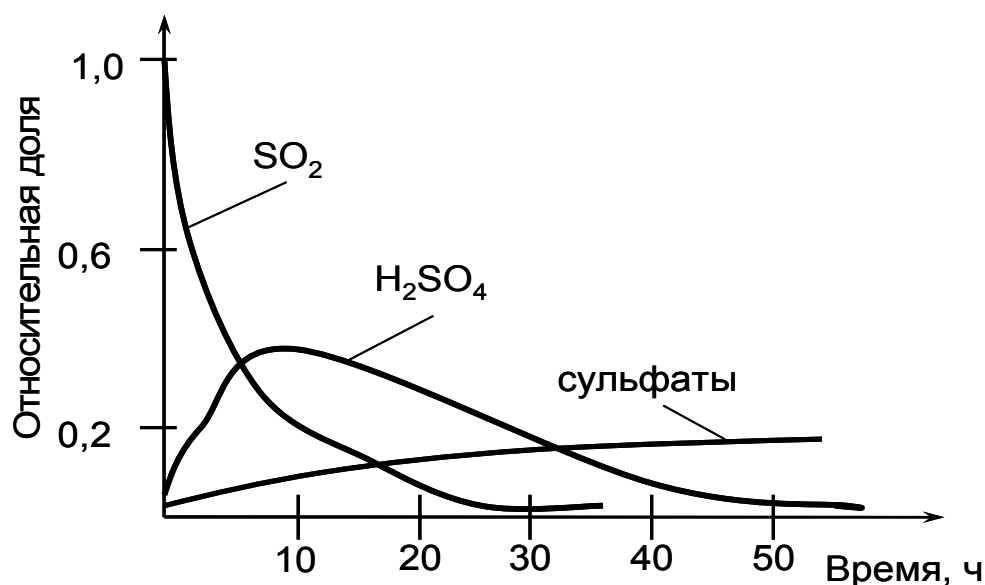
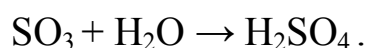


Рис. 5.2. Зависимость содержания  $SO_2$ ,  $H_2SO_4$  и сульфатов в атмосфере от времени переноса дымовых газов от источника выброса

Взаимодействуя с парами воды, триоксид серы превращается в серную кислоту:



Серная кислота нейтрализуется с образованием средних или кислых сульфатов, главным образом солей аммония (см. рис. 5.2). Окисление диоксида серы идет не только в газовой фазе, но и на по-

верхности пылевых частиц (в частности, в дымовых факелах ТЭС), а также в жидко-капельной фазе (облака, туманы). Вероятно, металлы в составе пылинок или в виде аквакомплексов в каплях катализируют процесс окисления.

### 5.4.3. Атмосферный аэрозоль

Аэрозольные частицы (если не причислять к ним облачные), например, частицы пыли и дымов, попадающие в атмосферу, имеют очень небольшую массу. Так, в сильно запыленном воздухе доля частиц не превышает  $10^{-6}$  массы воздуха, а для всей атмосферы она не превышает  $10^{-9}$ , то есть на 3...4 порядка меньше массовой доли водяного пара. Однако эти частицы играют важную роль в атмосфере. Они являются ядрами конденсации паров воды, и таким образом способствуют образованию облаков. При отсутствии ядер конденсации облака могли бы возникать в атмосфере только на больших высотах вследствие конденсации водяного пара на ионах. Также частицы являются естественными катализаторами некоторых реакций в атмосфере и конечными продуктами ряда процессов. Кроме того, с атмосферными аэрозолями тесно связаны явления атмосферного электричества, процессы переноса радиоактивных веществ и многие другие.

Состав частиц атмосферного аэрозоля определяется их происхождением (см. табл. 5.2) и процессами превращения в атмосфере в результате воздействия солнечной радиации, химических веществ воздуха и других факторов. В тропосфере на высоте до 3 км аэрозоли имеют следующее среднее содержание компонентов (в масс%): 50% – сульфаты (в основном  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), 35% – частицы почвенного происхождения (53%  $\text{SiO}_2$ , 17%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 23% прочих элементов), 15% – морская соль.

Океанический аэрозоль образуется преимущественно в результате разрушения пузырьков воздуха на гребнях волн. В воздух поступают мелкие капли, которые впоследствии теряют большое количество воды. Концентрация частиц над океаном в среднем составляет  $1 \text{ см}^{-3}$  (может достигать  $100 \text{ см}^{-3}$ ). Состав этих частиц примерно

соответствует химическому составу сухого остатка морской воды: NaCl – 78%, MgCl<sub>2</sub> – 11%, (CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – 11 %. Частицы также обогащены переходными металлами по сравнению с исходной океанской водой (см. подраздел 5.6.1). Предполагают, что это вызвано участием поверхностно-активных веществ в формировании пузырька и затем микрокапли первичного океанского аэрозоля.

Таблица 5.2

Ориентировочная оценка поступления аэрозольных частиц из различных источников, Мт/год

Источник первичного аэрозоля	Поступление, Мт/год
поверхность океана	1500
поверхность суши	750
вулканические извержения	50
разрушение метеоритного материала	1
сжигание биомассы	140
антропогенные выбросы	340

Терригенный аэрозоль возникает при выветривании почвы и горных пород, при поднятии пыли и песка пустынь. В год пылевые бури могут поднимать в воздух миллионы тонн песка и переносить их на тысячи километров. Так, неоднократно наблюдалось выпадение песка пустыни Сахара в странах Западной и Центральной Европы и у берегов Южной Америки. Содержание атомов тяжелых металлов в терригенных аэрозолях значительно превышает их кларковое содержание в коре. Кроме того, элементы неодинаково распределяются по фракциям разного размера. Например, несмотря на то, что самые мелкие частицы составляют небольшую долю от общей массы аэрозолей, в них содержится 30...50% таких элементов как Cu, Cr, Sm, La, Se, As и более половины Cs, Mn, Zn, Hg, тогда как доля Fe и Al (типичных литофильных элементов, являющихся индикаторами терригенного аэрозоля), составляет всего 8%.

Благодаря жизнедеятельности растений также могут образовываться аэрозольные частицы. В их составе регистрируются высоко-

молекулярные органические вещества, которые образуются в результате фотохимических реакций с участием испарившихся компонентов воскового покрытия побегов растений. Интересно отметить, что в состав растительных аэрозолей могут входить и тяжелые металлы (см. подраздел 5.6.1).

Вулканический аэрозоль по химическому составу близок к наиболее распространенным магматическим породам – базальтам, андезито-базальтам, андезитам (см. табл. 5.3). В составе пепла значительны примеси тяжелых металлов (в масс%): V до 0,4, Cu 0,14-0,21, Co 0,03-0,1 Ni 0,02-0,05 и др. Анализ образцов атмосферного вулканического аэрозоля, собираемого непосредственно во время извержения, говорит о весьма значительном (в десятки – тысячи раз) обогащении взвешенных частиц микроэлементами (Se, Sb, W, Hg, Zn, As и другими) в сравнении с основным извергнутым материалом. Масса частиц, выбрасываемых при единичном извержении умеренной интенсивности, достигает нескольких миллионов тонн. Верхний предел оценки эмиссии твердых аэрозолей вулканического происхождения составляет 120 Мт/год.

Таблица 5.3

Средний состав магматических пород, масс %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO
48,7...58,5	17,5...18,6	7,4...10,5	3,0...5,0	6,9...9,9	0,7...0,83	0,13...0,15

Антропогенный аэрозоль образуется в результате сжигания топлива (промышленность, транспорт), сжигания биомассы (пожары, инициированные человеком, в том числе выжигание африканских саванн и тропических лесов; использование растительности для отопления, уничтожение сельскохозяйственных отходов и др.). В результате горения растительности в атмосферу выделяются как газообразные, так и твердые вещества. Из общей массы частиц 104 Мт на долю элементного углерода (сажи) приходится около 19 Мт, на долю углерода в составе органических соединений (в эту фракцию входит смола и фрагменты растительных тканей) – 69 Мт. Значительная

часть выделяющихся при горении газообразных веществ (неметановые углеводороды, аммиак, окислы азота, серусодержащие газы) может включаться в процессы образования вторичных аэрозолей.

Наиболее яркой отличительной чертой городского аэрозоля является большое содержание в нем органического углерода. Так, в аэрозолях фоновых океанических районов концентрация органического углерода составляет  $0,1 \dots 0,8 \text{ мкг/м}^3$  (5...20% от массы частиц), в воздухе городов –  $50 \dots 70 \text{ мкг/м}^3$  (нередко более 50% от массы частиц).

Образование вторичных аэрозолей в атмосфере происходит из газообразных предшественников в результате химических и физико-химических процессов. Они образуются не только из продуктов органических соединений, но также сернистого газа, сероводорода, аммиака, окислов азота и некоторых других газов с окислителями типа озона, а также с водяным паром и аэрозольными частицами, играющими в основном роль катализаторов. Примером образования вторичных аэрозолей является появление голубоватой дымки над городом во время «смоговой ситуации» в атмосфере городов, или дымки над хвойными лесами в жаркую солнечную погоду. Причиной ее появления являются главным образом газообразные органические соединения, содержащие 6...12 атомов углерода, которые легко окисляются и в результате образуют малолетучие продукты, формирующие частицы дымки.

Стратосферный аэрозоль формируется в основном за счет аэрозольных частиц и их предшественников из тропосферы (и в гораздо меньшей степени – благодаря вторжению метеорных тел). Наиболее интенсивное поступление таких компонентов происходит в результате сильных извержений вулканов. В результате формируются стратосферные вулканические облака, быстро распространяющиеся в пространстве. Так, полный оборот облаков, заброшенных при извержении вулкана Сент-Хеленс на высоты 12 и 23 км, произошел соответственно за 16 и 56 суток.

Частицы вулканического пепла, поступившие в стратосферу, вначале имеют сухую поверхность, но затем постепенно покрываются слоем серной кислоты (см. рис. 5.3). Ее появление в стратосфере вызвано окислением  $\text{SO}_2$  и других серусодержащих соединений, поступивших в ходе извержения. Кроме того, в стратосферном аэрозоле обнаруживаются нитрозилсерные кислоты  $\text{NOHSO}_4$  и  $\text{NOHS}_2\text{O}_7\text{SO}_2$ , а также персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , образующиеся в результате взаимодействия  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\text{NO}_2$ .

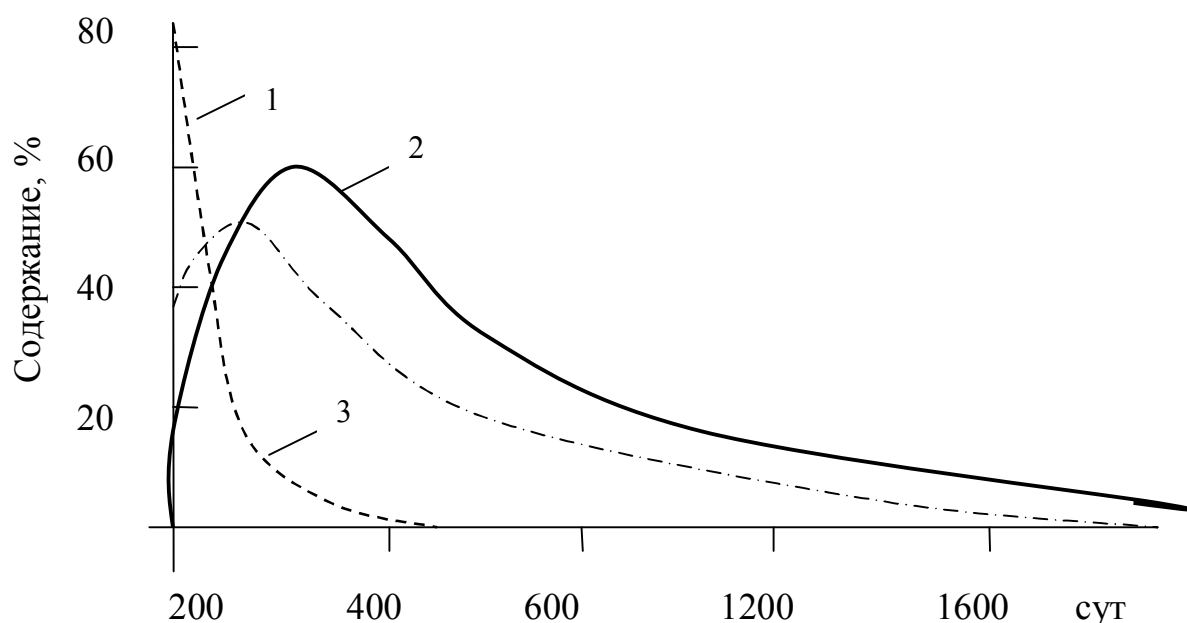
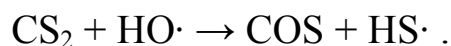


Рис. 5.3. Изменение вулканического аэрозоля в стратосфере со временем. 1 — частицы пепла, 2 — сернокислотный аэрозоль, 3 — суммарное содержание частиц

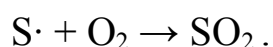
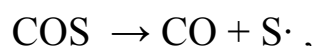
На высоте 18...20 км в стратосфере всегда присутствует слой сернокислотного аэрозоля, не связанный с выбросами в стратосферу вулканических газов — *слой Юнге*. Он образован каплями концентрированной серной кислоты (примерно 75%) и твердыми гранулами сульфата аммония; концентрация частиц с радиусом более 0,15 мкм находится на уровне  $1...3 \text{ см}^{-3}$ . Основным предшественником этих частиц является карбонилсульфид  $\text{COS}$ , время жизни которого в тропосфере составляет около 1 года. Карбонилсульфид поступает в



тропосферу из разломов земной коры, с вулканическими извержениями, из почвы вместе с другими продуктами жизнедеятельности микроорганизмов – сероуглеродом  $CS_2$ , меркаптанами и др. Также он образуется в тропосфере из сероуглерода, время жизни которого составляет 0,2 года:



Значительная часть карбонилсульфида поступает из тропосферы в стратосферу, где происходит ее фотолитический распад:



Из-за особенностей оптических свойств субмикронных частиц слой Юнге оказывает существенное влияние на потоки коротковолновой солнечной и восходящей длинноволновой радиации. Увеличение слоя Юнге в результате повышения антропогенных выбросов COS может заметно отразиться на климате Земли.

Время существования наиболее мелких частиц в стратосфере составляет около трех лет. В тропосфере оно составляет всего от нескольких месяцев до дней, в зависимости от дисперсности частиц и их физико-химических свойств. Так, время жизни аэрозольных частиц, образующихся из продуктов реакций  $SO_2$  с другими веществами, составляет примерно пять дней, для других гигроскопических аэрозольных частиц несколько больше, но примерно того же порядка. Время жизни аэрозолей промышленного происхождения также близко к этой величине и приблизительно равно 30 дням, а малогигроскопичных и нерастворимых частиц 2...4 месяца. Наиболее крупные аэрозольные частицы с радиусом больше 10 мкм существуют меньше суток. Удаление аэрозолей из атмосферы происходит в основном в результате вымывания аэрозольных частиц облаками, туманами, осадками, а также в результате сухого осаждения на препятствиях и седиментации. Удаление из атмосферы газовых примесей, образующих аэрозольные частицы, также будет регулировать концентрацию аэрозолей в атмосфере. Большинство газовых примесей особенно активно уда-

ляется из атмосферы в результате адсорбции на водных каплях и увлажненных поверхностях. Следует признать, что наименее эффективный механизм удаления аэрозольных частиц из атмосферы – осажде-ние под действием силы тяжести. Для частиц с радиусом менее 10 мкм потерями на седиментацию можно пренебрегать, если в атмосфере происходят процессы конвективного и адвективного переноса воздушных масс.

#### **5.4.4. Смог лондонского типа**

В Лондоне часто наблюдается туман, однако образование *смога Лондонского типа* связано не только с этим природным аэрозолем, но и с участием техногенных примесей воздуха. Причиной возникнове-ния смога Лондонского типа служит сжигание угля или мазута. При высокой влажности атмосферы образуется густой туман с примесью частиц сажи и диоксида серы, который на поверхности влажных час-тиц превращаются в серную кислоту.

Название этого типа смога произошло от события в Лондоне 5–9 декабря 1952 года, от которого умерло 4000 человек (еще 8000 умерло в последующие дни и месяцы) – преимущественно младенцы, старики и люди, подверженные легочным заболеваниям. Трагедия произошла в результате совпадения нескольких факторов. Резкое похолодание заставило горожан расходовать для отопления больше угля, чем обычно; был завершен процесс замены городского электротранспорта (трамваи) на автобусы с дизельным двигателем; из-за температурной инверсии удаление продуктов сгорания было затруднено. Смог был таким густым, что видимость была менее 500 метров, а в отдельные часы – менее 50 метров. Концентрация частиц размером менее 10 мкм достигла  $14 \text{ мг/м}^3$  (в 56 раз выше обычного для того времени уровня), концентрация диоксида серы –  $0,7 \text{ ppm}$ , что превышало обычные уровни в 56 и 7 раз, соответственно; концентрация полиароматиче-ских углеводородов достигла  $3300 \text{ нг/м}^3$ . По оценкам, в воздух каждый день поступало 1000 т дымовых частиц, 140 т соляной кислоты, 145

тонн фторсодержащих соединений и 370 т диоксида серы, которые превратились в 800 т серной кислоты.

#### 5.4.5. Кислотные дожди

Даже вдали от источников антропогенных загрязнений дождевая вода имеет  $\text{pH} < 7$  благодаря наличию в атмосфере природных компонентов, влияющих на содержание в ней ионов водорода (см. рис. 5.4).

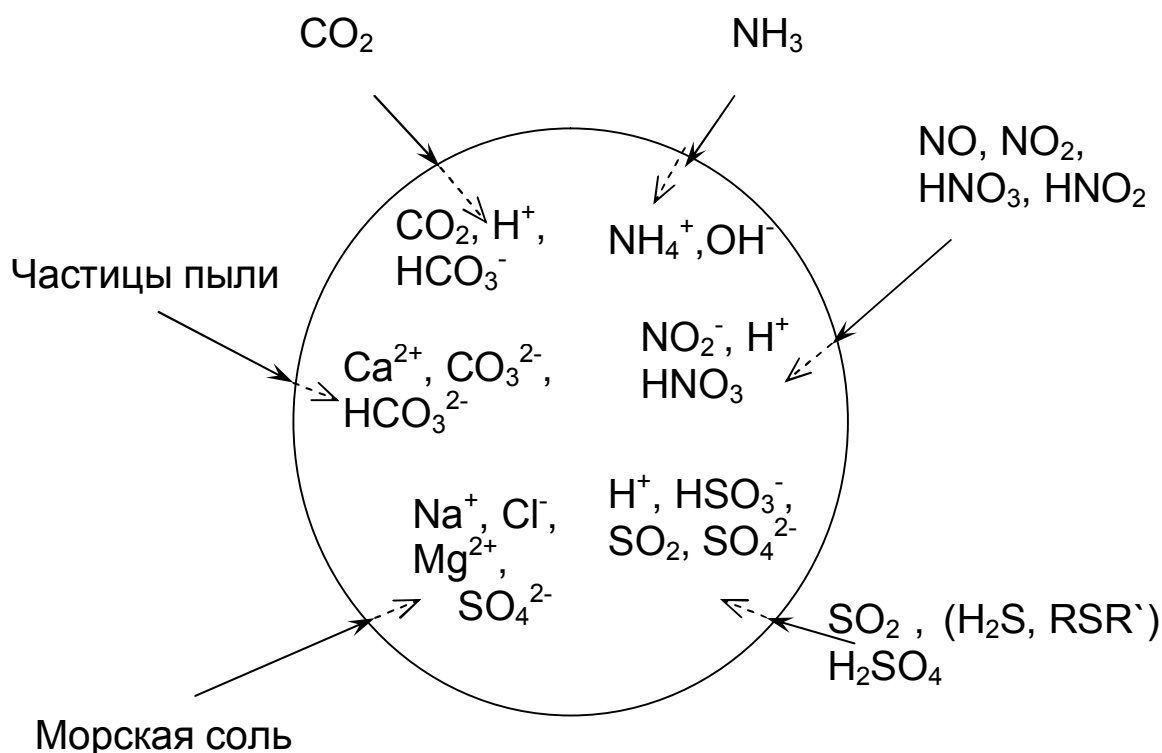


Рис. 5.4. Компоненты, влияющие на pH в капле дождя

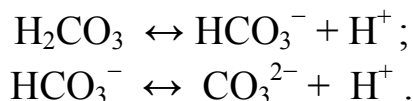
Углекислый газ поступает в капли воды, где превращается в нестойкую угольную кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , диссоциирующую на ионы. В соответствии с законом Генри растворимость компонента в воде прямо пропорциональна парциальному давлению его в газовой фазе, так что можно записать

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{Г}} \cdot p_{\text{CO}_2},$$

где  $C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  – концентрация растворенной в воде угольной кислоты,

$K_{\Gamma}$  – константа Генри, зависящая от температуры,  $p_{CO_2}$  – парциальное давление углекислого газа в атмосфере.

При диссоциации угольной кислоты выделяются ионы  $H^+$ :



Их концентрация определяется константами диссоциации кислоты по обеим ступеням и общей концентрацией угольной кислоты. Расчетная концентрация ионов  $H^+$  в каплях при содержании  $CO_2$  в атмосфере 340 ppm и температуре 20 °C составляет  $2,3 \cdot 10^{-6}$  ион/л, чему соответствует  $pH = -\lg(2,3 \cdot 10^{-6}) = 5,58$ . Таким образом, естественный pH дождевой воды соответствует кислой среде.

Для более точных расчетов нужно дополнительно учитывать концентрацию других растворенных в воде примесей. Реконструированная величина pH проб дождевой воды, отобранных в Европе в довоенное время, составляет в среднем 5,5. Сейчас в Западной и Центральной Европе обычны дожди с  $pH < 5$ , причем до 65% их кислотности определяется содержанием серной кислоты и до 35% – содержанием азотной кислоты. Вклад в кислотность осадков может вносить и соляная кислота, образующаяся в результате освобождения атомарного хлора с поверхности моря.

Результаты действия кислотных дождей хорошо заметны в некоторых регионах Европы и Америки. Так, в Норвегии до конца 1940-х годов не было озер с pH воды менее 5, но к началу 1980-х такие значения имели более 30% озер южной части страны. Столь значительное изменение состава воды вызвано тем, что тонкий слой кислых лесных почв и подстилающие породы (граниты) неспособны к нейтрализации поступающих из атмосферы кислот. Большое количество кислот поступает в водотоки и озера северных стран как с кислотными дождями, так и при таянии снега (первые порции талой воды могут иметь  $pH < 3$  и вызывают pH-шок, приводящий к массовой гибели рыб). Негативное действие закисления среды может быть как прямым, так и опосредованным. Примеры прямого действия – это

pH-шок у рыб, нарушения процессов накопления кальция для построения раковин моллюсков. Опосредованное действие заключается в том, что закисление способствует переходу алюминия и тяжелых металлов в растворенные формы, что способствует их вымыванию из пород, почв и донных отложений. Изменение химического состава почв приводит к изменению видового состава микроорганизмов и нарушению отлаженных взаимосвязей в почвенной биоте.

