

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»

В.А. Щепетова

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Рекомендовано Редсоветом университета
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по направлению 280700 «Техносферная безопасность»

Пенза 2013

УДК 502:54(075.8)
ББК 20.1:24я73
Щ56

Рецензенты: доктор технических наук, профессор кафедры неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии Московского университета пищевых производств Н.В. Макаров;
ст. преподаватель кафедры инженерной экологии Пензенского государственного университета архитектуры и строительства И.Н. Симонова

Щепетова В.А.

Щ56 Химия окружающей среды: учеб. пособие / В.А. Щепетова. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 136 с.

Обобщены сведения о химическом строении и процессах, происходящих в окружающей среде. Рассмотрены эколого-химические аспекты нахождения и перемещения химических веществ в биосфере, их трансформации и круговороты в атмосфере, гидросфере и литосфере. Проанализированы основные антропогенные факторы, изменяющие химический состав окружающей среды.

Учебное пособие подготовлено на кафедре «Инженерная экология» и предназначено для использования на занятиях по дисциплине «Химия окружающей среды» студентами, обучающимися по направлению 280700 «Техносферная безопасность».

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2013

© Щепетова В.А., 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие по курсу «Химия окружающей среды» подготовлено с учетом требований Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлению 280700 «Техносферная безопасность» (квалификация – бакалавр).

Учебное пособие состоит из пяти разделов, краткого толкового словаря, библиографического списка и предназначено для использования в качестве дополнительной литературы при изучении дисциплины «Химия окружающей среды».

Данная дисциплина находится на стыке химии и экологии. Знания в области экологии помогут студентам познать строение биосферы, глобальные проблемы окружающей среды, а знания по химии – рассмотреть все вышеперечисленное с помощью химических формул и уравнений.

Вмешательство человека прямо или косвенно оказывает влияние на экологическое равновесие. Ещё древний человек, выжигая леса, нарушал экологическое равновесие, но делал он это в относительно малых масштабах. На современном этапе развития цивилизации воздействие человека на природу приняло такой размах, что нарушение экологического равновесия угрожающим в глобальном масштабе. Деятельность человека на сегодняшний момент настолько соизмерима с мощными силами природы, что сама природа уже не в состоянии справиться с испытываемыми ею нагрузками.

Проблема охраны окружающей среды сложна и многопланова. Она включает не только чисто научные, но и экономические, социальные, политические, правовые, эстетические аспекты. В основе процессов, обуславливающих современное состояние биосферы, лежат химические превращения веществ. Химические аспекты проблемы охраны окружающей среды формируют новый раздел современной химии, названный химической экологией или химией окружающей среды. Это направление рассматривает химические процессы, протекающие в биосфере, химическое загрязнение окружающей среды и его влияние на экологическое равновесие; даёт характеристику основных химических загрязнителей.

Понимание сути проблемы охраны окружающей среды, безусловно, требует знакомства с рядом предварительных понятий, определений, суждений, детальное изучение которых должно способствовать не только более глубокому проникновению в суть вопроса, но и развитию экологического образования.

1. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для продолжения существования жизни на Земле химические элементы должны постоянно циркулировать из внешней среды в живые организмы и обратно, переходя из протоплазмы одних организмов в усвояемую форму для других организмов. Перемещения и превращения веществ и элементов в природе под действием биологических и геологических факторов, сопровождающиеся перераспределением энергии, поступающей от Солнца, образуют **биогеохимические циклы**. Существование биогеохимических циклов создает возможность для саморегуляции системы, что придает экосистеме устойчивость – постоянство процентного состава входящих в неё элементов (*гомеостаз*). Механизмы, обеспечивающие восстановление равновесия в круговороте, возвращение элементов в круговорот, во многих случаях основаны на биологических процессах. Вещества в круговоротах постоянно трансформируются, перестраиваются, обмениваясь атомами, разрываются одни связи и образуются другие, а сами атомы остаются неизменными.

Выделяют *большой*, или *геологический (абиотический)*, круговорот веществ, в основе которого лежит процесс переноса минеральных соединений из одного места в другое в масштабах планеты. Около половины (!) падающей на Землю лучистой энергии расходуется на перемещение воздуха, выветривание горных пород, испарение воды, растворение минералов и т.д. Движение воды и ветра приводит к эрозии, транспорту, перераспределению, осаждению и накоплению механических и химических осадков на суше и в океане. Напластования, образующиеся в море в течение длительного времени, могут возвращаться на сушу – и процессы возобновляются.

В основе *малого*, или *биологического (биотического)*, круговорота веществ в природе лежат процессы синтеза и разрушения органических соединений. Все организмы экосистемы связаны между собой потоками вещества и энергии. В отличие от геологического, биологический круговорот характеризуется ничтожным количеством энергии. На создание органического вещества затрачивается всего около 1 % падающей на Землю лучистой энергии. Энергия, вовлеченная в биологический круговорот, совершает огромную работу по созиданию живого вещества.

Большой и малый круговорот веществ составляют **биогеохимические циклы элементов** – это перемещения и превращения элементов

через косную и органическую природу при активном участии живого вещества. Эти процессы обеспечивают жизнь и составляют одну из главных ее особенностей. Общая схема и взаимосвязь потоков в глобальном круговороте веществ представлена на рис. 1.