Механизм вредного воздействия кислотных осадений на растительность различается в зоне, непосредственно примыкающей к источнику выброса (импактной зоне) и в «относительно чистых» районах, удаленных от источника загрязнения. В импактных зонах часто наблюдается полная гибель растительности в результате прямого действия газообразных компонентов и первичных аэрозолей. В «относительно чистых» районах наблюдается картина постепенной (в течение десятилетий) деградации растительных сообществ в результате косвенного действия кислотных осадений и других атмосферных токсикантов.

#### **5.4.6. Ассимиляция сульфата**

Сульфат используют почти все растения и микроорганизмы в качестве источника серы. В клетках с затратами энергии происходит поэтапное восстановление сульфатов  $SO_4^{2-}$  до сульфидов  $S^{2-}$ . Последние используются только на нужды организма (включаются в реакции образования серосодержащих аминокислот) и в окружающую среду не выделяются.

При *деградации* серосодержащих органических соединений в процессе жизнедеятельности бактерий, растений и животных происходит их окисление до сульфатов, однако возможно и выделение других продуктов (см. выше подраздел 5.4.1). В результате гниения органических остатков выделяется сероводород  $H_2S$  и меркаптаны (последние также окисляются на воздухе с выделением  $H_2S$ ).

#### 5.4.7. Восстановление сульфата и другие процессы

Большая часть сероводорода в природе образуется в результате деятельности *сульфатредуцирующих бактерий*, обитающих в анаэробных условиях (в океане и на континентах). Суммарное уравнение процесса восстановления сульфата (его еще называют *сульфатным дыханием*) выглядит так:

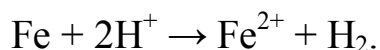


В результате процесса бактерии запасают энергию. Источниками [H] служат низкомолекулярные соединения, образовавшиеся при анаэробном разложении биомассы – молочная, пропионовая, уксусная, муравьиная кислоты, этанол, высшие жирные кислоты и молекулярный водород.

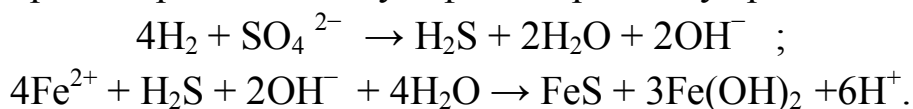
Деятельность сульфатредуцирующих бактерий особенно заметна в иле на дне прудов и ручьев, в болотах и вдоль морского побережья. Ее признаки – запах сероводорода и черный как смоль ил, цвет которого обусловлен присутствием FeS. Некоторые береговые области становятся безжизненными из-за токсического действия H<sub>2</sub>S.

Большие количества H<sub>2</sub>S накапливаются в верхних слоях морских донных отложений и в некоторых случаях – в придонных водах морей (например в Черном море глубже 200м), отличающихся высокой биологической продуктивностью и слабой циркуляцией.

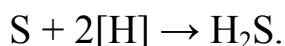
Благодаря сульфатредуцирующим бактериям возможна *анаэробная коррозия* железных труб. Во влажной среде происходит ионизация железа:



Пленка молекулярного водорода должна предохранять металл от дальнейшего разрушения, однако в присутствии сульфатредуцирующих бактерий и при наличии сульфата в среде идут реакции



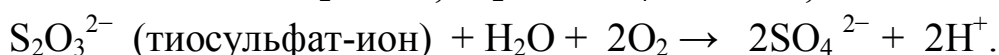
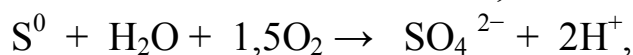
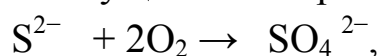
Известно, что некоторые микроорганизмы (в том числе дрожжи) способны осуществлять *восстановление серы (серное дыхание)*:



Особенно важен этот процесс для уникальных бактерий, обитающих в гидротермальных источниках (температура среды 45...100°C). Для них источником S является элементарная сера вулканического происхождения.

#### 5.4.8. Окисление сероводорода и другие процессы

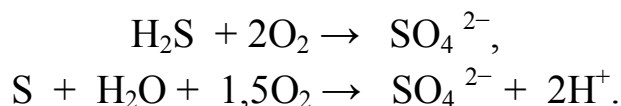
Способностью получать энергию за счет окисления соединений серы обладают разнообразные *тиобациллы*, обитающие в аэробных и анаэробных условиях. Они осуществляют различные реакции:



Например, *Thiobacillus thiooxidans* образует большие количества серной кислоты и хорошо переносит кислую среду (клетки сохраняют жизнеспособность в 0,5М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Такая способность используется для подкисления известковых почв путем внесения элементарной серы – почвенный карбонат кальция (нерастворимый) переходит в сульфат, который вымывается из почвы.

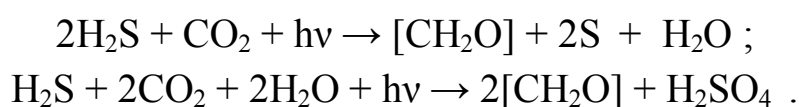
Некоторые тиобациллы окисляют не только серу, но и металлы. Совместно с другими бактериями их используют для получения металлов, превращая рудные сульфиды (пирит FeS<sub>2</sub>, халькозин Cu<sub>2</sub>S, CuS, ZnS, NiS, MoS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CoS, PbS) в сульфаты.

*Хемолитоавтотрофные бактерии*, окисляющие сероводород, являются основой для бессветовой экосистемы в океанских глубинах. Они обитают вблизи выходов подземных горячих источников, в водах которых растворено большое количество минеральных веществ, в том числе H<sub>2</sub>S. Эта вода соприкасается с опускающейся сверху холодной водой, насыщенной растворенным кислородом. В таких условиях развиваются хемолитоавтотрофные бактерии, которым не нужен свет (фотосинтез у них отсутствует). В качестве источника углерода они используют CO<sub>2</sub>, а энергию получают за счет окисления H<sub>2</sub>S или S до сульфатов или серной кислоты:



Хемолитоавтотрофные бактерии являются первым звеном (продуцентами) глубоководной экосистемы – ими питаются моллюски, ракообразные, черви. Интересно отметить, что эти бактерии могут существовать как симбионты животных – обитать на жабрах червей и моллюсков, в кишечнике червей.

*Фототрофные бактерии* (пурпурные и зеленые бактерии) расходуют сероводород на аноксигенный фотосинтез:



Некоторые из таких бактерий накапливают серу в цитоплазме клетки или вне ее – она является промежуточным или конечным продуктом процесса. Большинство месторождений серы имеет невулканическое происхождение и возможно, что они содержат отложения биогенной серы прошлых геологических эпох.

Фототрофные бактерии, окисляющие сероводород, обитают в анаэробных зонах пресных водоемов и морей в условиях доступа света. Они являются частью «микробного фильтра», который не позволяет сероводороду поступать в атмосферу.

#### **5.4.9. Окислительный бактериальный фильтр**

Окисление восстановленных газов и летучих органических веществ, продуцируемых анаэробными микроорганизмами или происходящих из геосферных источников (углеводороды над нефтегазовыми месторождениями), осуществляется аэробными бактериями «окислительного фильтра» (с участием  $\text{O}_2$ ). Это различные бактерии, обитающие в водных объектах, донных отложениях, почве; они окисляют водород, СО (с усвоением  $\text{CO}_2$ ), сероводород, метан, неметановые летучие углеводороды.

Если транспорт газов происходит в виде пузырьков (выделение метана на болотах), то микроорганизмы не успевают его окислить, и газ проскакивает в атмосферу. Если поток диффузионный, то обычно



бактериальный фильтр развивается до такой степени, что полностью перехватывает поток газов. Для диффузионного потока из донных отложений озер достаточно слоя 10 м (окисление метана). В почве для окисления дурно пахнущих продуктов необходимо более 1 м рыхлого грунта, что подтверждено кладбищенской практикой.

Важную роль окислительного «бактериального фильтра» в поддержании привычного для нас состава атмосферы иллюстрирует гипотеза о причинах вымирания многих видов животных и растений 251 и 50 млн. лет назад. Высказано предположение, что в те доисторические времена произошло повышение интенсивности вулканической деятельности, что привело к увеличению выбросов  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Это вызвало резкое глобальное потепление, в результате чего вода Мирового океана сильно нагрелась, и снизилось содержание растворенного кислорода (поскольку растворимость  $\text{O}_2$  в холодной воде выше, чем в теплой). Вследствие этого в океане произошло поднятие хемоклина – граничного слоя между богатыми кислородом водами у поверхности океана и богатыми сероводородом водами у дна. Морские животные и растения, использующие кислород для дыхания, погибли. Бактерии, продуцирующие  $\text{H}_2\text{S}$ , размножились еще больше, а хемоклин поднялся еще выше, так что стал возможен прорыв  $\text{H}_2\text{S}$  из гидросферы в атмосферу. Предполагают, что количество выделившегося  $\text{H}_2\text{S}$  было в 2000 раз больше, чем выделяется в результате современной вулканической деятельности. Токсичный газ вызвал гибель представителей наземной флоры и фауны. Попавший в атмосферу сероводород окислялся кислородом тропосферы, однако часть его поднялась в стратосферу и разрушила озоновый экран. Повышение уровня УФ-излучения, достигающего поверхности Земли, привело к ускорению вымирания существовавшей флоры и фауны.

#### ***Задания для самоконтроля 5.4***

1. Изобразите схематически глобальный цикл элемента серы, обозначьте в нем процессы превращения серосодержащих соединений, пулы и потоки серы.

2. Проанализируйте, какие процессы приводят к накоплению элемента серы в различных резервуарах. Приведите примеры таких природных и антропогенных процессов и их результаты.
3. Приведите примеры процессов превращения одних соединений серы в другие, применяющиеся в хозяйственной деятельности человека.
4. Приведите примеры негативного воздействия соединений серы на человека и окружающую среду.
5. Дайте характеристику атмосферных аэрозолей, опишите механизмы их образования.

### **5.5. ЦИКЛЫ ФОСФОРА И КРЕМНИЯ**

Геохимические циклы кремния, фосфора, а также калия, натрия, кальция и тяжелых металлов имеют общие черты (циклы тяжелых металлов будут рассмотрены в подразделе 5.6). Эти циклы поддерживаются поступлением вещества из одного источника: земной коры или, точнее, из ее гранитной части. За последние 600 млн. лет из гранитного слоя земной коры было извлечено калия 16%, кремния и фосфора — около 17% каждого, натрия — 19%. Кроме того, основные миграционные потоки этих элементов связаны с континентальным стоком и биологическим круговоротом. Атмосферная миграция этих элементов более ограничена по сравнению с атмосферной миграцией элементов, поступающих в географическую оболочку в результате дегазации мантии (C, N, S, Cl).

Рассматриваемые элементы интенсивно аккумулируются в осадках Мирового океана. В осадочной толще земной коры аккумуляровано 99% массы кремния, фосфора, кальция, 98% массы калия, более 60% натрия, что свидетельствует о сильной незамкнутости годовых миграционных циклов этих элементов. Цикличность в их перемещении может быть заметна лишь в масштабах геологического времени — миллионов и десятков миллионов лет. В активную миграцию они включаются после прохождения осадками стадий диагенеза, метаморфизма и выноса на поверхность.

Наряду с общими чертами обнаруживаются специфические особенности каждого элемента, которые хорошо заметны при сравнении распределения их масс в географической оболочке Земли (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Распределение масс химических элементов, поступивших из земной коры континентов за последние 600...700 млн. лет

Резервуар	Масса элемента				
	P	K	Ca	Na	Si
Растительность суши, $10^9$ т	5,0	25,0	45,0	3,0	12,5
Органическое вещество суши, $10^9$ т	7,0	5–10	25,0	0,5	50,0
Живые организмы океана, $10^9$ т	0,04	0,17	0,034	0,09	0,17
Растворенные формы в океане, $10^9$ т	120,0	530000	559000	14740000	4110
Осадочная толща земной коры, $10^{15}$ т	1,3	38,2	272,8	26,7	493,6
Масса элемента в географической оболочке, $10^{15}$ т	1,3	38,7	273,4	41,4	493,6

Столь же неодинаково относительное распределение масс рассматриваемых элементов в Мировом океане: в нем находится около 40% массы натрия, немногим более 1% калия, около 0,01% фосфора и менее 0,001% кремния. Вне зависимости от этого, наибольшие массы, участвующие в биологическом круговороте на суше, принадлежат кальцию, в океане — фосфору и натрию. Вовлечение масс калия и кремния в биологический круговорот континентов и океана различается слабо. Элементы, для которых в океане растворено более 0,1% от всего их количества в географической оболочке Земли, активно участвуют в годовом массообмене между океаном и атмосферой, мигрируют от океана на сушу, частично восполняя годовой вынос элементов с континентальным стоком. Таковы натрий и кальций, для кото-

рых в Мировом океане находятся соответственно 35% и 2% от их массы в географической оболочке.

### 5.5.1. Цикл кремния

Кремний – второй после кислорода по массе элемент земной коры. Он интенсивно накапливался в веществе земной коры в процессе ее выплавления. Содержание элемента в верхней мантии составляет около 19%, в базальтах – 24,0%, в гранитах – 32,3%. Прочная группировка катиона кремния с четырьмя анионами кислорода является основной структурной единицей кристаллического вещества земной коры. В гранитном слое земной коры  $\text{SiO}_2$  составляет 63,08%, что соответствует  $2427,5 \cdot 10^{15}$  т кремния.

Рассматриваемый элемент повсеместно содержится в природных водах и широко используется организмами растений, животных и человека для построения оболочек клеток, прочных тканей и скелета. Средняя концентрация кремния в наземной растительности – 0,5 % сухого вещества, в планктоне – 5%, что соответствует общей массе  $12,5 \cdot 10^9$  т и  $0,17 \cdot 10^9$  т, соответственно. В биологический круговорот на суше ежегодно захватывается  $0,86 \cdot 10^9$  т Si, в океане – не менее  $0,80 \cdot 10^9$  т Si, а возможно и больше. В мертвом органическом веществе суши концентрацию кремния можно ориентировочно принять за 1%, а массу около  $50 \cdot 10^9$  т.

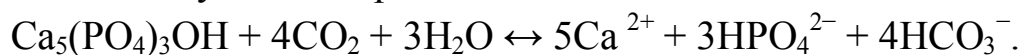
В природных водах элемент присутствует в виде нейтрального гидрата  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , в меньшем количестве в виде анионов типа  $\text{Si}[(\text{OH})_3\text{O}]^-$ . Для его водной миграции характерно преобладающее движение от суши к океану, которое не компенсируется миграцией в обратном направлении. С континентальным стоком выносятся  $0,2 \cdot 10^9$  т/год растворимых соединений кремния, а в океане их масса составляет  $4110 \cdot 10^9$  т. Отметим, что концентрация элемента в морской воде в два раза ниже, чем в речной.

Среднюю концентрацию элемента в твердом веществе континентального стока оценить трудно. Можно предполагать, что масса кремния, выносимого с твердым стоком, близка  $5 \cdot 10^9$  т/год или не-

сколько больше. С ветровым выносом суша теряет в год около  $0,47 \cdot 10^9$  т элемента. Несмотря на миграцию значительного количества растворимого кремния, в составе обломков его выносятся почти в 30 раз больше, а в Мировом океане его растворимые формы составляют менее 0,001% от его массы в осадочных породах. По расчетам, в толще осадочных пород содержится 44,03%  $\text{SiO}_2$ , что соответствует количеству кремния  $493,6 \cdot 10^{13}$  т. Следовательно, за геологическое время через глобальный цикл в географической оболочке прошло около 17% кремния от его массы, изначально содержащейся в гранитном слое земной коры.

### 5.5.2. Цикл фосфора

Основные запасы фосфора сосредоточены в осадочных породах (см. табл. 5.4). Известно около 200 минералов, в состав которых входит фосфор, однако наибольшие его количества встречаются в виде нескольких ископаемых: апатитов, например  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , фосфоритов  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , фосфатов  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ . В минералах фосфора содержится значительное количество тяжелых металлов (Cr, Cd, Hg, Pb, U), что связано с изоморфным замещением главных ионов природных минералов фосфора ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) катионами следовых элементов. Поэтому выветривание фосфатных минералов сопровождается высвобождением этих токсичных элементов. Одна из реакций химического выветривания фосфора из апатитов происходит следующим образом:



Вторым по значимости резервуаром фосфора является Мировой океан. В результате таяния ледников в океан поступает около 1,5 Мт Р/год, с подземным стоком 0,1 Мт Р/год, с атмосферными осадками 1,7 Мт Р/год, в результате разрушения берегов 0,4 Мт Р/год, благодаря вулканической активности на континентах 3,3 Мт Р/год. Однако подавляющее количество фосфора – около 25 Мт/год – поступает в Мировой океан в настоящее время с континентальным речным стоком. В речных водах фосфор находится в составе неорганических

и органических растворенных и взвешенных веществ. Средние концентрации растворенных минерального и общего фосфора для вод средних и крупных рек составляет 31 и 95 мкг/л, для малых рек – 38 и 108 мкг/л, соответственно. В речных взвесах среднее содержание фосфора оценивается в 0,07...0,11%. Следует отметить, что фосфор в составе взвешенных частиц состоит из двух фракций. В составе частиц горных пород фосфор геохимически инертен, тогда как фосфор, связанный с органическим веществом и гидроксидами железа, геохимически реакционно-активен и вовлекается в различные процессы, являясь основным резервом для биологического круговорота.

В составе неорганических растворенных и взвешенных соединений в океан поступает 0,8...1,4 и 1,3...7,4 Мт Р /год, в составе взвешенного и растворенного органического вещества – около 0,9 и 0,2 Мт/год Р, соответственно. Ветровой вынос с континентов оценивается в 1 Мт Р/год, причем 20% его приходится на геохимически реакционно-активный фосфор.

В водах Мирового океана содержание фосфора варьирует от 1 мкг Р/л и менее в период цветения фитопланктона до 300 мкгР/л в застойных бухтах Черного и Белого моря; среднее содержание составляет около 70 мкгР/л. Неорганический фосфор (около 90% от общего содержания Р) представлен в основном гидрофосфатами  $\text{HPO}_4^{2-}$ , на органические формы фосфора приходится около 10%. Больше всего соединений фосфора находится в глубинных слоях воды (до 1...2 км), куда не проникает солнечный свет и где не может происходить его усвоение продуцентами – водорослями. Поэтому центральные районы океанов малопродуктивны, а высокой продуктивностью отличаются мелководная шельфовая зона и районы апвеллинга, в которых на стыке холодных и теплых течений происходит подъем к поверхности глубинных вод, обогащенных фосфором.

Фосфор, так же как азот и сера, значительно активнее вовлекается в биологический круговорот в океане, чем на суше. Так, в океане ежегодно вовлекается около 1210 Мт Р, а на суше 350 Мт

P/год (до вмешательства в него человека). Это свидетельствует об ограниченности P, S и N в океане; на суше живое вещество более обеспечено и не имеет необходимости в столь интенсивном их использовании. Содержание фосфора в организмах морских обитателей составляет 0,05...2,55 % от сухой массы (в некоторые частях – костях, панцирях, раковинах – сконцентрирована большая часть фосфора). В морских экосистемах фосфор многократно захватывается живыми организмами и задерживается ими в фотическом слое. Вообще значительная часть потока мелкодисперсного органического материала (фрагменты тканей погибших водорослей и животных) не достигает океанского дна. Оседающие частицы заселяются микроорганизмами, которые быстро разрушают их и таким образом возвращают в биотический круговорот биофильные элементы, в том числе фосфор.

В составе осадков ежегодно из океанской воды удаляется 2...10 Мт P (некоторая часть фосфора может возвращаться из них обратно в воду). Общее количество фосфора, аккумулированного в осадочной толще, составляет  $1,3 \cdot 10^{15}$  т. Потеря его сушей и водами океанов компенсируется продолжающимся выветриванием осадочных пород в зоне гипергенеза.

Перенос фосфора в атмосфере практически не влияет на общую картину глобального круговорота этого элемента. Содержание фосфора в атмосфере оценивается в 0,028 Мт. Обратный поток фосфора с моря на сушу в составе аэрозолей ничтожно мал. Небольшие количества фосфора переносятся из океанов на сушу рыбоядными морскими птицами. В целом на континентах запасы этого биогенного элемента постепенно уменьшаются.

В составе биоты континентов содержится не менее 3000 Мт P, в составе верхнего почвенного слоя (до 60 см) около  $2 \cdot 10^5$  Мт P. В ходе наземного круговорота растения извлекают фосфор из почвы, животные питаются растениями, отмершие части растений и животных разлагаются при участии микроорганизмов, благодаря чему фосфор возвращается в почву. В этот обмен между почвой и организмами в дои-

сторические времена вовлекалось около 350 Мт Р /год. Предполагают, что в результате хозяйственной деятельности человека эти потоки уменьшились примерно на 5 МтР/год. Кроме того, современный речной сток различных форм фосфора стал в 1,5...2 раза выше доисторического. К таким последствиям привели не только вырубка лесов и эрозия почв. Сельское хозяйство нарушает обмен фосфора между почвой и биотой, поскольку урожай увозят от тех мест, где он был выращен. Это приводит к необходимости применения фосфатных удобрений (о побочном эффекте этого см. подраздел 5.6), часть которых не усваивается растениями и выносится с поверхностным стоком. Кроме того, со сточными водами городов в реки и озера поступает значительное количество фосфора. Результаты воздействия человека на биотические компоненты цикла фосфора иллюстрируют следующие данные: среднее содержание общего фосфора в лесных реках составляет 28 мкг/л, в реках сельскохозяйственных районов 250 мкг/л, в реках городских районов до 1500 мкг/л.

Количество фосфора, содержащегося в месторождениях фосфатов, оценивается в 10 Гт Р. Однако количество элемента в доступных для использования месторождениях значительно меньше, что дало основания некоторым исследователям предположить, что фосфора человечеству хватит не более чем на ближайшие 50...125 лет.

### ***Задания для самоконтроля 5.5***

1. На основании данных табл. 5.4 подсчитайте, какая часть каждого элемента от всего его количества в географической оболочке сосредоточена в живом веществе.
2. Составьте схемы циклов кремния и фосфора. Укажите, чем циклы этих элементов отличаются от циклов элементов, поступающих в географическую оболочку в результате дегазации мантии.
3. Объясните, каким образом хозяйственная деятельность человека влияет на цикл фосфора.



## 5.6. ЦИКЛЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Существует несколько определений термина «тяжелые металлы», в соответствии с которыми эти элементы характеризуются высокой атомной массой (более 40 а. е. м.) или плотностью (более 7...8 г/см<sup>3</sup>). Согласно некоторым определениям из перечня исключают благородные металлы (Au, Ag, Pt и металлы платиновой группы), редкие элементы (Li, Be, Ti, Mo, W и др.), нецветные металлы (Fe, Mn). Интерес к тяжелым металлам вызван тем, что многие из них являются микроэлементами, необходимыми для жизни, однако в больших количествах могут оказывать токсическое действие на организмы. В природе металлы редко встречаются изолированно; совместное действие двух металлов может отличаться от их изолированного действия на организм – возможно как усиление токсического эффекта (Zn и Cu, Zn и Ni), так и ослабление (Zn и Cd). Широкое применение тяжелых металлов в хозяйственной деятельности сопровождается поступлением их в составе техногенных загрязнений в атмосферу, гидросферу, почву, биосферу и образованием техногенных биогеохимических аномалий.

### 5.6.1. Природные источники тяжелых металлов

Главный природный источник тяжелых металлов – это породы (магматические и осадочные) и породообразующие минералы (см. табл. 5.5). Минералы тяжелых металлов могут быть включены в массу горных пород в виде вкраплений высокодисперсных частиц. Также в породообразующих минералах могут присутствовать атомы тяжелых металлов как результат изоморфного замещения макроэлементов с близким ионным радиусом в структуре кристаллической решетки. Например, K может замещаться на Sr, Pb, Na – на Cd, Mn, Sr, Bi, Mg – на Ni, Co, Sb, Sn, Pb, Mn, Fe – на Cd, Mn, Sr, Bi. Многие элементы поступают в биосферу с космической и метеоритной пылью, с вулканическими газами, горячими источниками, газовыми струями.

Вынос металлов с континентов в океан осуществляется главным образом с речным стоком (см. табл. 5.6). Наиболее активно вовлека-

ются в водную миграцию растворенные формы Ag, Hg, Zn, Mo, Cd, Cu. Фиксированные во взвешях Fe, Mn, Cr, V, Pb, Co выносятся в количестве 98% от общей массы выносимых с речным стоком металлов.

Таблица 5.5

Распределение масс тяжелых металлов в оболочках Земли

Ме- талл	Масса металла			
	в раститель- ности суши, 10 <sup>6</sup> т	в океане (раст- воренные фор- мы), 10 <sup>12</sup> т	в осадочной оболочке, 10 <sup>12</sup> т	в гранитном слое земной коры, 10 <sup>12</sup> т
Fe	500,0	4658	60 720	295 000
Mn	600,0	548	1752	5740
V	3,75	—	171	623
Cr	4,50	274	132	278
Zn	75	6850	129	418
Cu	20	1233	56	164
Pb	3,13	41,1	32	131
Ni	5	685	92	213
Co	1,3	41,1	22	60
Mo	1,2	—	3,3	11
Cd	0,09	151	0,4	1,3
Hg	0,03	206	0,6	0,26

Примечание. Прочерк означает отсутствие исходных данных

Существует и перенос металлов из океана на сушу вместе с аэрозольными частицами (они также вымываются из атмосферы осадками). Морские аэрозоли формируются главным образом в результате разрушения пузырьков воздуха на гребнях волн. При разрыве покрывающей пузырек пленки в воздух поступают мелкие частицы, которые теряют значительную часть воды. В результате образования реактивной струи при схлопывании полости, возникающей после разрушения пленки, в атмосферу выбрасываются также более крупные капли воды. Интересно отметить, что по солевому составу морской аэ-

розоль отличается от морской воды – он аномально обогащен некоторыми элементами: Pb, Cu, Mn, Fe, Cd, Hg, Ag, Zn. Коэффициент обогащения по отношению к натрию океанической воды для K и Mg примерно равен 1, а для некоторых других металлов гораздо больше: Co – 10, Cu – 800, Mn – 1000, Pb – 4000, Al – 5000, Fe –  $10^4$ , Zn –  $2 \cdot 10^4$ . По некоторым расчетам, благодаря океанам в атмосферу поступает 5...20 % таких элементов как Cu, V, Zn.

Таблица 5.6

Главные миграционные потоки металлов

Ме- талл	Масса металла, Мт/год					
	Биологический круговорот		Речной сток		Перенос с пылью с континентов на акваторию	Перенос с акватории на сушу с атмосферными осадками
	на суше	в океане (фотосинтезики)	растворимых форм	в составе взвесей		
Fe	34,0	47,3	27,4	963,0	65,0	0,132
Mn	35,0	0,99	0,41	20,5	4,0	0,1 76
Zn	5,2	4,40	0,82	5,86	0,90	0,240
Cu	1,3	0,77	0,28	1,51	0,11	0,141
Ni	0,34	0,33	0,12	1,58	0,38	0,057
Cr	0,31	0,16	0,041	2,46	0.19	—
V	0,26	0,33	0,040	2,30	0,25	—
Pb	0,21	0,01 1	0,041	2,87	0,040	0,44
Co	0,086	0,110	0,011	1,51	0,038	—
Mo	0,085	0,220	0,037	0,057	0,004	—
Cd	0,008	0,055	0,009	0,013	0,0006	—
Hg	0,002	0,017	0,003	—	0,0008	—

Обратный перенос металлов из океана на сушу не компенсирует речной сток (см. табл. 5.6), и следовательно происходит накопление металлов в океане, где они переходят в нерастворимые формы и накапливаются в донных отложениях. Таким образом, глобальные циклы тяжелых

металлов характеризуются малой степенью замкнутости. Повторное вовлечение металлов из осадочных толщ в циклы массообмена происходит в результате тектонических процессов.

Значительная часть металлов вовлечена в биотический круговорот (см. табл. 5.6). Массы металлов, проходящих через биологические круговороты на суше и в океане, соизмеримы, но их соотношение неодинаково. Так, растительность суши захватывает больше Mn и Pb, фотосинтезирующие организмы океана – больше Mo и Co.

В растениях суши тяжелые металлы могут поступать через корневую систему, а также через листовые пластинки из атмосферных осадков. Существует тесная связь между химическим составом растений и горных пород. Так, в растениях над рудными залежами содержится больше металлов, чем в растениях, обитающих в обычных, безрудных местах. Этот эффект положен в основу биогеохимического метода поисков руд на основе химического анализа листьев и побегов у представителей обычной флоры в данной местности. Также известны уникальные растения, сигнализирующие о присутствии определенных металлов в породах. Например, галмейная флора сигнализирует о присутствии цинка. В золе галмейной фиалки (*Viola lutea, var. calaminaria*), галмейной ярутки (*Thlaspi calaminare*) содержится 13...21% оксида цинка, что в 150 раз больше его среднего содержания в растительности суши. Существуют различные эндемичные виды растений, которые растут в условиях высокой концентрации олова (на отвалах старых оловянных рудников), меди (на отвалах меднорудных разработок), кобальта (на выходах медно-кобальтовых руд). В представителе кобальтовой флоры бурачке (*Alyssum bertolinii*) обнаружено 7,86 % никеля, что в тысячи раз больше среднего содержания никеля в растениях.

В целом концентрация микроэлемента в растениях зависит от большого числа факторов: содержания элемента в почвообразующих породах, их минералогического состава, типа почв, рельефа и расположения уровня грунтовых вод, особенностей морфологии и физио-

логии растений и др. В присутствии повышенных концентраций элементов могут встречаться угнетенные и уродливые формы растений.

Зеленые части растений могут выделять металлы в окружающую среду в составе фитонцидов, улетающих в атмосферу, и невозгоняющихся соединений, смываемых дождем. Было показано, что растения выделяют иглообразные частицы размером около 200x30 нм, содержащие большие количества Zn, Cd, Pb. По расчетам, с площади 1 км<sup>2</sup> растительность выделяет в приземный слой тропосферы за год до 9 кг Zn, 5 г Pb, глобальная эмиссия растениями в атмосферу оценивается в 300 тыс. т Zn в год, 300 т Pb в год. Повышенные концентрации металлов в воздухе наблюдаются в выделениях хвойных деревьев субальпийских лесов некоторых горнорудных районов США. В них зарегистрировано 1...12 мкг/г свинца, в то время как в нерудных районах его значительно меньше.

### **5.6.2. Техногенные источники тяжелых металлов**

Техногенное поступление в биосферу для ряда металлов значительно превосходит природное. О масштабах антропогенного влияния на круговороты элементов можно судить по следующим примерам. Глобальное выделение Pb из природных источников составляет 12 тыс. т в год, антропогенная эмиссия – 332 тыс. т в год. Вклад техногенного Cd составляет около 84...89 %, Cu – 56...87%, Ni – 66...75 %, Hg – 58% от количества металла, выделяемого природными источниками. Из мирового антропогенного потока этих элементов 26...44% приходится на Европу, а на долю европейской территории бывшего СССР – 28...42% от всех выбросов в Европе.

Основное количество тяжелых металлов поступает в окружающую среду в результате высокотемпературных процессов: черная и цветная металлургия, обжиг цементного сырья, сжигание минерального топлива и др. Наиболее мощные ореолы рассеяния тяжелых металлов возникают вокруг металлургических предприятий в результате выбросов в атмосферу. Максимальное загрязнение почвы наблюдается в зоне до 5 км от предприятия, 10...30 % от общего количества металла

в выбросе распространяются на расстояние более 10 км. В составе выбросов преобладают оксиды (см. табл. 5.7).

При сжигании угля, нефти, сланцев вместе с дымом в атмосферу поступают элементы, содержащиеся в этих видах топлива. Каменный уголь содержит Ce, Cr, Pb, Hg, Ag, Sn, Ti, U, Ra и другие металлы. Ежегодно только при сжигании угля в атмосферу выбрасывается урана в 60 раз больше, чем может быть включено в естественный биогеохимический цикл, кадмия – в 40, иттрия и циркония – в 10, олова – в 3...4, ртути – в 8700 раз (54% эмиссии Hg поступает в результате сжигания угля). На эти выбросы приходится около 90% эмиссии Cd, Hg, Sn, Ti, Zn в атмосферу.

Таблица 5.7.

Фазовый состав соединений тяжелых металлов в пыли, взятой с фильтров тонкой очистки свинцового завода

Форма соединений	Zn		Pb		Cd	
	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%
Общее содержание тяжелых металлов	232	100	335	100	21,6	100
В том числе в составе:						
оксидов	200	86,2	295	88,0	15,4	71,3
сульфидов	18	7,8	29	8,7	0,4	1,8
водорастворимой фракции	3	1,3	0	0	5,8	26,9
остаток	11	4,7	11	3,3	0	0

Для металлов, находящихся в газовой воздушных выбросах в составе твердых частиц, продолжительность пребывания в атмосфере определяется временем жизни фракций аэрозолей и пыли, которое для нижней атмосферы не превышает 1...2 недели. Исключение составляют пары ртути и элементов, образующих гидрофобные инертные металлоорганические соединения – свинец Pb, олово Sn, мышьяк As, сурьма Sb. Долгоживущими атмосферными формами металлов могут также быть их карбонилы, например, тетракарбонил никеля Ni(CO)<sub>4</sub>.

Пары металлической ртути в тропосфере существуют около

0,5...2 лет (их содержание в континентальной атмосфере составляет 1...4 нг/м<sup>3</sup>). Они могут частично переходить в водную фазу атмосферных аэрозолей, где могут происходить процессы окисления или восстановления ртути. Соединения двухвалентной ртути находятся в атмосфере всего несколько суток, поскольку они легко растворяются и вымываются осадками.

Таблица 5.8.

Сельскохозяйственные источники загрязнения почв различными элементами

Элемент	Поступление загрязнителей, мг/кг сухой массы					
	при орошении сточными водами	с фосфатными удобрениями	с известью	с азотными удобрениями	с органическими удобрениями	с пестицидами, %
As	2...26	2...1200	0,1...24,0	2,2...120	3...25	22...60
Cd	2...1500	0,1...170	0,04...0,1	0,05...8,5	0,3...0,8	-
Co	2...260	1...12	0,4...3,0	5,4...12	0,3...24	-
Cr	20...40600	66...245	10...15	3,2...19	5,2...55	-
Cu	50...3300	1...300	2...125	1...15	2...60	12...50
F	2...740	8500...38000	300	-	7	18...45
Hg	0,1...55	0,01...1,2	0,05	0,3...2,9	0,09...0,2	0,8...42
Mn	60...3900	40...2000	40...1200	-	30...550	-
Mo	1...40	0,1...60	0,1...15	1...7	0,05-3	-
Ni	16...5300	7...38	10...20	7...34	7,8...30	-
Pb	50...3000	7...225	20...1250	2...27	6,6...15	60
Se	2...9	0,5...25	0,08...0,1	-	2,4	-
Sn	40...700	3...19	0,5...4,0	1,4...16,0	3,8	-
Zn	700...49000	50...1450	10...450	1...42	15...250	1,3...25

Очищение атмосферы от тяжелых металлов происходит за счет сухого и влажного осаждения на подстилающую поверхность. По

данным 1980-1990 гг. поток различных металлов на почву для Западной Европы характеризовался следующими значениями в мг/(м<sup>2</sup>·год): Pb – 2...50, Zn – 5...35, Cu – 1...25, Ni – 0,2...2, Cd и Cr – 0,1...1.

Загрязнение почв может происходить и в результате сельскохозяйственной деятельности: при внесении пестицидов, минеральных удобрений, осадков бытовых сточных вод (применяемых в качестве органического удобрения) (см. табл.5.8). Например, при норме внесения суперфосфата в количестве 90 кг P/га в почву попадает примерно 11 г Cu, 50 г Pb, 1 г Cd.

Некоторое количество тяжелых металлов поступает в окружающую среду из отвалов рудников или металлургических предприятий с водными или воздушными потоками, с выбросами предприятий химической, тяжелой и атомной промышленности. Заметное загрязнение атмосферного воздуха и почвы происходит за счет транспорта. Так, 86% свинца поступает в атмосферу от автотранспорта; ширина придорожных аномалий содержания Pb в почве вблизи автострад достигает 100 м и более.

Среди наиболее активных источников поступления тяжелых металлов выделяются крупные индустриально развитые города. Металлы сравнительно быстро накапливаются в почвах городов и крайне медленно из них выводятся при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии. Период полуудаления (удаления половины от начальной концентрации) варьирует от десятилетий до тысячелетий: для Zn он составляет 70...510 лет, Cd — 13...1100 лет, Cu — до 310...1500 лет, Pb — 770...5900 лет.

### **5.6.3. Трансформация антропогенных выбросов тяжелых металлов в почве**

Первым этапом трансформации оксидов тяжелых металлов в почвах является взаимодействие их с почвенным раствором. Находясь в такой простой системе, как вода в равновесии с CO<sub>2</sub> атмосферного воздуха, оксиды тяжелых металлов подвергаются изменениям и существенно различаются по своей устойчивости. Так, оксид цинка



(ZnO) наиболее стабилен и менее растворим по сравнению с оксидами свинца и кадмия (PbO и CdO). Его растворимость при pH 4 ... 8 более чем в 100 раз ниже, чем растворимость PbO, и почти в  $10^4$  раз ниже, чем CdO. В отличие от оксида цинка оксиды свинца и кадмия неустойчивы в воде и преобразуются в гидроксиды, карбонаты и гидроксикарбонаты свинца, карбонат кадмия. Парциальное давление CO<sub>2</sub> в почвенном воздухе во много раз превышает таковое в атмосфере, поэтому в почве преобладают более устойчивые гидроксикарбонаты и карбонаты цинка и свинца (Zn(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub>). Из малорастворимых соединений в почве помимо карбонатов возможно и образование фосфатов металлов.

После растворения неустойчивых оксидов может происходить адсорбция ионов металлов на присутствующих в почве органических веществах, глинистых частицах, гидроксидах железа (см. рис. 5.5).

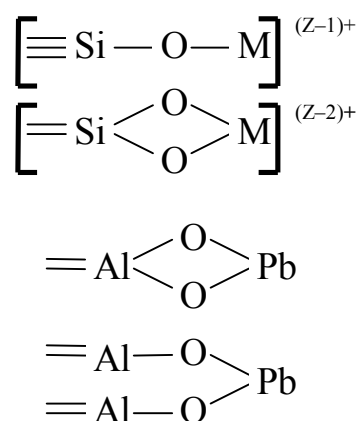


Рис. 5.5. Примеры соединений металлов с поверхностными OH-группами

В этих процессах тяжелые металлы проявляют различную способность к поглощению, зависящую как от свойств металла, так и от свойств функциональных групп компонентов почвы, связывающихся с ним. При взаимодействии ионов с нерастворимыми компонентами почвенного гумуса возможно образование как относительно непрочных связей, допускающих катионный обмен, так и прочных внутрикомплексных связей, обеспечивающих выход металлов из миграционных потоков.

Для черноземов содержание металлов, связанных с органическим веществом, составляет 25% (Zn) и 30% (Cu) от общего количества цинка и меди в этом почвенном горизонте. В других типах почв содержание подобных форм металлов значительно меньше. Еще большие массы тяжелых металлов (около 50% от общего содержания) аккумулированы на гидроксидах железа в виде более прочных комплексов, образующихся по механизму хемосорбции. Часть металлов связывается с глинистыми минералами (гидроксидами алюминия, алюмосиликатами и др.) (см. рис. 5.5). В этом случае имеют место как прочные хемосорбционные связи, так и связи, допускающие катионный обмен.

Обменные формы тяжелых металлов, связанные как с минеральным, так и с органическим веществом, составляют незначительную часть от общей массы металлов, находящихся в почве.

#### **5.6.4. Токсичность металлов в гидросфере**

Металлы в природных водах могут находиться в виде взвешенных частиц и коллоидов, простых или сложных гидратированных катионов и анионов, гидроксокомплексов, низко- и высокомолекулярных комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами различной структуры и прочности.

Среди неорганических форм в пресных водах наиболее токсичны для водных растений и животных растворенные формы металлов – ионы металлов и их гидролизованые формы, не связанные в комплексы. Следует отметить, что у переходных металлов наибольшую токсичность проявляют ионы в высшей степени окисления, например, Cr(IV) токсичнее, чем Cr(III), Sn(IV) токсичнее, чем Sn(II). Изменение степени окисления металла в природной воде происходит за счет химических и биохимических процессов.

Продукты гидролиза металлов по токсичности отличаются от ионов. Так, для водорослей *Selenastrum capricornutum* токсичность  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  примерно в 5 раз меньше, чем токсичность  $\text{Cu}^{2+}$ . В то же

время из ряда соединений  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  наиболее токсичной считается последняя форма, что объясняется различием в механизмах проникновения металла через клеточную мембрану. Факторами среды, влияющими на токсичность незакомплексованных ионов тяжелых металлов, являются жесткость воды (увеличение жесткости снижает токсичность), рН среды (различные виды зависимости).

Снижение концентрации свободных ионов в большинстве случаев способствует детоксикации водной среды. Оно может происходить за счет различных процессов в водоемах: адсорбции ионов металлов на поверхности минеральных и органических взвешенных частиц (причем содержание металлов на частицах может на несколько порядков превышать содержание свободных ионов), комплексообразования с участием неорганических и особенно органических лигандов, формирования нерастворимых неорганических соединений (фосфатов, карбонатов, сульфидов).

Как правило, в присутствии комплексообразователей токсичность металла снижается. Например, смертность *Daphnia magna* зафиксирована при концентрации свободных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  порядка  $10^{-9}$  моль/л (0,064 мкг/л). В присутствии же избыточных количеств пирофосфата ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) какого-либо угнетения дафний не было зафиксировано при концентрациях ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на несколько порядков больше  $((2...5) \cdot 10^{-6}$  моль/л). Гуминовые вещества природных вод также заметно снижают токсический эффект металлов (см. примеры в подразделе 1.6). В то же время в ряде опытов для комплексов меди с лимонной кислотой и аминокислотами показано увеличение токсичности по сравнению со свободными ионами. Это указывает на необходимость детального изучения химической природы комплексных соединений металлов и механизмов их проникновения в организм.

Гуминовые вещества природных вод участвуют в одном природном процессе, влияющем на токсичность тяжелых металлов. Гуминовые кислоты и фульвокислоты являются донорами метильных групп, благодаря которым образуются металлоорганические соедине-

ния. В природных экосистемах образуются метилированные формы ртути, свинца, олова, мышьяка, сурьмы. металлоорганические соединения обладают более высокой токсичностью, чем свободные ионы металлов, благодаря большей биодоступности. Например, личинки *Chaoborus*, инкубируемые в воде, содержащей ртуть или метилртуть (в обоих опытах содержание Hg составляло 0,1 мкг/л), накапливают во втором случае на порядок больше ртути. Среди техногенных металлоорганических соединений печально известен тетраэтилсвинец  $Pb(C_2H_5)_4$ , применявшийся в качестве присадки для повышения октанового числа топлива (в настоящее время в США, странах Европейского союза и России запрещено применение тетраэтилсвинца в автомобильном бензине). Опасность тетраэтилсвинца связана с его летучестью и способностью проникать не только через легкие и пищеварительный тракт, но и через неповрежденные кожные покровы.

Метилртуть может образовываться в присутствии гуминовых веществ в темноте при температуре 20...70 °С и рН 6...8. Под действием света возможны химические процессы, также приводящие к метилированию ртути. При этом происходит фотостимулированное разложение нерастворимых минералов (например, HgS) с образованием элементной ртути или ее иона. Если в растворе, омывающем минерал, находятся ацетат-ионы, возможно образование ацетата ртути, который подвергается фотохимическому разложению с перегруппировкой:



Однако главная роль в метилировании иона ртути принадлежит различным микроорганизмам. Процесс в большинстве случаев идет по механизму переноса аниона  $CH_3^-$  и катализируется ферментом метилтрансферазой с метилированной формой витамина B<sub>12</sub> (существуют и другие механизмы биометилирования). Образуется монометилртуть ( $CH_3Hg^+$ ) и диметилртуть ( $CH_3HgCH_3$ ), различающиеся по свойствам (монометилртуть хорошо растворима в воде и липидах и благодаря этому легко проникает через кожные барьеры). Диметилртуть раство-

рима только в липидах и летуча. В пищевой цепи наблюдается эффект биомагнификации – увеличение концентрации токсиканта при переходе от низшего уровня пищевой цепи к высшему. Если в планктоне водной экосистемы содержание ртути составляет около 0,01 мкг/г, то в мышечных тканях хищных рыб оно достигает 0,5...1,5, а у рыбоядных птиц 3...14 мкг/г.

Употребление в пищу рыбы с высоким содержанием метилированных форм ртути стало причиной болезни Минамата, впервые зарегистрированной в 1956 году в Японии. Причиной возникновения болезни был продолжительный сброс ртуть-содержащих отходов химического завода в залив Минамата. В результате содержание метилртути в рыбе из залива составило до 36000 мкг/кг, в моллюсках из залива до 85000 мкг/кг, в воде залива до 680 мкг/л. Болезнь унесла жизни более 200 человек, пострадало несколько тысяч жителей. Спустя десятилетия у значительной части детей, рожденных женщинами, проживавших в районе Минамата, отмечали симптомы поражения нервной системы и нарушения психического развития.

Сброс ртуть-содержащих стоков – не единственный путь загрязнения водных экосистем. Высокое содержание ртути было отмечено в гидробионтах искусственных водохранилищ. При этом в воде и донных отложениях концентрация металла была на уровне фоновой. Выяснилось, что источником загрязнения стали затопляемые почвы. Исследования искусственных водохранилищ показали, что наиболее интенсивно биометилирование и биомагнификация происходят в первые годы, при этом у рыб-фитофагов максимальное содержание ртути достигается через 5, а у хищников – через 7 лет после затопления. Возвращение к нормальным концентрациям наступает не раньше, чем через 25 лет. Избежать ртутного загрязнения можно, если перед заполнением водохранилища полностью удалить из его будущего ложа растительность и верхний слой почвы. Другим способом борьбы с этой проблемой является добавление в воду извести, поскольку биодоступность ртути резко уменьшается с увеличением рН.

## **Задания для самоконтроля 5.6**

1. Укажите основные природные и техногенные источники поступления тяжелых металлов в почву, биосферу, гидросферу, атмосферу.
2. Опишите процессы трансформации соединений тяжелых металлов в почве и гидросфере. Охарактеризуйте различные вещества и комплексы, содержащие тяжелые металлы (включая металлоорганические соединения) по степени токсичности.
3. Опишите, какие вещества и процессы могут влиять на распространение и степень токсичности соединений тяжелых металлов.

## **5.7. ЦИКЛ УГЛЕРОДА**

### **5.7.1. Основные процессы цикла углерода**

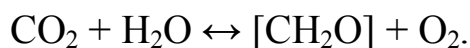
Углерод относится к числу элементов, поступающих в биосферу в результате дегазации мантии. В его цикле существенное значение имеют атмосферная и водная миграция. Потоки и резервуары цикла пересматриваются и уточняются, поэтому приводимые значения являются ориентировочными.

В земной коре количество углерода оценивается в  $128 \cdot 10^{15}$  т. Средняя концентрация карбонатного углерода на порядок превышает концентрацию органического углерода; в осадочной толще (составляющей 1/10 от массы земной коры) сосредоточено 75% массы органического и неорганического углерода. Основная масса органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) представлена рассеянным органическим веществом, а концентрированные скопления в виде залежей каменного угля, нефти и газа имеют подчиненное значение. В месторождениях нефти содержится  $0,2 \cdot 10^{12}$  т С, в месторождениях каменного угля –  $6 \cdot 10^{12}$  т С, что в сумме на три порядка меньше количества рассеянного органического вещества. Биота континентов содержит  $(560 \dots 830) \cdot 10^9$  т С, неживое органическое вещество –  $90 \cdot 10^9$  т С, гумус почв –  $(1600 \dots 2900) \cdot 10^9$  т С.

В атмосфере содержится  $750 \cdot 10^9$  т С преимущественно в виде углекислого газа. В гидросфере количество углерода оценивается в

$40450 \cdot 10^9$  т. Пресные воды континентов содержат  $450 \cdot 10^9$  т С. Биота океанов содержит  $1,4 \cdot 10^9$  т С, органический углерод океанов –  $1000 \cdot 10^9$  т С, неорганический углерод океанов –  $39000 \cdot 10^9$  т С (из них  $34000 \cdot 10^9$  т С приходится на углерод в составе растворенного  $\text{CO}_2$ ). В океане углерод распределен неравномерно: в верхних слоях (до 100 м), где активно идет фотосинтез, фитопланктон активно захватывает растворенный  $\text{CO}_2$ , и его количество составляет  $580 \cdot 10^9$  т С; нижние слои воды содержат  $33\,420 \cdot 10^9$  т С.

Глобальный цикл углерода можно разделить на два цикла низшего ранга. Первый цикл включает в себя потребление  $\text{CO}_2$  при фотосинтезе (прямая реакция) и выделение  $\text{CO}_2$  при деструкции органического вещества (обратная реакция):



Растения на суше связывают атмосферный  $\text{CO}_2$  и вовлекают его в состав  $\text{C}_{\text{орг}}$ ; первичная продукция составляет  $48 \cdot 10^{15}$  г  $\text{C}_{\text{орг}}$  в год. Морские организмы связывают  $51 \cdot 10^{15}$  г С в год (следует отметить, что скорость процесса в воде гораздо выше, поскольку биомасса наземных организмов составляет  $560 \cdot 10^{15}$  гС, а океанских  $1,8 \cdot 10^{15}$  гС).

Часть органического углерода суши на начальных стадиях разложения поступает в океан с речным стоком. В результате окисления отмерших остатков организмов суши и моря высвобождается примерно такое же количество  $\text{CO}_2$ , какое было связано при фотосинтезе. Однако этот цикл замкнут не полностью. На суше и в океане происходит захоронение части  $\text{C}_{\text{орг}}$  (в составе почвенного гумуса, донных отложений) предположительно в количестве  $0,02 \cdot 10^9$  т С в год.

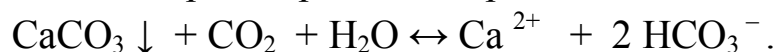
Интересно отметить, что причины замедления разложения  $\text{C}_{\text{орг}}$ , обеспечивающие выход его части из цикла, на суше и в воде различаются. На суше  $\text{C}_{\text{орг}}$  в форме гумуса (в почве) и керогена (в горных породах) не подвергается биохимическому разложению, поскольку эти вещества уже прошли многие стадии разложения микроорганизмами и в результате представляют собой трудноразлагаемые соединения. Океанский  $\text{C}_{\text{орг}}$  не разлагается по другой причине – он образован

легко биохимически окисляющимися соединениями, но его концентрация невелика, так что микроорганизмам энергетически невыгодно ориентироваться на такой доступный, но небольшой источник углерода.

Второй цикл представляет собой газообмен между атмосферой и океаном. Растворение  $\text{CO}_2$  в воде приводит к образованию гидрокарбонат-ионов:



Кроме того,  $\text{CO}_2$  может входить в состав карбонатно-гидрокарбонатной буферной системы, образованной растворимыми гидрокарбонатами и нерастворимыми карбонатами:



На состояние равновесия этих реакций влияют парциальное давление  $\text{CO}_2$  в атмосфере и температура. Этот цикл также не полностью замкнут, поскольку часть карбонатов захоранивается в донных отложениях.

В высоких широтах (то есть у полюсов)  $\text{CO}_2$  активно растворяется в холодной морской воде, и часть его вместе с массами холодной воды опускается на большие глубины. Подводные течения перемещают обогащенные  $\text{CO}_2$  воды к экватору. В низких широтах вода нагревается и отдает  $\text{CO}_2$  в атмосферу. В этот цикл вовлекается 100 Гт $\text{CO}_2$ /год, что соответствует 30 ГтС/год.

Поступление углерода на сушу с атмосферным переносом в составе аэрозолей существенного значения не имеет. Средняя концентрация  $\text{HCO}_3^-$  в атмосферных осадках над океаном составляет 0,33 мг/л. На сушу из океана в составе ионов  $\text{HCO}_3^-$  поступает ежегодно 0,003 ГтС.

Благодаря частичной незамкнутости обоих циклов атмосферный углерод должен был исчерпаться за несколько тысячелетий. Запас  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  пополняется за счет вулканических газов и дегазации земной коры по глубинным разломам. Поступление из вулканов оценивается в 0,13...0,18 ГтС/год.



Интересно отметить, что в процессе фотосинтеза происходит фракционирование изотопов углерода  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ . Фермент, осуществляющий фиксацию  $\text{CO}_2$ , быстрее поглощает  $^{12}\text{CO}_2$ , чем  $^{13}\text{CO}_2$ , так что живое вещество оказывается обогащенным по изотопу  $^{12}\text{C}$ . Соотношение  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  в разных природных объектах варьирует от 88 до 94, и примерные значения таковы: живое вещество – 90,5, углекислый газ атмосферы и гидросферы – 89,5, карбонатные отложения – 88,6. Изучение изотопного состава углерода в осадочных породах, содержащих карбонатный и органический углерод, показало, что на протяжении по крайней мере 3,7 млрд. лет биогенная фиксация  $\text{CO}_2$  происходила однотипно, а атмосферный  $\text{CO}_2$  распределялся между процессами карбонатообразования и фотосинтеза, причем более 80% углерода, поступавшего в процессе дегазации мантии, связывалось в биогенные карбонаты.

### **5.7.2. Глобальное потепление климата и парниковые газы**

Во второй половине 20 века средняя температура в Северном полушарии была наибольшей за последние 1300 лет. По сравнению с 1860 годом средняя приземная температура увеличилась на  $0,6\text{ }^\circ\text{C}$ , что с очевидностью свидетельствует о глобальном потеплении климата. Из-за этого происходят изменения в планетарном масштабе – уменьшается площадь снегового покрова, ледников и вечной мерзлоты, увеличивается уровень моря, многие экосистемы Земли находятся в новых условиях из-за повышения температуры, причем эти изменения происходят в течение короткого промежутка времени. Если средняя температура будет продолжать расти с той же скоростью, ожидаются серьезные негативные последствия для биосферы Земли.

Факторы, влияющие на климат планеты, можно разделить на космические и земные. К космическим факторам относится изменение светимости Солнца, параметров земной орбиты, влияния других небесных тел (изменения в системе Земля-Луна). К земным факторам относятся: геологические факторы (генерирование тепла в коре и мантии Земли, сдвиг магнитных полюсов); факторы, влияющие на ра-

диационный баланс планеты (альbedo верхних слоев атмосферы, облачного покрова, поверхности земли и океана; прозрачность атмосферы; излучение атмосферы); циркуляционные факторы климата (воздушные и океанические течения, и теплообмен между океаном, сушей и атмосферой в результате неравномерного нагрева суши и океана).

В связи с влиянием углекислого газа на радиационный баланс Земли рассмотрим роль отдельных веществ в этом процессе.

Средняя температура у поверхности Земли определяется равновесием между потоком поступающей солнечной энергии и потоками энергии, испускаемой и отражаемой поверхностью Земли и атмосферой (см. подраздел 4.3). Максимум излучения Солнца находится в области видимого света, максимум излучения поверхности Земли – в инфракрасной области спектра (см. рис. 5.6).

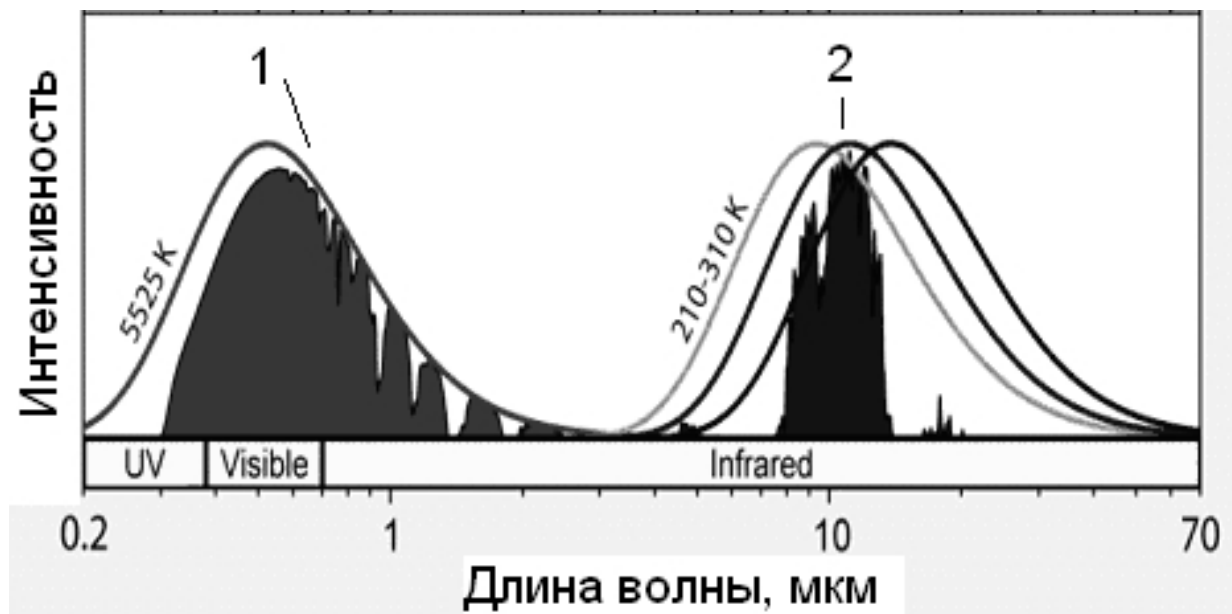


Рис. 5.6. Интенсивность излучения Солнца и Земли. Сплошные линии являются аппроксимациями излучения абсолютно черного тела, соответствующего Солнцу (5525 К) и Земле (210 – 310 К). Заливкой показано излучение с учетом его потерь в атмосфере Земли: 1 – излучение Солнца, 2 – излучение Земли

В результате прохождения через атмосферу происходит снижение интенсивности солнечного излучения и излучения Земли. Причины этого заключаются в поглощении излучения атмосферными газа-

ми и рассеянии излучения облаками и пылевыми частицами (см. рис. 5.6, 5.7). Излучение не ослабевает только в определенных диапазонах длин волн, где атмосферные газы не поглощают – окна прозрачности. Некоторые атмосферные газы активно поглощают излучение в инфракрасном диапазоне и почти не поглощают в диапазоне солнечного излучения, то есть они не мешают поверхности планеты нагреваться, но мешают ей остывать. Это – парниковые газы (см. табл.5.9).

Таблица 5.9

Некоторые характеристики парниковых газов

газ	Современная концентрация, млн <sup>-1</sup>	n	Увеличение температуры (К) при увеличении концентрации в n раз
CO <sub>2</sub>	350	1,25	0,5...0,8
CH <sub>4</sub>	1,71	2	0,2...0,3
N <sub>2</sub> O	0,28	2	0,4...0,7
CFCl <sub>3</sub>	2·10 <sup>-4</sup>	суммарно 20	0,4...0,5
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3·10 <sup>-4</sup>		
CCl <sub>4</sub>	1·10 <sup>-4</sup>	2	0,01...0,02
H <sub>2</sub> O	3·10 <sup>3</sup>	2	0,6

Парниковым эффектом называют повышение температуры нижних слоёв атмосферы планеты по сравнению с температурой теплового излучения планеты, наблюдаемого из космоса. Следует отметить, что процессы, приводящие к глобальному парниковому эффекту, не имеют физической аналогии с процессами сохранения тепла в теплице. Стеклопанель препятствует конвекции, не давая нагретым массам воздуха покинуть теплицу. Парниковые газы в атмосфере не препятствуют конвекции и не удерживают тепло внутри атмосферы, так как чем больше энергии попадает в атмосферу, тем сильнее она излучает (в направлении поверхности Земли и космоса).

Спектры парниковых газов имеют несколько полос поглощения электромагнитных волн (см. рис. 5.7) с разными молярными коэффициентами поглощения и разной степенью насыщения, поэтому при повышении концентрации газов изменение потоков излучения будет

иметь сложный характер. Необходимо также принимать во внимание устойчивость газа в атмосфере и его распределение по высоте.

Водяной пар отвечает более чем за 60 % парникового эффекта. Окно прозрачности  $H_2O$  (г) находится при 3,5...4,5 мкм и 7,6...17 мкм, через него проходит менее 7% излучения Земли.

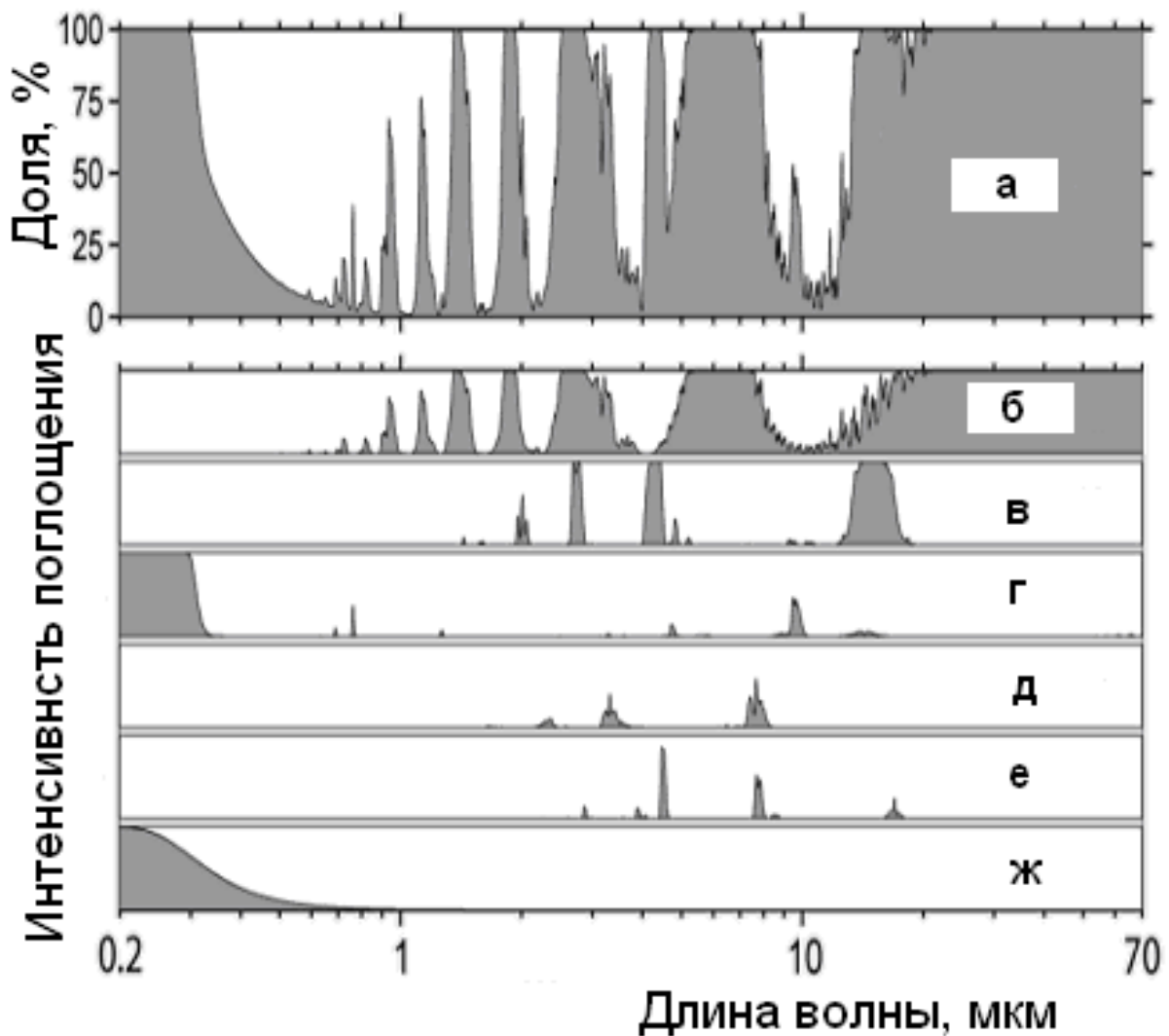


Рис. 5.7 Сравнение снижения интенсивности излучения Земли в атмосфере в диапазоне длин волн 0,2...70 мкм под действием различных факторов. Обозначения: а – поглощение всех газов и рассеяние суммарно, б – поглощение водяного пара, в – поглощение углекислого газа, г – поглощение кислорода и озона, д – поглощение метана, е – поглощение оксида азота (I), ж – релеевское рассеяние

Водяной пар распределен в атмосфере неравномерно, в основном ниже 10 км. Прямое антропогенное воздействие на концентрацию этого парникового газа незначительно. В то же время, при увеличении температуры поверхности Земли повышается интенсивность испарения воды и общая концентрация  $H_2O$  (г) в атмосфере, что, в свою очередь, усиливает парниковый эффект (положительная обратная связь). С другой стороны, при этом увеличится масса облаков, которые отражают поступающее солнечное излучение и благодаря этому уменьшают разогрев атмосферы.

Углекислый газ  $CO_2$  равномерно распределен на уровне 1...70 км. Его полосы поглощения находятся в окне прозрачности паров воды при 13,7...16,7 мкм. Источниками углекислого газа в атмосфере Земли являются вулканические выбросы, жизнедеятельность организмов, деятельность человека, главным образом сжигание ископаемого топлива и биомассы, некоторые промышленные процессы, например производство цемента. В течение 20 века концентрация углекислого газа в атмосфере увеличилась с 0,00285% до 0,00345%, в 2005 она составила 0,00379%. Предполагается, что современная концентрация  $CO_2$  отвечает за 50% эффекта глобального потепления.

Метан является в 20 раз более сильным парниковым газом, чем  $CO_2$  благодаря более высокому молярному коэффициенту поглощения. Метан присутствует во всей толще тропосферы и стратосферы. Наибольшие концентрации отмечены в нижних слоях атмосферы над континентами (1,7...5 ppm над Северным полушарием, максимальные значения – над территориями, в недрах которых есть залежи каменного угля, нефти, природного газа). Предполагается, что современная концентрация метана отвечает за 20% эффекта глобального потепления. Основными антропогенными источниками метана являются процессы метанового брожения (скот, рисовые поля, свалки бытовых отходов), горение биомассы, утечки при разработке месторождений каменного угля и природного газа. В связи с потеплением вызывает озабоченность состояние природных запасов гидратов метана в толще

океанского дна и на континентах в зонах вечной мерзлоты. В 1 м<sup>3</sup> газовых гидратов может содержаться до 170 м<sup>3</sup> метана, стабильность этих снегоподобных образований определяется температурой и давлением. В случае высвобождения из них большого количества метана парниковый эффект может необратимо усиливаться, стимулируя потепление по механизму положительной обратной связи.

Около 25% эффекта глобального потепления приходится на остальные атмосферные микрогазы (помимо метана и диоксида углерода), в том числе и на закись азота N<sub>2</sub>O. Она образуется в результате процессов нитрификации и денитрификации в основном в агроценозах, получающих азотистые минеральные удобрения. Кроме парниковых газов интерес представляют газы непрямого действия: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO и неметановые летучие углеводороды.

Рамочная конвенция ООН по изменению климата (РКИК) была принята на Саммите земли в Рио-де-Жанейро в 1992 г. В ней изложены основные принципы действий стран в связи с глобальными изменениями климата. В дополнение к ней был принят Киотский протокол (1997), в котором были прописаны конкретные предписания о снижении антропогенных эмиссий в результате промышленного производства, сельского хозяйства, землепользования, лесопользования для шести наименований парниковых газов – CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, перфторуглеродов, фторуглеводородов, гексафторида серы (SF<sub>6</sub>). Предполагается добиться сокращения в среднем по планете на 5,2% по сравнению с уровнем выбросов 1990 г. (для России – вернуться к уровню выбросов 1990 г., для других стран – сократить эмиссии по сравнению с 1990 г. на 5...8%). Помимо сокращения выбросов, странам-участницам Киотского протокола нужно проводить инвентаризацию источников парниковых газов (в том числе тех, которые не подпадают под регулирование Монреальским протоколом о защите озонового слоя), и регулярно предоставлять данные по количествам парниковых газов в составе выбросов и связанных поглотителями, в том числе в биомассе

леса, торфе и других. Таким образом, во внимание принимается чистая эмиссия парниковых газов.

Вступление России в протокол имеет скорее моральное, чем экологическое, основание. Инвентаризация этапов цикла углерода в России<sup>6</sup> показала, что в биотический круговорот углерода вовлечено 4 Гт С/год, и это значение в 10 раз превышает промышленную эмиссию CO<sub>2</sub> в России. На территории России происходит улавливание CO<sub>2</sub> и накопление C<sub>орг</sub> в количестве 0,8...1,1 Гт С/год. Это происходит благодаря замедлению деструкции C<sub>орг</sub> при низких температурах и в анаэробных условиях. Основным источником поступления CO<sub>2</sub> в атмосферу является дыхание микроорганизмов, превосходящее антропогенную эмиссию в 6...8 раз. В таком случае закономерно усомниться в том, что большое значение имеет снижение антропогенного CO<sub>2</sub> на 5 %, если его природная эмиссия на порядок больше, а точность подведения углеродного баланса составляет 15...20%.

Ряд исследователей считает мероприятия в рамках Киотского протокола неэффективными и рассматривает меры, которые могут привести к разовому значительному снижению температуры не путем сокращения поглощаемого атмосферой излучения, а путем уменьшения количества излучения, поступающего на поверхность Земли. Следует отметить, что существуют как природные, так и антропогенные факторы, оказывающие воздействие на эту составляющую радиационного баланса планеты.

За последние 50 лет дневная освещенность Земли в разных участках снизилась на 10...30% из-за уменьшения прозрачности атмосферы. Это вызвано загрязнением воздуха частицами сажи техногенного происхождения (выбросы промышленности, транспорта). В целом это приводит к увеличению альбедо (отражающей способности) атмосферы и облаков, в результате чего поток излучения, поступаю-

---

<sup>6</sup> Пулы и потоки углерода в наземных экосистемах России / В. Н. Кудряев, Г. А. Заварзин, С. А. Благодатский и др.; [отв. ред. Г. А. Заварзин], М.: Наука, 2007. – 315 с

щего к поверхности Земли, уменьшается, и наступает похолодание. Увеличение непрозрачности атмосферы в 4 раза приведет к снижению среднегодовой температуры на 3,5 °С, что равнозначно наступлению ледникового периода. Примеры кратковременного похолодания были зафиксированы в результате выбросов вулканического пепла вулканом Тамбора (Индонезия) в 1815 году. Температура летом в Западной Европе и на юго-востоке США снизилась на 1...2,5 °С (это год получил название «год без Солнца»).

Исследователи предлагают способ регулирования состояния климата путем введения в нижнюю стратосферу (12...20 км) мелкодисперсных аэрозольных веществ. Согласно расчетам, выполненным с учетом данных об уменьшении проникновения солнечного излучения после вулканических извержений, для снижения температуры тропосферы на 1...2 °С требуется забросить в стратосферу около 600 тыс. т аэрозоля. Для получения такого количества аэрозолей (например, мелких капель серной кислоты) необходимо сжечь в стратосфере около 200 тыс. т серы, а в предположении их нахождения в стратосфере около 2-х лет – 100 тыс. т в год. Это можно сделать путем либо специального заброса серы и ее сжигания в стратосфере, либо используя в высотных самолетах высокосернистое топливо. Такой метод может обеспечить снижение температуры тропосферы на несколько градусов достаточно быстро (за 3...4 года), в отличие от мер Киотского протокола, для решения которого потребуются десятки и даже сотни лет.

#### **5.7.4. Токсичные соединения углерода**

##### *Углеводороды и нефтепродукты*

Углеводороды являются важнейшими компонентами нефти и природного газа. Они образуются в результате бактериального разложения органических веществ и керогена, отлагающихся вместе с осадочными породами. Сырая нефть представляет собой смесь органических соединений, состоящую из углеводородов (88%), метановых,



нафтеновых и ароматических веществ, а также сернистых, азотистых, серных органических соединений и минеральных примесей. Резкий запах и едкость нефти придают именно серные и кислородные примеси. Существуют различные технологии переработки нефти для производства различных видов бензина, реактивного топлива, керосина, смазочных масел, битума и др.

Газодобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность являются источником поступления в атмосферу  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ , углеводородов (загрязнение воздуха углеводородами до  $20 \text{ мг/м}^3$  на расстоянии 3 км от скважины).

Нефть, ее пары, сопутствующие газы и продукты переработки оказывают вредное воздействие на организм человека. Они оказывают токсическое действие на дыхательную систему, вызывая хронические пневмонии, повышая риск развития раком легкого. Пары нефтей, содержащих мало ароматических углеводородов, оказывают наркотическое действие и могут вызвать судорожный эффект (высокие концентрации паров могут привести к летальному исходу). Ароматические углеводороды оказывают токсическое действие на кроветворную систему. В результате непосредственного контакта со смазочными материалами и топливом развиваются поражения кожи, слизистых оболочек.

К особо токсичным примесям нефтепродуктов принадлежат бензол, тетраэтилсвинец (присадка в авиационном топливе, см. подраздел 5.6.4), полициклические ароматические углеводороды.

#### *Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)*

В 1775 г. доктор Percival Pott описал рак мошонки у ряда пациентов, которые работали трубочистами и имели постоянный контакт с сажей. Это позволило доктору предположить химическую причину развития опухолей. Спустя 100 лет высокая частота рака кожи была выявлена у рабочих, длительно контактировавших с каменноугольной смолой. Позже было установлено, что канцерогенными компонентами

сажи и смолы являлись полициклические ароматические углеводороды.

Полициклические ароматические углеводороды (полиядерные ароматические углеводороды, полиароматические углеводороды, ПАУ) – это большая группа соединений, имеющих два и более бензольных кольца. Многие представители этой группы являются экотоксикантами. Помимо острого токсического действия опасно и длительное незаметное воздействие на организм малых доз канцерогенных и мутагенных ПАУ. Предполагают, что мутагенный эффект обусловлен наличием углубления в структуре молекулы – так называемой «вау-области» (см. рис. 5.8).

В связи с высокой стоимостью и трудоемкостью анализа концентрации для всех ПАУ в окружающей среде обычно не определяют. В качестве индикатора выбран наиболее канцерогенный представитель этой группы – бенз(а)пирен. Однако для более полной картины необходимо определять концентрацию хотя бы 16 приоритетных веществ (формулы которых приведены на рис. 5.10), формирующих фоновое содержание ПАУ в атмосферном воздухе. Согласно рекомендациям ВОЗ в питьевой воде суммарная концентрация не должна превышать 0,2 мкг/л для шести приоритетных ПАУ – это сильно канцерогенные бенз(б)флуорантен и бенз(а)пирен, слабо канцерогенные бенз(г,и)перилен и индено-(1,2,3-сд)пирен, неканцерогенные, но токсичные флуорантен и бенз(к)флуорантен.

ПАУ формируются в результате неполного сгорания органического сырья, причем чем ниже температура горения, тем больше образуется ПАУ. Техногенные ПАУ образуются на предприятиях, использующих горючие ископаемые и продукты их термической переработки: металлургических заводах (производящих никель, алюминий, сталь, чугун и др.), ТЭС, нефтеперерабатывающих и коксохимических заводах (и содержатся в асфальте, мазуте, смазочных маслах), и др. Вместе с другими продуктами сгорания ПАУ поступают в воздух. После охлаждения горячих газов ПАУ конденсируются

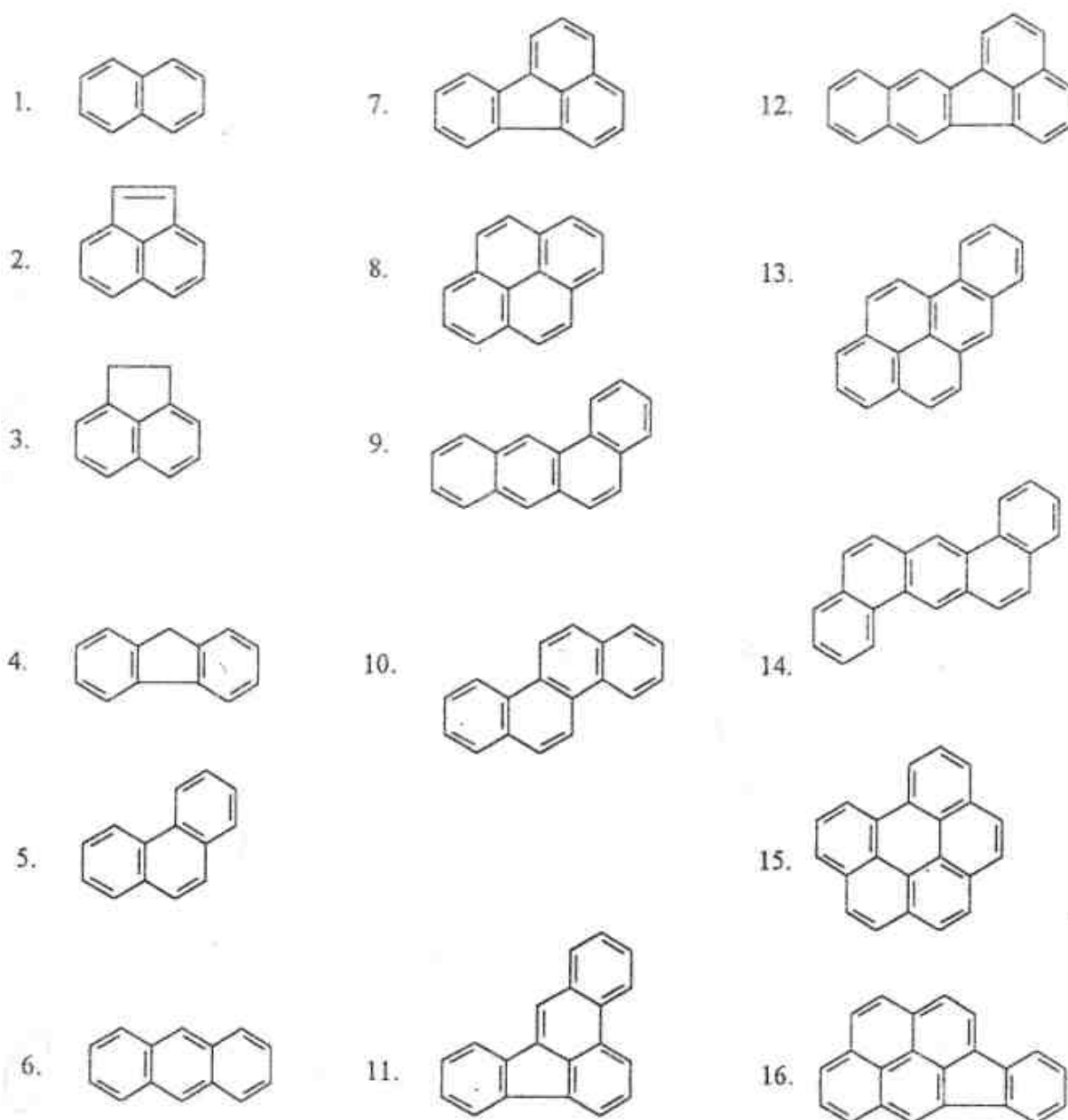


Рис. 5.8. Структурные формулы приоритетных полициклических ароматических углеводородов: 1 – нафталин; 2 – аценафтилен; 3 – аценафтен; 4 – флуорен; 5 – фенантрен; 6 – антрацен; 7 – флуорантен; 8 – пирен; 9 – бенз(а)антрацен; 10 – хризен; 11 – бенз(б)флуорантен; 12 – бенз(к)флуорантен; 13 – бенз(а)пирен; 14 – дибенз(а,н)антрацен; 15 – бенз(г,н,и)перилен; 16 – индено(1,2,3-сд)пирен

(температура плавления варьирует от 276°C у бенз(g,h,i)перилена до 80 °C у нафталина), оседая на предметы и почву вблизи источника выбросов. Однако значительная доля ПАУ может адсорбироваться на частичках сажи и переноситься с ними на большие расстояния.

В городах основным источником ПАУ является автотранспорт, использующий в качестве топлива продукты нефтепереработки. В выхлопных газах наибольшее содержание бенз(а)пирена обнаружено при работе на холостом ходу и на малых оборотах; содержание бенз(а)пирена коррелирует с содержанием СО с коэффициентом 0,65.

Глобальная эмиссия бенз(а)пирена в 1980-х годах составляла 5000 тонн в год, причем 61% приходилось на сжигание угля, 20% – на производство кокса, 4% – на сжигание древесины, 8% – на лесные пожары, 1% – на выбросы транспорта, 0,09% и 0,06% – на сжигание нефти и газа, соответственно. В последнее время наблюдается тенденция уменьшения поступления ПАУ в окружающую среду благодаря совершенствованию технологий сжигания топлива и очистки газов. Содержание бенз(а)пирена в воздухе сельской местности составляет 0...1 нг/м<sup>3</sup>, городском воздухе 0,2...20 нг/м<sup>3</sup>, в воздухе комнаты, наполненной табачным дымом – 100 нг/м<sup>3</sup>.

### ***Задания для самоконтроля 5.7***

1. Составьте схему, отображающую потоки и резервуары глобального цикла углерода.
2. Охарактеризуйте соединения углерода, оказывающие негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека.
3. На основании открытых источников информации составьте реферат о влиянии разливов нефти на морские экосистемы.
4. На основании информации, находящейся в открытом доступе (отчеты МГЭИК за последние годы) составьте реферат о предполагаемых причинах глобального потепления климата и его проявлениях, наблюдаемых в настоящее время.

## 5.8. ЦИКЛЫ НАТРИЯ И ХЛОРА

Глобальные циклы натрия и хлора имеют общие черты. Эти элементы образуют хорошо растворимые ионные формы, поэтому главным миграционным потоком для них является водный сток с суши. Основные характеристики циклов натрия и хлора приведены в табл. 5.10. Важное физиологическое значение имеет главное химическое соединение этих элементов – хлорид натрия, что сказывается на биологической части циклов этих элементов.

Следует отметить, что в биосфере распределение масс хлора и натрия принципиально различается. Количество натрия, сосредоточенное в осадочных породах и океане ( $40,7 \cdot 10^{15}$  т), составляет около 20 % от массы элемента, содержащейся в исходном гранитном слое земной коры, откуда натрий постепенно извлекался и включался в процессы глобального массообмена.

Таблица 5.10

Миграция масс ионов натрия и хлора в биосфере

Процессы	Поток, $10^9$ т/год	
	Натрий	Хлор
Биологический круговорот:		
на суше	0,20	0,30
в океане	2,80	4,40
Массообмен между океаном и атмосферой:		
океан — атмосфера	1,30	2,40
атмосфера — океан	1,20	2,20
Водный сток с суши в океан:		
растворенные ионы	0,19	0,26
взвесь	0,19	—
Атмосферный перенос с океана на сушу	0,10	0,20

Распределение масс хлора имеет иную картину. В осадочных породах и Мировом океане хлора содержится почти в 20 раз больше, чем в гранитном слое. Если бы весь гранитный слой был разрушен, то

освободившаяся в результате масса хлора было бы меньше массы этого элемента, находящейся в настоящее время в океане. Очевидно, что источники поступления рассматриваемых элементов в глобальные циклы на протяжении геологической истории Земли были разные. Натрий в основном поступал из верхнего слоя коры континентов, а хлор – благодаря процессам дегазации мантии и выносу вулканических газов.

### 5.8.1. Цикл натрия

Концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в гранитном слое коры составляет 2,71 %, в осадочной оболочке – 1,5%. Масса натрия в гранитном слое составляет  $165,5 \cdot 10^{15}$  т, в осадочной оболочке —  $26,7 \cdot 10^{15}$  т, соответственно.

В океанских водах содержится  $14,7 \cdot 10^{15}$  т Na, также значительное его количество содержится в сорбированном виде в осадках морей. В живых организмах содержание натрия (в % от массы сухого вещества) составляет 0,12% для живого вещества суши, 3,3 % для живого вещества океана; общая масса натрия оценивается в  $3 \cdot 10^9$  т для биомассы суши и на два порядка меньше – для биомассы океана.

Главный миграционный поток натрия связан с водным стоком с суши. Ежегодно с ним выносятся  $0,185 \cdot 10^9$  т ионов этого элемента. Натрий также выносятся со взвешенными веществами, главным образом в сорбированном состоянии; при средней концентрации во взвешенных  $4,6 \text{ мгNa/л}$  вынос элемента оценивается в  $0,19 \cdot 10^9$  т/год.

В массообмен между поверхностью океана и тропосферой вовлекается около  $1,3 \cdot 10^9$  т/год водорастворимых форм натрия, между поверхностью суши и тропосферой – примерно  $0,14 \cdot 10^9$  т/год. С воздушными массами морского происхождения на сушу переносится более  $0,1 \cdot 10^9$  т/год растворимых форм натрия. В то же время с поверхности суши в океан выносятся с ветровой пылью примерно  $0,01 \cdot 10^9$  т/год натрия в сорбированном состоянии.

В живых организмах ионы натрия выполняют важные функции: участвуют в поддержании осмотического давления в клетках и жидкостях организма, в поддержании pH внутренней среды организма,

обеспечивают транспорт веществ через мембраны клеток, участвуют в формировании нервного импульса и др. Живое вещество Земли на протяжении года пропускает через себя около  $4,6 \cdot 10^9$  т натрия, причем на суше в биологический круговорот вовлекается  $0,2 \cdot 10^9$  т, а в океане почти в 20 раз больше. Из растительных остатков соли натрия легко выщелачиваются, вследствие чего концентрация натрия в неживом органическом веществе и гумусе педосферы невелика — около 0,01 %, а масса близка к  $(0,2 \dots 0,3) \cdot 10^9$  т.

### 5.8.2. Засоление почв

В некоторых случаях, часто в засушливой местности, в почве происходит повышение концентрации солей натрия и других электролитов – *засоление почв*. В этом процессе могут участвовать катионы натрия, кальция, магния, анионы хлоридов, сульфатов, нитратов, карбонатов и гидрокарбонатов. Повышенная концентрация солей в почвенном растворе негативно сказывается на растениях, так как при этом влага становится менее доступной (явление физиологической засухи), то есть даже при влажной почве вода не может поступать в корни; соли также оказывают токсическое действие на клетки растений. Наиболее опасно содовое засоление, в результате которого повышается рН среды. При наличии соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в количестве более 0,6% почва становится полностью бесплодной, а содержание около 0,1% действует на растения угнетающе. На засоленных почвах могут расти только немногие виды растений – галофиты, устойчивые к таким условиям.

Засоленными называются почвы, содержащие в профиле легкорастворимые минеральные соли в количестве, токсичном для растений-негалофитов. Нижний предел содержания легкорастворимых солей составляет 0,1...0,25% (в водной вытяжке), в зависимости от их химического состава.

Процесс засоления связан с особенностями климата, геологическими и гидрогеологическими условиями территорий. Засоленные почвы распространены в пустынной, полупустынной, степной и лесо-

степной зонах. Территории, подверженные наибольшему засолению, приурочены к морским, дельтово-морским, дельтовым равнинам и равнинам приледниковых областей. Особенно широко распространены засоленные почвы в районах неглубокого залегания соленосных пород, отложенных в Прикаспийской низменности, Присивашье и др.

Первичное засоление происходит в результате капиллярного поднятия к поверхностным слоям почвы растворов солей из грунтовых минерализованных вод и соленосных отложений. По мере подъема вода испаряется, а содержащаяся в растворе соль откладывается на стенках почвенных капилляров (соль задерживается на *испарительном геохимическом барьере*, см. раздел 3).

Капиллярное поднятие воды происходит в результате явления контактного смачивания, обусловленного взаимодействием молекул жидкости и твердого тела. Явление смачивания имеет место, когда молекулы жидкости сильнее взаимодействуют с молекулами поверхности твердого тела (стенок капилляра), чем друг с другом. Высота подъема жидкости по капилляру  $h$  при полном смачивании описывается формулой

$$h = \frac{2\sigma}{rg\rho^{\beta}},$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе жидкость–газ (между поверхностью жидкости в капилляре и находящимся над ней воздухом),  $r$  – радиус капилляра,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\rho^{\beta}$  – плотность жидкости. Расчет по этому уравнению показывает, что в капилляре радиусом несколько микрометров вода поднимается на десятки метров.

Вторичное засоление развивается в результате земледелия на орошаемой территории. Основными причинами вторичного засоления почв являются бездренажное орошение, потери воды на фильтрацию в каналах и на полях, применение для орошения минерализованной воды. Развитие вторичного засоления может происходить следующим образом. Изначально минерализованные грунтовые воды находятся



глубоко и не достигают поверхности земли. Воды, теряемые в оросительной системе, просачиваются (фильтруются) вниз и пополняют запасы грунтовых вод. Это дополнительное поступление воды не компенсируется естественным оттоком из-за недостаточной естественной дренированности территории. В результате уровень минерализованных грунтовых вод постепенно повышается, и когда происходит капиллярное поднятие минерализованных вод к поверхности, возникает вторичное засоление.

Осушение земель также может привести к подобному явлению. После прекращения затопления почва перестает промываться водой и теряет основное количество влаги уже не в результате ее фильтрации в грунтовые воды, а в результате испарения. В условиях минерализованных грунтовых вод это приводит к вторичному засолению.

Легкорастворимые соли удаляют из засоленных почв путем обильного промывания водой (2500...20000 м<sup>3</sup>/га). В щелочных почвах неблагоприятные вещества сначала нейтрализуют (гипсом, отработанной серной кислотой, сульфатами железа и др.), а затем образующиеся легкорастворимые соли также отмывают водой. Этот метод мелиорации засоленных почв широко распространен, но успех приема зависит от возможности удаления промывных вод. Важны и профилактические меры предупреждения вторичного засоления – дозированная подача воды (дождевальные установки), гидроизоляция каналов, сооружение дренажных систем.

### **5.8.3. Цикл хлора**

Содержание хлора в гранитном слое земной коры составляет 0,021 %, масса —  $1,7 \cdot 10^{15}$  т. В осадочной оболочке концентрация хлора на порядок выше — 0,27%, а масса составляет  $6,5 \cdot 10^{15}$  т. Подобно натрию, среди форм нахождения хлора в биосфере доминируют хорошо растворимые ионы  $Cl^-$ , наличие которых определяет основные черты глобального цикла элемента.

Многие миллионы лет значительные массы хлора (так же как и натрия) мигрируют с поверхности суши в океан. Годовое поступление

хлора в океан оценивается в  $0,26 \cdot 10^9$  т, общее содержание в океане составляет  $26,5 \cdot 10^{15}$  т. Еще одна особенность цикла хлора состоит в активной миграции в атмосфере в составе аэрозолей и возврате значительной массы элемента на сушу. За год из океана в атмосферу поступает  $2,4 \cdot 10^9$  т хлора (с учетом сухих осадений), а возвращается с осадками в форме сухих осадений  $2,2 \cdot 10^9$  т; таким образом,  $0,2 \cdot 10^9$  тCl/год остается на суше. Из приведенных данных следует, что значительная масса Cl циркулирует в системе суша ↔ океан ↔ суша.

Хлор имеет важное физиологическое значение и содержится в живых организмах в виде соляной кислоты и ее солей (наиболее распространен хлорид натрия NaCl). Известны хлорорганические соединения природного и техногенного происхождения (о них будет сказано ниже). Средняя концентрация хлора в массе живого вещества суши составляет 0,2 % от сухой массы, в фитомассе океана значительно выше – около 1 % от сухой массы. Можно полагать, что в живом веществе суши находится  $5 \cdot 10^9$  т, в биомассе фотосинтетиков океана –  $0,17 \cdot 10^9$  т хлора. Концентрация рассматриваемого элемента в органических остатках и гумусе равна примерно 0,01%, что соответствует общей массе в почве около  $0,5 \cdot 10^9$  т. В биологический круговорот на суше захватывается около  $0,34 \cdot 10^9$  т/год хлора в ионной форме, в Мировом океане – на порядок больше, примерно  $4,4 \cdot 10^9$  т /год.

#### **5.8.4. Галогенорганические соединения**

Галогенсодержащие органические соединения (ГОС) широко распространены на Земле. Многие из них имеют техногенное происхождение и обнаруживаются практически повсеместно в почве, воде, воздухе, в том числе и в местах, где никогда не было хозяйственной деятельности человека. Техногенные ГОС представлены в основном хлорорганическими соединениями (ХОС). Многие техногенные ГОС обладают токсичными, канцерогенными, мутагенными свойствами, имеют большое время существования в биосфере, постепенно накапливаются в организме в течение жизни, становясь причиной медленно развивающегося заболевания или хронического отравления. Низкая

скорость выведения таких веществ из организма связана с их малой растворимостью в воде и высокой растворимостью в липидах, так что в жировых тканях их содержание в несколько раз превосходит общее содержание в организме.

Накопление вещества описывается при помощи следующих терминов. *Биоаккумуляция* – накопление вещества в организме при поступлении его из окружающей среды в любых формах; коэффициент (фактор) биоаккумуляции – это отношение концентрации вещества в организме к его концентрации в окружающей среде. *Биоконцентрирование* – это накопление вещества в организме в результате поступления его из воды и воздуха, без учета поступления с пищей. *Экологическая магнификация* – увеличение концентрации вещества в пищевой цепи.

ГОС являются сырьем и продуктами производства различных материалов – растворителей, лаков, пластмасс, смазочных материалов, жидких диэлектриков, хладагентов и др. Годовое производство некоторых ГОС измеряется миллионами и миллиардами килограммов.

К техногенным ГОС относятся такие известные экотоксиканты как пестициды и побочные продукты их синтеза – полихлорированные бифенилы (ПХБ), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД). ГОС также образуются в качестве побочных продуктов обеззараживания воды и отбеливания целлюлозы (хлорсодержащими реагентами), а также сжигания твердых бытовых отходов (пластмасс и др.).

Следует отметить, что хотя опасные ГОС имеют преимущественно техногенное происхождение, в реках, озерах, подземных водах регистрируется небольшое количество ГОС природного происхождения.

### *Природные ГОС*

Абиогенное образование природных ГОС происходит в результате извержений вулканов (на суше и под водой), карстовых явлений,

некоторых метеорологических процессов (молния), пожаров. Источником природных ГОС могут также служить водные и наземные живые организмы – наземные растения (в том числе клубни картофеля), морские водоросли (в том числе ламинария), бактерии, грибы, насекомые, гидробионты и даже млекопитающие.

Спектр ГОС природного происхождения весьма широк. В вулканических газах и морской воде обнаружены галогенированные (хлор-, бром-, йод- и фторзамещенные) метан, этан, этен, пропан, бутен, пентан, гексан абиотического происхождения.

Морские организмы, прежде всего цианобактерии, водоросли, беспозвоночные животные, продуцируют преимущественно бром-, реже хлорсодержащие и значительно реже – йодсодержащие продукты обмена (фторсодержащие продукты обмена в морских организмах не найдены). Обнаружено, что различные виды водорослей могут продуцировать галогенпроизводные углеводов, кетонов и спиртов, содержащих до 12 атомов углерода с замещением до 5 атомов Н на атомы галогенов. Многие морские водоросли могут продуцировать и накапливать большое количество ГОС (до 4 мкг/г сухой массы). Например, в ламинарии содержание метилйода  $\text{CH}_3\text{I}$  в 1000 раз выше, чем в морской воде. Несколько видов паразитических грибов, вызывающих гниение древесины, продуцируют хлорметан  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

Микроорганизмы (цианобактерии, грибы), водоросли, растения, беспозвоночные животные (губки, черви, кораллы, моллюски), птицы, млекопитающие также могут продуцировать галогенпроизводные сложных фенолов – производные дифенилметанов, дифениловых эфиров, антрахиноны, гризеофульвины и другие соединения. Некоторые из этих веществ токсичны для микроорганизмов или животных, то есть помогают организмам, их вырабатывающим, в межвидовой борьбе за существование. Для некоторых биогенных ГОС показано наличие полезных свойств – противораковой активности, способности действовать на ВИЧ.

Общее содержание ГОС оценивают с помощью различных инте-

гральных показателей, среди которых – «адсорбируемые галогенорганические вещества» (absorbable organic halogens – АОХ, где Х – обозначает общее содержание F, Cl, Br, I). При определении АОХ измеряют количество атомов галогенов в составе органических соединений, адсорбируемых из воды на высокочистом активированном угле (содержащем не более 10% примесей Cl). В их числе регистрируются не только нелетучие вещества, но и частично летучие ГОС (например, хлороформ определяется примерно на 30%). Итоговое количество атомов пересчитывается в массовое умножением на атомную массу хлора и выражается в мкгCl/л. По данным исследования воды из нескольких десятков колодцев Дании, фоновое содержание АОХ в воде составило 1...15 мкгCl/л, а повышенные значения АОХ (до 80 мкгCl/л) были обнаружены в 10 % проб, причем уровень АОХ коррелировал с содержанием органического углерода в воде. ГОС из разных колодцев отличались по составу галогенов – при преобладании хлора во многих местах значительным было количество йода и брома, что позволило предполагать их природное происхождение.

Из спинномозговой жидкости человека было выделено физиологически активное вещество (2-октил  $\gamma$ -бromoацетоацетат), влияющее на сон.

#### *ГОС в питьевой воде*

При обеззараживании питьевой воды активным хлором происходит его взаимодействие с органическими примесями воды (в природной воде это гуминовые соединения). В результате образуются побочные продукты дезинфекции – различные ГОС, мутагенное действие которых подтверждается биотестированием проб воды. Среди низкомолекулярных ГОС преобладают тригалометаны (летучие ГОС, в основном представлены хлороформом  $\text{CHCl}_3$ ), галоуксусные кислоты (нелетучие ГОС), галоацетонитрилы, галокетоны, хлоропикрин, хлоралгидрат, хлорфенолы и др. Более высокомолекулярные ГОС менее токсичны. По некоторым данным, низкомолекулярные продукты хлорирования (с молекулярной массой до 500 а.е.м.) отвечают за

36...59% мутагенной активности питьевой воды, в то время как основная доля приходится на более крупные хлорзамещенные соединения. ГОС, образующиеся в результате хлорирования воды, находятся преимущественно в растворенном виде, а не в фазе взвешенных примесей.

Следует отметить, что способность к образованию наиболее токсичных ГОС связана со свойствами гуминовых веществ: тригалометаны образуются преимущественно из фракций гуминовых веществ с низкой и средней молекулярной массой. Этот вывод подтвержден и при сравнении двух технологий обработки природной воды – коагуляционной и ионообменной, приводящих к одинаковому содержанию органического углерода в очищенной воде. Потенциал образования тригалометанов для воды, очищенной по второй технологии, был ниже, так как ионный обмен в равной степени удаляет низко- и высокомолекулярные гуминовые вещества (с молекулярной массой 1000...10000 а.е.м), в то время как коагуляция – только высокомолекулярные гуминовые вещества (с молекулярной массой более 5000 а.е.м.).

К сожалению, современные аналитические методы не позволяют идентифицировать все ГОС, образующиеся в результате хлорирования. Выявляется только небольшая доля веществ, которым принадлежит не более 3% всех атомов галогенов, определенных по значениям АОХ.

Летучие и нелетучие ГОС поступают в организм человека из питьевой воды. Интересно отметить, что при заваривании чая кипятком улетучивается до 85% хлороформа, содержащегося в воде. Летучие ГОС (в том числе хлороформ) проникают в организм и через дыхательные пути, например, когда человек принимает душ или посещает бассейн. Количество хлороформа, поступающего в организм при ежедневном посещении бассейна составляет до 22 мкг/сут (в воде бассейна содержится более 300 мкг/л хлороформа). Из водопроводной воды, соответствующей стандарту Евросоюза (содержание хлоро-

форма 40...80 мкг/л), при ежедневном мытье в душе человек может получать дозу хлороформа до 3,8 мкг, превышающую количество, получаемое при употреблении для питья той же воды – до 0,6 мкг/сут.

Согласно стандартам Агентства Соединенных Штатов по охране окружающей среды (US EPA) суммарное содержание тригалометанов в питьевой воде не должно превышать 80 мкг/л, при этом суммарная концентрация пяти ХОС (моноклор-, дихлор, трихлор-, монобром- и дибромукусной кислоты) не должна превышать 60 мкг/л. Согласно стандартам Евросоюза ПДК для суммы тригалометанов принята на уровне 150 мкг/л до 2008 года и 100 мкг/л после 2008 года. В России применяются менее строгие стандарты. По СанПиН-2.1.4.1074-01 ПДК для водопроводной воды по некоторым ГОС составляют: хлороформ (трихлорметан) 200 мкг/л, дихлорметан (хлористый метилен) 7500 мкг/л, соль монохлоруксусной кислоты 50 мкг/л, соль трихлоруксусной кислоты 5000 мкг/л.

### *Хлорорганические пестициды*

С древнейших времен в сельском хозяйстве используют пестициды – химические средства борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Для борьбы с сорняками предназначены гербициды (вызывают гибель растений) и дефолианты (вызывают опадание листьев, применяются перед уборкой хлопка), для борьбы с грибковыми заболеваниями – фунгициды, с насекомыми-вредителями – инсектициды, с мышами, сусликами и другими млекопитающими – зооциды и т.п.

До 1950-х годов в качестве пестицидов использовали неорганические соединения мышьяка, фтора, серы, меди, синильную кислоту, табачную пыль. Синтетические пестициды (хлорорганические, фосфорорганические) начали использовать с 1940-х годов. В 1970-х годах в мире было синтезировано около 0,5 млн. т пестицидов, в 1980 г. их производство в США, ФРГ, Японии и Италии превысило 1,7 млн. т.

Эффективными инсектицидами оказались хлорорганические соединения (ХОС), некоторые из которых были уже давно известны.

Так, Фарадей в 1825 году синтезировал гексахлорциклогексан (ГХЦГ), однако его промышленное производство было начато в Японии только в 1949 г., когда была показана инсектицидная активность одного из его изомеров – линдана ( $\gamma$ -гексахлор-циклогексана,  $\gamma$ ГХЦГ). Нобелевская премия по медицине 1948 г. была присуждена за открытие инсектицидных свойств у дихлордифенилтрихлорметилэтана (ДДТ), впервые полученного в 1873 г. ДДТ успешно применялся для борьбы с эпидемией тифа, переносимой вшами, для борьбы с малярией, переносимой комарами, а также в сельском хозяйстве. Успехи в применении этих веществ стимулировали разработку новых хлорорганических пестицидов (ХОП) – альдрин, гептахлор, хлордан, диэлдрин, эндосульфат, хлорпинени, токсафен, мирекс. В 1980-м годах из всех хлорорганических пестицидов линдан и ДДТ занимали первое место по производству и использованию в сельском хозяйстве. К середине 1980-х гг. в мире было произведено 3,5 млн. т ДДТ.

Одним из главных путей глобального распространения этих веществ стал атмосферный перенос. Благодаря ему даже в снежном покрове Антарктиды к настоящему времени накопилось более 3000 т ДДТ, а в донных отложениях озера Байкал обнаружен мирекс, который никогда не применялся в близлежащих районах. С поверхности земли ХОП переходят в воздух в виде паров или с частицами почвы; возможна также последующая сорбция паров ХОП на твердых аэрозолях. По данным экспериментов при 30 °С и концентрации ДДТ и диэлдрин в поверхностном слое почвы 10 нг/г скорость испарения этих веществ составляет 6...90 нг/(см<sup>2</sup>·ч), для линдана при тех же условиях – до 1 мкг/(см<sup>2</sup>·ч).

Из атмосферы пестициды вымываются осадками. В 1980-х годах в дождевой воде над биосферными заповедниками Европейской территории СССР содержание линдана и ДДТ составляло 4...240 нг/л, в то время как в Северной Америке для ДДТ значения были 0,3...0,8 нг/л.

В почвах из-за высокой адсорбционной способности пестицидов



их миграция и рассеяние идет значительно медленнее, чем в атмосфере. Песчаные почвы плохо сорбируют ХОП, поэтому их значительное количество перемещается вниз и загрязняет грунтовые и подземные воды. В почвах, богатых гумусом, ДДТ и линдан на несколько месяцев задерживаются в верхнем слое (0...20 см), однако после применения ДДТ в течение двух десятилетий его распределение в слое глубиной до 100 см становилось равномерным.

Время полного исчезновения ХОП из почвы варьирует в широких пределах и зависит от свойств самих веществ, климатических условий, типов почв. Например, для изомеров ГХЦГ оно составляет 160...600 суток, для ДДТ – 240...3850 суток.

В водных экосистемах большая часть ХОП сорбируется на поверхности взвешенных частиц, которые впоследствии осаждаются и захораниваются в донных отложениях. Также имеет место биоседиментация – отложение в составе взвешенного органического материала. В Балтийском море суточный биоседиментационный вынос из слоя 0...25 м оценивается в 500 нг/м<sup>2</sup>. Наиболее высокие концентрации ХОП регистрируются в донных отложениях вблизи крупных морских портов (например, вблизи Гетеборга – до 600 мкг ДДТ/кг).

Организмы водных экосистем также накапливают ХОП. Концентрация ХОП в организме увеличивается не менее чем на порядок по мере перехода от одного уровня пищевой цепи к другому. Водоросли быстро сорбируют ХОП на поверхности. Фактор биоаккумуляции ДДТ (соотношение концентрации вещества в тканях и воде в состоянии равновесия) для бурых водорослей и фитопланктона находится в интервале 10000...46000, для рыб – 127000. Концентрация ДДТ, ДДЕ и ДДД в фитопланктоне Балтийского моря достигает 4,8 мкг/кг сырой массы, в жировых тканях балтийской сельди – 585 мкг/кг (в целой рыбе концентрация примерно на порядок меньше).

На суше ХОП накапливаются в тканях насекомых, птиц и других животных, а люди находятся на вершине этой пищевой цепи.

Присутствие ДДТ показано в тканях человека (1950-х годы, США – 130 мкг ДДТ/л грудного молока; 1970-е гг., Украина – 90 мкг ДДТ/л грудного молока; 1971 г., Москва – 1..2 мг ДДТ/кг жировой ткани тела). У человека ДДТ и продукты его метаболизма вызывают нарушения в развитии плода, предполагается участие в развитии опухолей, показано влияние на эндокринную систему (ДДТ участвует в развитии диабета, ДДЕ является антиандрогеном). Время полувыведения ДДТ из организма человека составляет 6...10 лет.

Разрушение ХОП происходит по различным механизмам. В почве и донных отложениях происходит в основном микробиологическое разложение при участии бактерий и грибов, причем скорость биоразложения выше скорости абиогенного разрушения в среде.

В атмосфере идет абиотическая деструкция под действием света. Например, линдан превращается в менее токсичный изомер  $\alpha$ ГХЦГ. ДДТ превращается в ДДД или ДДЕ (см. рис. 5.9). Последний менее устойчив и через несколько промежуточных этапов превращается в 4,4'-дихлорбензол и далее в 4,4'-дихлорбифенил.

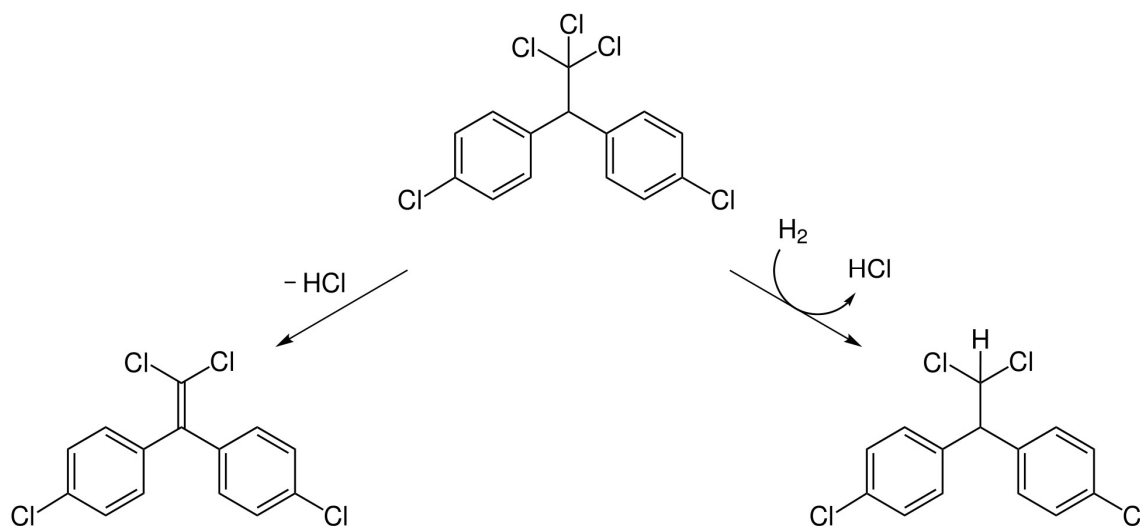


Рис. 5.9. Превращение ДДТ (вверху) в ДДЕ (слева) и ДДД (справа)

К счастью, запрет на использование ХОП (введенный в конце 1970-х – начале 1980-х гг.) приводит к снижению уровня этих веществ в организмах животных, как показывают данные для экосистем Балтийского моря. Так, в 1968 г. в яйцах баклана содержалось

600 мг ДДЕ/кг, в балтийской сельди – 50 мг ДДТ/кг общего веса. В 1980 г. были получены следующие данные: яйца баклана – 100 мг ДДЕ/кг, балтийская сельдь – 10 мг ДДТ /кг.

В связи с запретом на использование многих ХОП им на смену пришли ядохимикаты из других групп соединений, в частности, производные тиофосфорной кислоты. Предполагают, что создание генномодифицированных сортов сельскохозяйственных культур, устойчивых к вредителям, позволит существенно снизить дозы применяемых пестицидов.

### *Полихлорированные бифенилы*

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) содержат от 1 до 10 атомов хлора (см. рис. 5.10). Варианты молекул, отличающиеся по количеству и положению атомов хлора, называют конгенерами; всего возможно 209 конгенов ПХБ, различающихся по свойствам и токсичности.

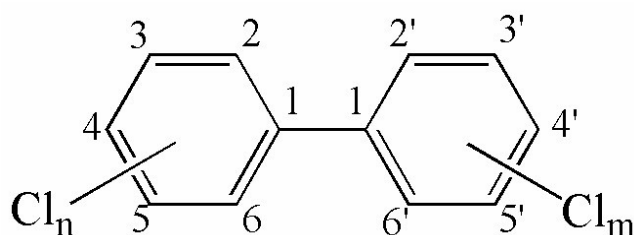


Рис. 5.10. Структурная формула полихлорированного бифенила в общем виде. Количество атомов хлора ( $n$  и  $m$ ), замещающих атомы водорода, и их положение ( $2\dots6$  и  $2'\dots6'$ ) могут варьироваться

ПХБ обладают химической инертностью, негорючи (температура вспышки паров  $170\dots380$  °С), имеют высокую теплопроводность и диэлектрическую постоянную. Они выпускались под торговыми названиями арохлор, фенохлор, совол, совтол и др.

ПХБ использовались в производстве пластмасс (например, при получении поливинилхлорида (ПВХ) винилхлорид является мономером, а ПХБ – пластификатором), нитроцеллюлозных лаков, копировальной бумаги (на 1 кг бумаги расходовали 12 г ПХБ), в качестве

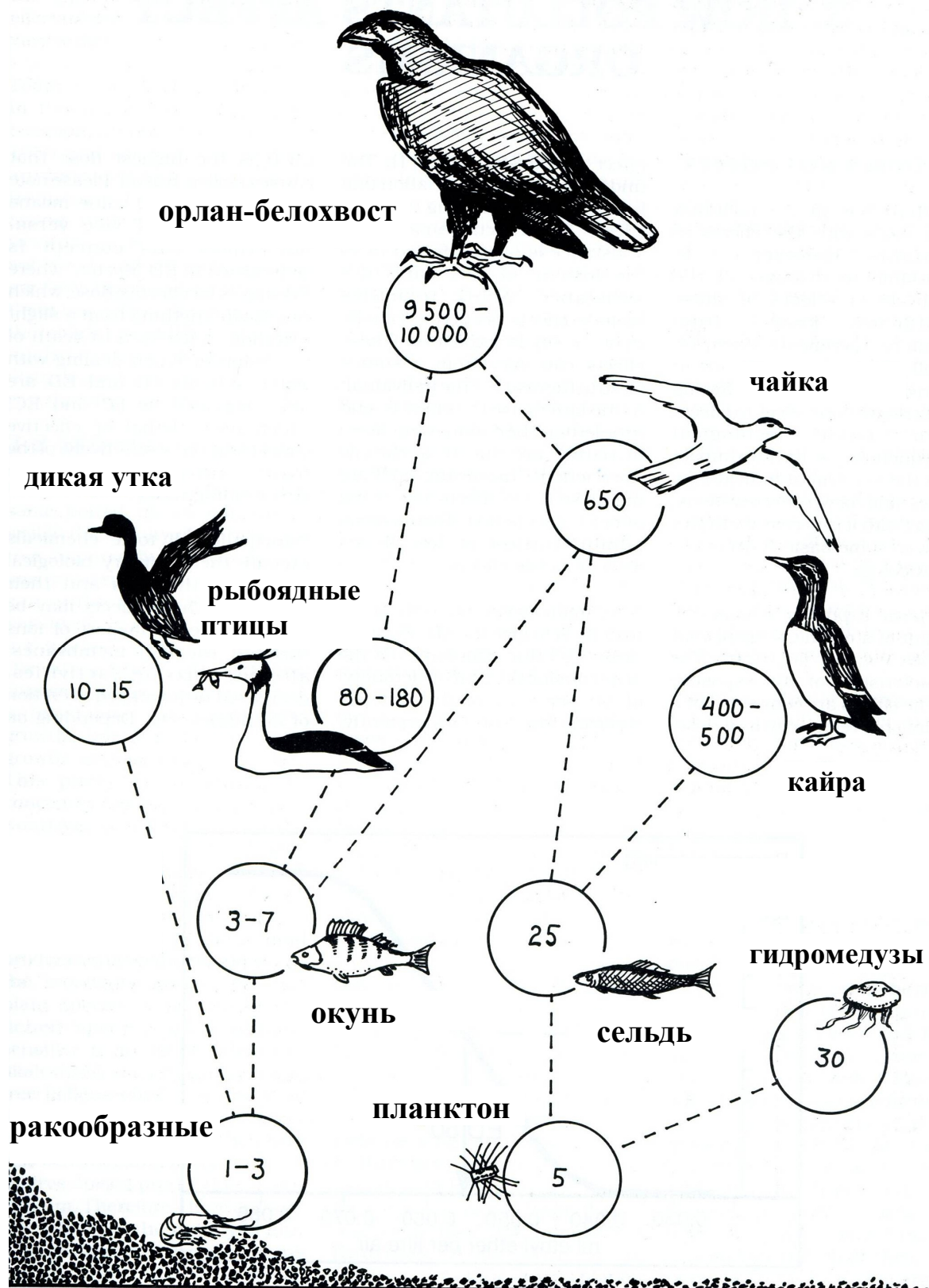


Рис. 5.11. Накопление полихлорированных бифенилов в экосистеме Балтийского моря. Концентрация ПХБ указана в  $\mu\text{г/г}$  жировой ткани

жидкого диэлектрика в трансформаторах (один трансформатор содержит 160 ... 2980 кг ПХБ) и конденсаторах, как теплоносители, смазочный материал, добавки в судовые краски, фунгициды и др.

ПХБ массово производились и использовались с 1929 по 1986 годы; в мире было произведено около 2 миллионов тонн этих веществ.

В 1950-1970-х гг. ПХБ и сходные с ними по структуре и свойствам полибромированные бифенилы (использовавшиеся в системах предупреждения пожаров) были причиной случаев массовой гибели сельскохозяйственных животных (цыплят, крупного рогатого скота). Например, в 1957 г. в США попадание ПХБ из тепловой установки в корм для бройлеров привело к одноразовой гибели нескольких миллионов птиц.

Наносимый этими токсикантами ущерб природным экосистемам не сразу был осознан. Между тем эти вещества длительное время находятся в окружающей среде и способны к биоаккумуляции (см. рис. 5.11). Впервые сообщение о высоком содержании ПХБ в жировых тканях тюленей и сельди в Балтийском море было опубликовано в 1966 г. Последствиями этого было падение репродуктивной способности тюленей и уменьшение их численности в Балтике. В 1970-х гг. не только в США, но и во многих других странах мира производство и импорт ПХБ были или полностью запрещены, или взяты под строгий контроль. В частности, в рамках Международной Хельсинкской конвенции 1974 г. все страны бассейна Балтийского моря прибегли к таким мерам. В экосистеме Балтийского моря в настоящее время содержится более 250 т ПХБ, главным образом в донных отложениях

Загрязнение ПХБ носит глобальный характер. Концентрации ПХБ в воздухе Антарктиды составляла 0,06...0,18 нг/м<sup>3</sup>, в воздухе над континентами (по данным на 1980-е гг.) их содержание могло быть выше на один-два порядка (в районе Великих озер в США до 4 нг/м<sup>3</sup>). Главным источником ПХБ для континентов являются атмосферные выпадения, особенно загрязненные этими веществами в районах,

примыкающих к крупным городам. В Северной Америке поток из атмосферы на подстилающую поверхность оценивался величиной 1000...2000 т/год. В почвах высокохлорированные конгенеры концентрируются в поверхностном слое и практически не вымываются водой. Снижение их концентрации происходит за счет испарения и биотрансформации.

Благодаря высокой химической инертности ПХБ абиотическое разрушение этих веществ в окружающей среде происходит очень медленно. То же можно сказать и о процессах разрушения под действием ферментов. Наименее устойчивы к ферментативному окислению ПХБ с малым содержанием атомов хлора, поэтому в водных экосистемах по мере перехода от низших звеньев пищевой цепи к высшим наблюдается накопление высокохлорированных конгенеров. Например, изучение поведения ПХБ в антарктических экосистемах показало преобладание (более 80 %) в морской воде низкохлорированных конгенеров с двумя-тремя атомами хлора в молекуле. Однако в рыбах на их долю приходилось только около 20 % общего содержания всех конгенеров. В жире тюленя Уэдделла около 75 % ПХБ составляли конгенеры с шестью-семью атомами хлора.

Специальные исследования показали, что в 1970-х гг. полихлорированные бифенилы почти повсеместно присутствовали в организме жителей Северного полушария. По опубликованным в 1973 г. данным в Финляндии в крови лиц, не подвергавшихся какому-либо специфическому воздействию ПХБ, их содержание составляло от 3,1 до 12 мкг/л. Такой же уровень контаминации был характерен и для жителей Японии. В грудном молоке (Швеция) в 1960-1970-х гг. содержалось от 15 до 25 мкг/л ПХБ. Кормящие матери во многих регионах в сутки выделяли до 100 мкг и более этих токсикантов.

Основными путями поступления ПХБ в окружающую среду являются: испарения из пластификаторов; выделение при сжигании бытовых и промышленных отходов, а также при возгорании трансформаторов, конденсаторов и другого промышленного оборудования, в

котором используются ПХБ; утечки с другими промышленными отходами; вывоз ПХБ на свалки и поля аэрации. Поведение ПХБ в окружающей среде сходно с таковым для хлорорганических пестицидов; значительная часть распространяется через воздух. К сожалению, за десять лет, прошедших после Хельсинской конвенции 1974 года, не произошло резкого снижения концентрации ПХБ в организмах. Так, для ДДТ было отмечено падение концентрации в 5...10 раз (в рыбе, яйцах, женском молоке), а для ПХБ – только на треть.

Массовые отравления людей в 1968 г. в местности Юшо (Япония, заболело 1600 человек) и в 1979 г в местности Ю-Ченг (Тайвань, заболело более 1800 человек) были связаны с попаданием ПХБ в рисовое масло. Позднее выяснилось, что поражение людей в этих случаях, скорее, было вызвано содержащимися в ПХБ в виде микропримесей полихлорированными дибензофуранами.

*Полихлорированные дибензофураны и полихлорированные дибензодиоксины*

Полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) и полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД) (см. рис. 5.12) не являются целевыми продуктами производства, а образуются в небольших количествах как побочные продукты технологических процессов. Всего известно 75 конгенов ПХДД и 135 конгенов ПХДФ.

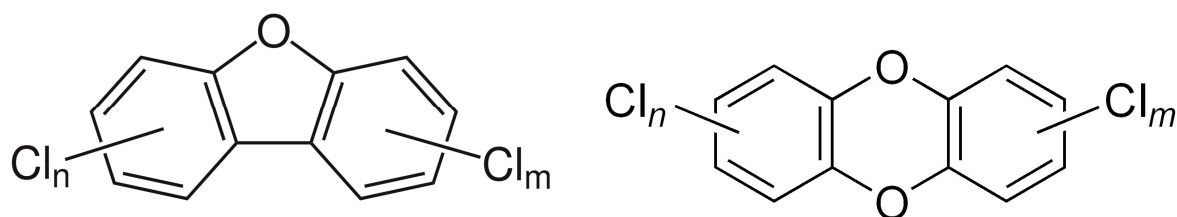


Рис. 5.12. Общие структурные формулы ПХДФ (слева) и ПХДД (справа). Для ПХДФ  $(n+m)$  варьирует от 2 до 8, для ПХДД  $n$  и  $m$  варьируют от 0 до 4

Наиболее токсичным конгеном среди ПХДД является 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин (2,3,7,8-ТХДД). По оценкам Агентства по защите окружающей среды США (US EPA) безопасное суточ-

ное поступление диоксинов составляет 0,006 пикограммов ( $10^{-12}$  г) на килограмм массы человека.

Природное фоновое содержание ПХДД и ПХДФ обусловлено их образованием в результате лесных пожаров. Например, показано присутствие этих соединений в донных отложениях озер Европы и Северной Америки возраста более 100 лет в количестве до 200 пг/г (пикограммов на грамм). Резкий рост концентрации начинается в 1930-х гг. В 1970-е годы содержание приблизилось к максимуму; так, для Цюрихского озера оно составило более 2000 пг/г донных отложений.

Одним из источников образования ПХДД и ПХДФ является производство ПХБ. В 1930-х годах у большинства рабочих химической компании "Монсанто" (США), занятых в производстве ПХБ, возникло профессиональное заболевание – хлоракне (тяжелая форма угрей, уродующих кожу). Это заболевание впервые было описано у рабочих Германии в 1897 г., и изначально предполагали, что оно вызвано контактом с хлором. Связь хлоракне с диоксинами была выявлена только в 1950-х гг.

Практически все выпускаемые химической промышленностью хлорорганические продукты в тех или иных количествах содержат примеси ПХДД и ПХДФ. Например, в арохлоре 1248 их содержание составляло 0,8...2,0 мг/кг; в фенохлоре ДР6 (Франция) ПХДФ обнаруживались в концентрациях до 13 мг/кг. Еще большие количества (до 0,3 %) ПХДД и ПХДФ присутствуют в техническом пентахлорфеноле. В нем содержится также 2...6 % полихлорированных феноксифенолов, которые вследствие их легкого превращения в ПХДД называют преддиоксинами. Пентахлорфенол широко используется в качестве гербицида, фунгицида и антисептика для предотвращения микробиологического разрушения древесины (содержание в ней пентахлорфенола может достигать 7,5 г/кг).

Экстремально высокую опасность может представлять использование гербицидов. В США во время второй мировой войны были



получены первые гербицидные препараты на основе 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусных кислот (2,4-Д и 2,4,5-Т).

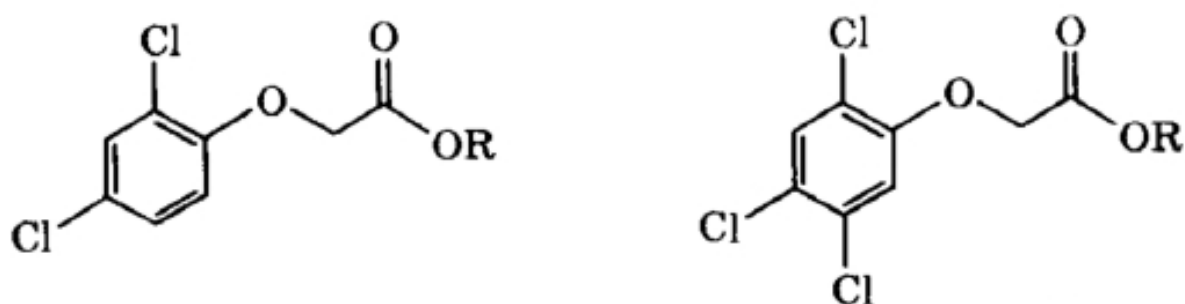


Рис. 5.13. Структурные формулы эфиров гербицидов 2,4-Д (слева) и 2,4,5-Т (справа).

Они разрабатывались для поражения растительности Японии и были приняты на вооружение армией США вскоре после войны. Одновременно эти кислоты, их соли и эфиры стали использоваться для химической прополки сорняков в посевах злаковых культур, а смеси эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т – для уничтожения нежелательной древесной и кустарниковой растительности. Это позволило создать крупнотоннажные производства 2,4-дихлор-, 2,4,5-трихлорфенолов, и на их основе кислот 2,4-Д и 2,4,5-Т. К счастью, производство и применение 2,4-Д не имели отрицательных последствий для человечества (и явилось мощным импульсом к становлению современной химии гербицидов). Однако производство 2,4,5-Т сопровождается образованием значительных количеств диоксинов. В образцах этого пестицида найдены следующие количества 2,3,7,8-ТХДД: в произведенных до 1950 г. – 70 мг/кг, до 1970 г. – до 100 мг/кг, в образцах, анализированных в 1970-х гг., содержалось 10...2300 мкг/кг. В образцах 2,4-Д, произведенных с 1975 по 1995 год, отобранных в разных странах мира, обнаруживалось гораздо меньшее количество диоксинов, по токсичности соответствующее 0,70 мкг/кг 2,3,7,8-ТХДД.

Во время военных действий войск США во Вьетнаме для того, чтобы подорвать продовольственную базу вьетнамцев, на страну было сброшено 96 тыс. т гербицидов, среди них было 57 тыс. т смеси «Agent Orange» (смесь равных количеств бутиловых эфиров 2,4-Д и

2,4,5-Т). В общей сложности на территорию Вьетнама поступило около 170 кг диоксинов. Помимо поражения кожи и увеличения частоты раковых заболеваний у местных жителей, это воздействие имело последствия для их потомства (тератогенное действие). Последствия заражения почвы диоксинами проявляются во Вьетнаме и поныне.

ПХДФ и ПХДД образуются в результате высокотемпературных процессов: на металлургических предприятиях, при сжигания топлива (бензин с добавками галогенуглеводородов), отходов (см. рис. 5.14, табл. 5.11).

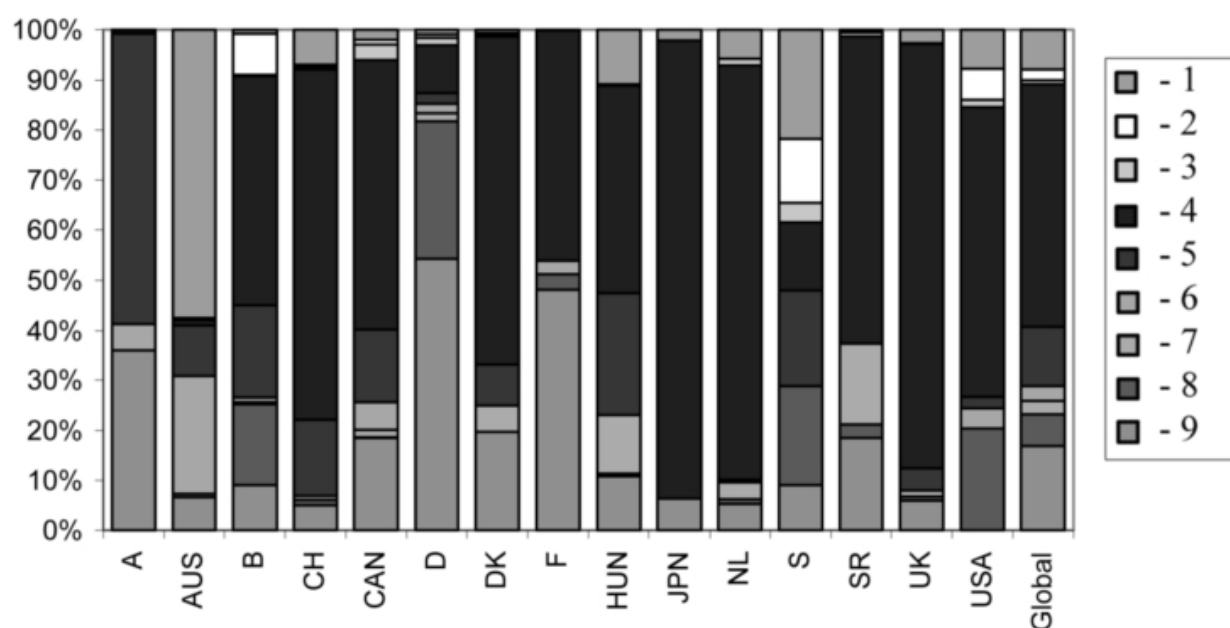


Рис. 5.14. Выбросы в атмосферу ПХДД и ПХДФ в 1995 г. Условные обозначения: 1 – сумма малых источников, 2 – неорганический синтез, 3 – транспорт, 4 – мусоросжигательные заводы, 5 – малые мусоросжигательные установки, 6 – промышленные печи, 7 – ТЭЦ, 8 – цветная металлургия, 9 – черная металлургия; А – Австрия, AUS – Австралия, В – Бельгия, CH – Швейцария, CAN – Канада, D – Германия, USA – США, HUN – Венгрия, JPN – Япония, NL – Голландия, S – Швеция, SR – Словакия, DK – Дания, UK – Великобритания, F – Франция, Global – в мире в среднем

При горении хлорсодержащих материалов (например, изделий из поливинилхлорида) образуются ПХДД и ПХДФ. Вы-

сокотемпературный синтез этих соединений происходит также при совместном сжигании не содержащего хлора органического материала и неорганических хлоридов. Суммарное содержание конгенов ПХДД в летучей золе составляет 180...2100 нг/г, а в дымовых газах таких предприятий достигает 1540 нг/м<sup>3</sup>. Примерно такие же концентрации характерны и для ПХДФ: около 1300 нг/г в золе и 1320 нг/м<sup>3</sup> в отходящих газах.

ПХДД и ПХДФ отличаются термической устойчивостью и разлагаются при температурах выше 1100 °С. Однако даже при таких условиях может происходить их синтез de novo, если быстро выводятся из зоны горения. Поэтому на современных мусоросжигающих заводах применяют двухступенчатую технологию: отходы сжигают при температурах около 600...750 °С, а отходящие газы подают в камеру, в которой они находятся не менее 4...7 с при температуре 1200...1400 °С.

Таблица 5.11

Эмиссия ПХДД и ПХДФ в составе газовых выбросов  
в Швеции в 1987 году

Источник	Эмиссия, г
Сжигание бытовых отходов	200...300
Предприятия металлургии	100...200
Автомобильный транспорт	10...150
Больничные печи	10
Предприятия лесной промышленности	10...13
Сжигание промышленных отходов	2...6
Тепловые электростанции	1

Процессы хлорирования также приводят к образованию диоксинов. Предприятия лесохимической и, в частности, целлюлозно-бумажной промышленности относятся к числу главных загрязнителей водных объектов хлорорганическими экотоксикантами из-за применения хлора и хлорсодержащих реагентов для отбеливания целлюло-

зы. Другие ХОС при этом образуются в значительно больших количествах (см. табл. 5.11, 5.12).

Таблица 5.12

Загрязняющие вещества, образующиеся при получении 1 тонны сосновой пульпы

Группа веществ	Масса веществ, г	Масса Сl в составе веществ, г
Хлорлигнины	30000	2700
Хлорированные карбоновые кислоты	200	60
Хлорфенолы	100	60
Хлороформ	20	18
Ароматические хлоруглеводороды	5	2
ПХДД+ПХДФ	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-6}$
Другие соединения	125	60

В атмосфере и в водной среде более 90 % ПХДД и ПХДФ адсорбированы на частицах. Попадая с атмосферными осадками в почву, они накапливаются в поверхностном слое и практически не подвергаются выщелачиванию. Эти соединения чрезвычайно устойчивы к гидролизу и микробиологическому разложению и сохраняются в почве более 10 лет. Однако на поверхности частиц и в растворах они могут подвергаться дехлорированию при облучении светом с длиной волны менее 310 нм.

ПДХХ и ПХДФ являются самыми сильными из известных токсикантов. Они обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным, эмбриотоксическим, нейротоксическим действием, вызывают нарушения в работе эндокринной системы. Близким биологическим действием обладают и некоторые другие так называемые диоксиноподобные соединения (см. рис. 5.14). Экотоксикологическую характеристику конгенов ПХДД и ПХДФ, а также диоксиноподобных веществ выражают в единицах диоксинового эквивалента, при этом в качестве эталонного соединения используется наи-

более токсичный диоксин – 2,3,7,8-тетрахлордibenзодиоксин. Считается, что время полувыведения диоксинов из человеческого организма составляет около 7 лет. При этом только около 10% диоксина, попавшего в организм млекопитающих, превращается в менее токсичные продукты в ходе биохимических процессов (и выводятся из организма в течении суток). Остальное количество накапливается преимущественно в жировых тканях и печени; из организма он выводится преимущественно через желчевыводящую систему.

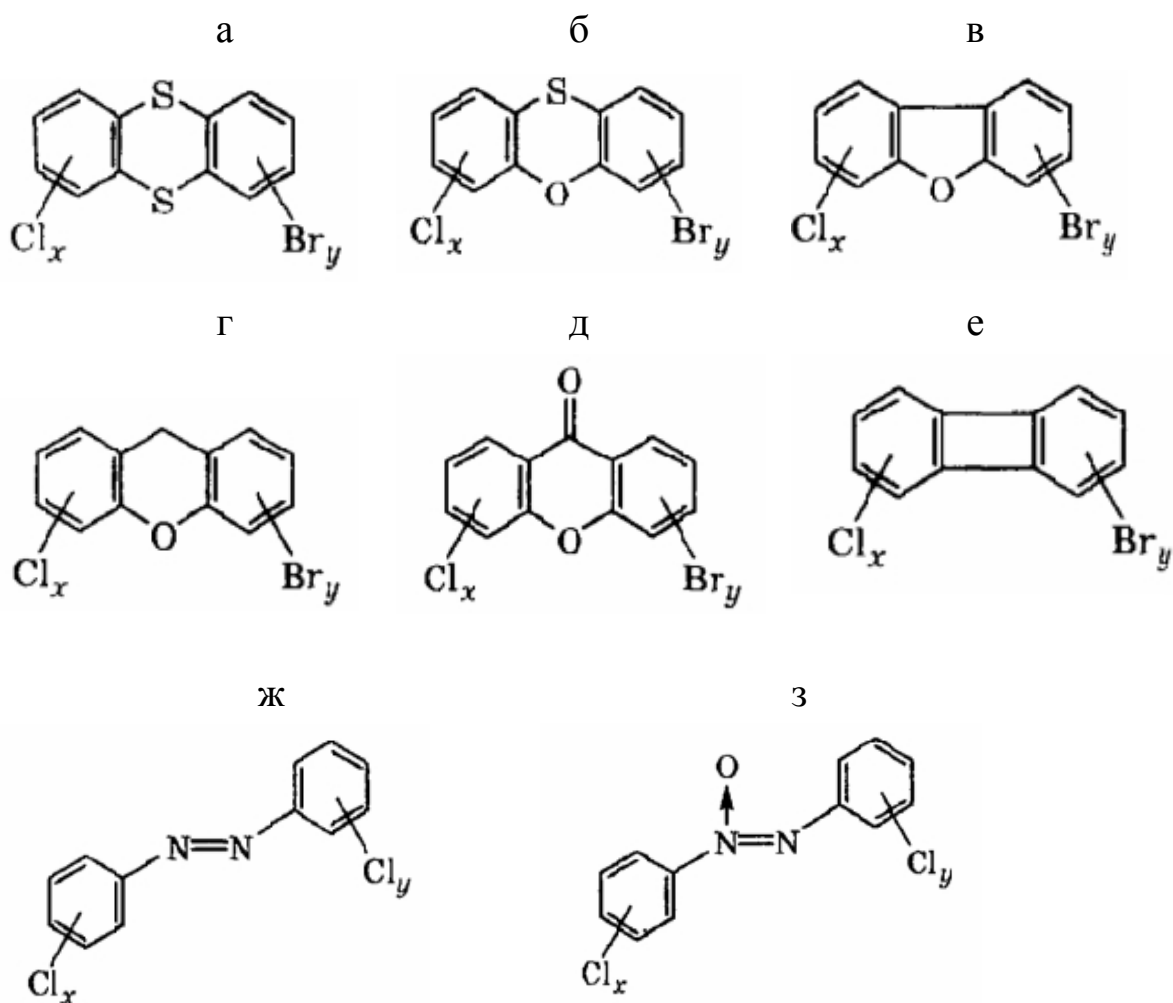


Рис. 5.15. Структурные формулы диоксиноподобных соединений:  
 а, б, в – полигалогенированные S- и S,O-аналоги дибензодиоксинов и дибензофуранов; г – ксантены; д – ксантоны, е – бифенилены,  
 ж – полихлоразобензолы; з – полихлоразоксибензолы

Таблица 5.13

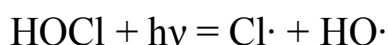
Относительная токсичность некоторых  
полихлорированных соединений

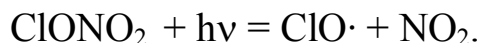
Соединение	Относительная токсичность
2,3,7,8-Тетрахлордибензо- <i>n</i> -диоксин	1,00
1,2,3,7,8-Пентахлордибензо- <i>n</i> -диоксин	0,0066
1,2,3,4,7,8-Гексахлордибензо- <i>n</i> -диоксин	0,034
2,3,7,8-Тетрахлордибензофуран	0,18
1,2,3,7,8-Пентахлордибензофуран	0,029
2,3,4,7,8-Пентахлордибензофуран	0,28
1,2,3,4,7,8-Гексахлордибензофуран	0,20
1,2,3,6,7,8-Гексахлордибензофуран	0,048
2,3,4,6,7,8-Гексахлордибензофуран	0,10
3,3',4,4',5-Пентахлорбифенил	0,10
3,3',4,4'-Тетрахлорбифенил	0,01
3,3',4,4',5,5'-Гексахлорбифенил	0,05
2,3,3',4,4'-Пентахлорбифенил	0,001
2,3',4,4',5-Пентахлорбифенил	0,001
2,3,3',4,4',5-Гексахлорбифенил	0,001

*Предшественники радикалов галогенов в атмосфере*

Интерес к этим соединениям вызван участием радикалов галогенов в процессах разрушения стратосферного озонового слоя планеты (см. подраздел 5.1.3).

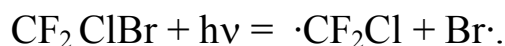
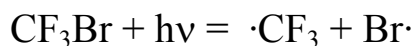
Природным предшественником Cl· является хлористый метил CH<sub>3</sub>Cl, который поступает в атмосферу в больших количествах из морской воды, с вулканическими газами, а также образуется при горении биомассы. В результате взаимодействия радикала ClO· с водой или оксидом азота (IV) образуются хлорнитрат ClONO<sub>2</sub> и хлористоводородная кислота HOCl, которые тоже дают радикал Cl· :



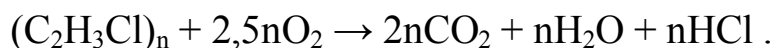


Наиболее опасен для озона радикал брома (один Br· может разрушить до ста тысяч молекул озона). Основным природным предшественником Br· является бромистый метил CH<sub>3</sub>Br, поступающий из морской воды. Однако бромоводород менее стабилен, чем HCl, и разлагается в тропосфере с выделением радикалов Br·, что влияет в основном на верхнюю тропосферу.

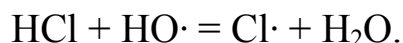
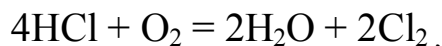
Фторхлорбром и фторбромуглеводороды (относятся к группе веществ с торговым названием «галоны») являются техногенным источником Br·. В стратосфере происходят реакции



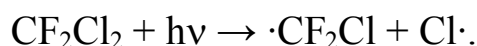
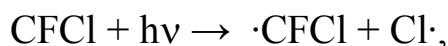
Главным техногенным источником радикалов хлора Cl· является хлороводород, образующийся при сжигании поливинилхлорида (ПВХ):



Хлороводород вступает в реакции



Не менее важными техногенными предшественниками Cl· являются фреоны, относящиеся к хлорфторуглеродам (ХФУ), применявшиеся в качестве хладагентов, вспенивателей и пропеллентов (например, в бытовых аэрозолях). Эти вещества химически инертны в условиях тропосферы и сохраняются в ней десятилетиями (до 150 лет), откуда и поступают в стратосферу. Под действие коротковолнового излучения (с длиной волны менее 230 нм) там происходят реакции, приводящие к образованию радикала хлора, например, такие:



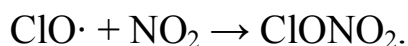
В 1985 году состоялась Венская конвенция, в тексте которой указывалось на то, что национальная политика подписавших ее стран

должна быть направлена на снижение отрицательных воздействий на озоновый слой планеты.

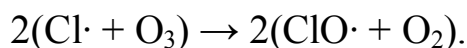
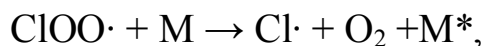
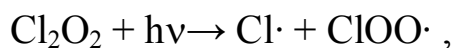
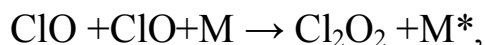
### *Механизмы формирования «озоновой дыры»*

В 1985 году впервые была зарегистрирована «озоновая дыра» диаметром свыше 1000 км над Антарктидой. В этой области происходит постепенное снижение содержания озона во время полярной зимы (июль-сентябрь в Южном полушарии), а затем более быстрое снижение в начале полярной весны (до 30% от среднегодовой концентрации озона). Механизм формирования «озоновой дыры» над Антарктидой обусловлен особенностями этой части атмосферы. Во-первых, циркулярный вихрь изолирует массы воздуха от остальной атмосферы и не дает восполнить локальные потери озона. Во-вторых, эта область стратосферы отличается низкими температурами (ниже 195 К во время полярной ночи), что приводит к формированию полярных стратосферных облаков, существующих до пяти месяцев в году.

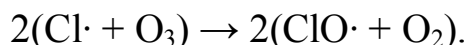
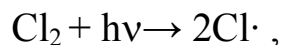
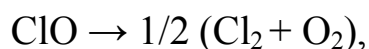
Воздух в зоне вихря отличается повышенным содержанием оксида хлора ClO (в 10 раз больше, чем вне вихря). Предполагают, что кристаллики полярных облаков захватывают из атмосферы HNO<sub>3</sub> и пары воды, что препятствует образованию газа ClONO<sub>2</sub>, в составе которого оксид хлора может быть связан по реакции:



В условиях повышенного содержания ClO и низких температур развивается еще один цикл разрушения озона, включающий димер Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

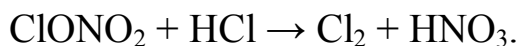


Также возможно разрушение ClO на поверхности кристаллов льда и следующие за этим реакции:

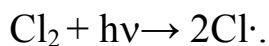




Кроме того, на поверхности частицы возможно взаимодействие сорбированных компонентов:



В дальнейшем становится возможной фотодиссоциация



Наконец, разрушение озона может происходить непосредственно на кристалликах льда.

Остается неясным, что является источником ClO. В условиях полярной ночи фотодеструкция ХФУ заторможена. Есть предположение, что ведущую роль в этом играют извержения антарктических вулканов, в первую очередь Эребуса, для которого содержание HCl в выбрасываемых газах составляет около 1 ppm. Эребус имеет высоту 3794 м, и его выбросы поступают непосредственно в стратосферу, накапливаясь за время существования циркумполярного вихря.

Обнаружение явления антарктической «озоновой дыры» имело решающее значение для принятия международных договоренностей об ограничении и прекращении использования техногенных предшественников радикалов галогенов. В 1987 году был составлен Монреальский протокол о замораживании и сокращении производства наиболее опасных ХФУ. На более поздних совещаниях в протокол вносились корректировки, касающиеся сроков прекращения производства и использования конкретных веществ в ряде стран. Как временная мера в качестве замены ХФУ используются фтор- и хлоруглеродороды (ФУВ и ХУВ), обладающие в десятки раз меньшим озон-разрушающим потенциалом.

В целом результаты действия Монреальского протокола можно рассматривать как положительные, поскольку начиная с 1997 года наблюдается устойчивый рост содержания стратосферного озона и замедление разрушения озонового слоя в полярных областях. По предварительным оценкам к середине 21 века уровень стратосферного озона достигнет значений 1980 года. Тем не менее, ситуация может усложниться из-за повышения содержания других озон-разрушающих

веществ (ФУВ и ХУВ), поэтому необходим постоянный контроль над этой проблемой.

#### **5.8.5. Стойкие органические загрязнители и другие приоритетные поллютанты**

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) – это органические соединения природного или антропогенного происхождения, которые трудно подвергаются фотолитическому, химическому и биологическому разложению. Они характеризуются низкой растворимостью в воде и хорошей растворимостью в органических растворителях и жирах, что приводит к их накоплению в тканях живых организмов до концентраций в 70 000 раз превышающих фоновые уровни. СОЗ переносятся с пресными и морскими водами, а также по воздуху с дымовыми газами и пылью, что позволило им рассеиваться в окружающей среде и распространяться на огромные расстояния.

Многие СОЗ токсичны для человека. Однако при невысоких концентрациях, не вызывающих острого отравления, опасны отдаленные последствия их длительного воздействия – канцерогенный, мутагенный и тератогенный эффекты. Человек особенно подвержен воздействию СОЗ на ранних этапах развития, когда получает эти вещества через плаценту, с молоком матери.

Понятие СОЗ впервые появилось в *Стокгольмской конвенции* (2001 г.), цель которой заключается в охране здоровья человека и окружающей среды от стойких органических загрязнителей. Стокгольмская Конвенция содержит целый ряд предложений и мероприятий по изучению воздействия СОЗ на здоровье человека, животных, растения, изучению путей распространения этих веществ, а также запрещение их производства и использования. Частью этой программы является концепция эколого-аналитического контроля, которая предполагает осуществление исследований по выявлению и оценке источников загрязнения, определение уровней загрязнения природных и пищевых объектов СОЗ в результате антропогенного воздействия (прямого, косвенного или катастрофического) на окружающую среду и

человека. Стороны, участвующие в Конвенции (в том числе и Россия), принимают на себя обязательства по сокращению или устранению выбросов в результате преднамеренного производства и использования СОЗ.

В первый перечень СОЗ были включены соединения «грязной дюжины»: дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ); алдрин; диэлдрин; эндрин; хлордан; мирекс; токсафен; гептахлор; полихлорбифенилы (ПХБ); гексахлорбензол (ГХБ); полихлордibenзодоксины (ПХДД); полихлордibenзофураны (ПХДФ).

Первые 8 веществ – это давно устаревшие пестициды, все они, кроме ДДТ, запрещены к использованию, их производство прекращено. В настоящее время ДДТ применяется в ряде стран для борьбы с малярией и клещевым энцефалитом. Опасность представляют неизрасходованные запасы в хранилищах и загрязненные ими почвы.

ПХБ и ГХБ – это промышленные продукты, которые используются в настоящее время. ПХБ больше не производятся, в ряде стран их производство запрещено. В России сохранилось не менее 30 тыс. т ПХБ на складах или в технических устройствах (трансформаторах, конденсаторах и др.). Считается, что по крайней мере, треть произведенных ПХБ попали в окружающую среду, остальное количество находится в связанном состоянии в старом электрооборудовании и отходах. ГХБ используется в пиротехнических составах в России и продолжает производиться. Его применяли также в качестве пестицида и гербицида.

ПХДД и ПХДФ являются побочными продуктами ряда процессов и обладают высочайшей токсичностью, сильнее всего воздействуют на иммунную и эндокринную системы человека. Их допустимая суточная доза измеряется пикограммами. В последнее время диоксины широко распространились по всему миру и обнаруживаются в тканях людей и животных в любой части света. Исследования, проведенные в высокоразвитых промышленных странах, показали, что количество диоксинов, накопленных в тканях женщин, достигло

уровня, способного отрицательно сказаться на состоянии иммунной и нервной системы их детей.

Позднее в список СОЗ были включены еще 9 наименований:  $\alpha$ -гексахлорциклогексан;  $\beta$ -гексахлорциклогексан; хлордекан; гексабромбифенил; гекса- и гептахлорбифениловый эфир; линдан; пентахлорбензол; перфтороктановый сульфонат, его соли и перфтороктанового сульфонилфторида; тетрабромдифениловый эфир и пентабромдифениловый эфир. В настоящее время рассматривается вопрос о включении в список СОЗ короткоцепочечных хлорированных алканов, эндосульфана и гексабромциклодекана.

Еще одним важным международным документом является Орхусская конвенция (принятая в 1998 году в городе Орхус, Дания) о доступе к информации, участии общественности в процессе принятия решений и доступе к правосудию по вопросам, касающимся окружающей среды. Протокол о регистрах выбросов и переносах загрязнителей (Протокол о РВПЗ) Европейской экономической комиссии ООН (ЕЭК ООН), принятый в Киеве на чрезвычайном совещании Сторон Орхусской конвенции в мае 2003 года, служит дополнительным инструментом решения проблем, связанных с загрязнением и отходами. Ожидается, что благодаря созданию доступных для общественности общенациональных регистров загрязнителей и введения для предприятий и компаний требований о предоставлении регулярных отчетов о своих выбросах и переносе конкретных загрязнителей будет стимулироваться понижение уровней загрязнения и, следовательно, это будет содействовать устойчивому развитию. Перечень в Протоколе о РВПЗ включает в себя 86 наименований (см. табл. 5.14) ключевых загрязняющих веществ и групп веществ, регламентируемых рядом международно-правовых актов, включая следующие: перечень веществ Европейского регистра выбросов загрязнителей (ЕРВЗ); перечень приоритетных веществ Рамочной директивы ЕС о водных ресурсах; основные вещества, регламентируемые Рамочной

Таблица 5.14

Вещества, перечисленные в приложении к Протоколу о регистрах выбросов и переносах загрязнителей

Метан (CH <sub>4</sub> )	Аммиак (NH <sub>3</sub> )	Тетрахлорэтилен
Оксись углерода (CO)	Оксиды азота	Тетрахлорметан
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	(NO <sub>x</sub> /NO <sub>2</sub> )	Трихлорбензолы
Фторуглеводороды	Закись азота (N <sub>2</sub> O)	1,1,1-трихлорэтан
Хлорфторуглеводороды	Перфторуглероды	1,1,2,2-тетрахлорэтан
Хлорфторуглероды	Гексафторид серы (SF <sub>6</sub> )	Трихлорэтилен
Галоны	Оксиды серы (SO <sub>x</sub> /SO <sub>2</sub> )	Трихлорметан
Неметановые летучие органические соединения	Азот общий	Токсафен
Арохлор	Фосфор общий	Этилбензол
Альдрин	Гептахлор	Оксид этилена
Атразин	Гексахлорбензол	Изопротурон
Хлордан	Гексахлорбутадиен	Нафталин
Хлордекон	1,2,3,4,5,6-ГХЦГ	Трифлуралин
Хлорфенвинфос	Линдан	Ксилолы
Хлороалканы (C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> )	Мирекс	Винилхлорид
Хлорпирифос	ПХДД+ПХДФ	Антрацен
Пентахлорфенол	ДДТ	Бензол
ПХБ	1,2-дихлорэтан	Фенол
Пентахлорбензол	Дихлорметан	ПАУ
Симазин	Дильдрин	Толуол
	ГОС (в виде АОХ)	Диурон
		Эндосульфан
		Эндрин
Бромированные дифениловые эфиры		Ди-(2-этилгексил) фталат
Нонилфенол этоксилаты и связанные с ними вещества		Трибутилин и соединения
Общий органический углерод (ООУ) (в виде С общего или ХПК <sub>3</sub> )		Трифенилтин и соединения
Мышьяк и его соединения (в виде As)		Оловоорганические соединения (в виде Sn общего)
Кадмий и его соединения (в виде Cd)		Хлориды (в виде общего Cl)
Хром и его соединения (в виде Cr)		Хлор и неорганические соединения (в виде HCl)
Медь и ее соединения (в виде Cu)		Цианиды (в виде общего CN)
Ртуть и ее соединения (в виде Hg)		Фториды (в виде общего F)
Никель и его соединения (в виде Ni)		Фтор и неорганические соединения (в виде HF)
Свинец и его соединения (в виде Pb)		Цианистый водород (HCN)
Цинк и его соединения (в виде Zn)		Твердые частицы (ТЧ <sub>10</sub> )
Асбест		

конвенцией ООН об изменении климата; вещества, регламентируемые Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях (СОЗ), Роттердамской конвенцией о процедуре предварительно обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле, Конвенцией о защите морской среды северо-восточной части Атлантического океана, Международной конвенцией по предотвращению загрязнения с судов и Конвенцией ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния.

### ***Задания для самоконтроля 5.8***

1. Изобразите схематически глобальные циклы элементов натрия и хлора, обозначьте основные резервуары и потоки.

2. Опишите вещества, относящиеся к галогенорганическим соединениям природного и антропогенного происхождения.

3. Перечислите группы веществ, относящиеся к стойким органическим загрязнителям. Опишите источники их образования, пути миграции и трансформации в окружающей среде.

4. Охарактеризуйте галогенорганические соединения, участвующие в разрушении стратосферного озона. Опишите механизмы разрушения озонового слоя в стратосфере над Антарктидой и над экватором.

5. На основании открытых источников информации подготовьте реферат, посвященный последствиям воздействия какого-либо вещества из перечня стойких органических загрязнителей на состояние окружающей среды и здоровье людей.

6. На основании открытых источников информации и текстов на официальных сайтах в сети Интернет подготовьте реферат на тему, связанную с международными правовыми документами по защите окружающей среды:

а) Лондонская конвенция 1972 г. о предотвращении загрязнения морей отходами и другими материалами и Международная конвенция

1973 г. о предотвращении загрязнения с кораблей с поправками 1978 г. (MARPOL 1973/78);

б) Хельсинская конвенция о защите Балтийского моря (1974 г. с более поздними добавлениями);

в) Рамочная конвенция ООН об изменении климата (РКИК) и Киотский протокол (1998 г.);

г) Международная конвенция (1990 г.) по предупреждению и ликвидации нефтяного загрязнения и сотрудничеству в этой области;

д) Конвенция Европейского экономической комиссии ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния;

е) Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях;

ж) Орхусская конвенция (1998 г.) и Протокол о регистрах выбросов и переносах загрязнителей (2003 г.);

з) Венская конвенция о защите озонового слоя (1985 г.), Монреальский протокол (1987 г.) и поправки к нему;

и) Роттердамская конвенция (1998 г., с поправками 2005 года);

к) иной документ по выбору учащегося.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Трифонов К. И.* Физико-химические процессы в техносфере: учебник / К. И. Трифонов, В. А. Девисилов – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 240 с.

2. *Исидоров В. А.* Экологическая химия / В.А. Исидоров. – СПб.: Химиздат, 2001. – 304 с.

3. *Исидоров В. А.* Введение в экотоксикологию / В.А. Исидоров СПб.: Химиздат, 1999. – 143 с.

4. *Линник П. Н.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.

5. *Михайлов В.Н.* Гидрология: учебник для вузов / В. Н. Михайлов, А. Д. Добровольский, С. А. Добролюбов. – М.: Высшая школа, 2005. – 463 с.

6. *Добровольский В. В.* Геохимическое землеведение: учеб пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «география» / В. В. Добровольский. – М.: Гуманитарн. изд. центр ВЛАДОС, 2008. – 207 с.

7. *Орлов Д. С.* Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учеб. пособие для хим., хим.-технол. и биол. спец. вузов / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, И. Н. Лозановская. – М.: Высш. шк., 2002. – 334 с.

8. *Майстренко В. Н.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей/ В. Н. Майстренко, Н. А. Клюев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 323 с.

9. *Алексеенко В. А.* Геохимические барьеры: учеб. пособие / В. А. Алексеенко, Л. П. Алексеенко. – М.: Логос, 2003. – 144 с.

10. *Скальный А. В.* Химические элементы в физиологии и экологии человека/ А. В. Скальный. – М.: Издательский дом «Оникс 21 век»: Мир, – 2004. – 216 с.

11. *Заварзин Г. А.* Лекции по природоведческой микробиологии / Г. А. Заварзин. – М.: Наука, 2003. – 348 с.

12. МГЭИК, 2007, «Изменение климата, 2007 г.: физическая научная основа. Материал Рабочей группы I к Четвертому докладу Межправительственной группы экспертов по изменению климата об оценках» [С. Соломон, Д. Чин, М. Мэннинг, Чен Женлинь, М. Маркис, К.Б. Аверит, М. Тигнор и Х.Л. Миллер (ред.)].

13. *Сорохтин О. Г.* Развитие Земли / О. Г. Сорохтин, С. А Ушаков. – М.: Изд-во МГУ, 2002. – 506 с.

14. *Еськов К. Ю.* История Земле и жизни на ней: учеб. пособие для старших классов / К. Ю. Еськов. – М.: МИРОС — МАИК Наука/Интерпериодика, 2000. – 352 с.



Андрианова Мария Юрьевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИРОДНЫХ И  
АНТРОПОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОСФЕРЕ**

**Учебное пособие**

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
ОК 005-93, т. 2 95 3005 – учебная литература

---

Подписано в печать \_\_\_\_\_ 2010. Формат 60x84/16 Печать  
цифровая

Усл. печ. п. \_\_\_\_\_. Уч. –изд. л. \_\_\_\_\_. Тираж 30. Заказ

---

Отпечатано с готового оригинал-макета, представленного авторами,  
в цифровом типографском центре Издательства Политехнического  
университета:

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29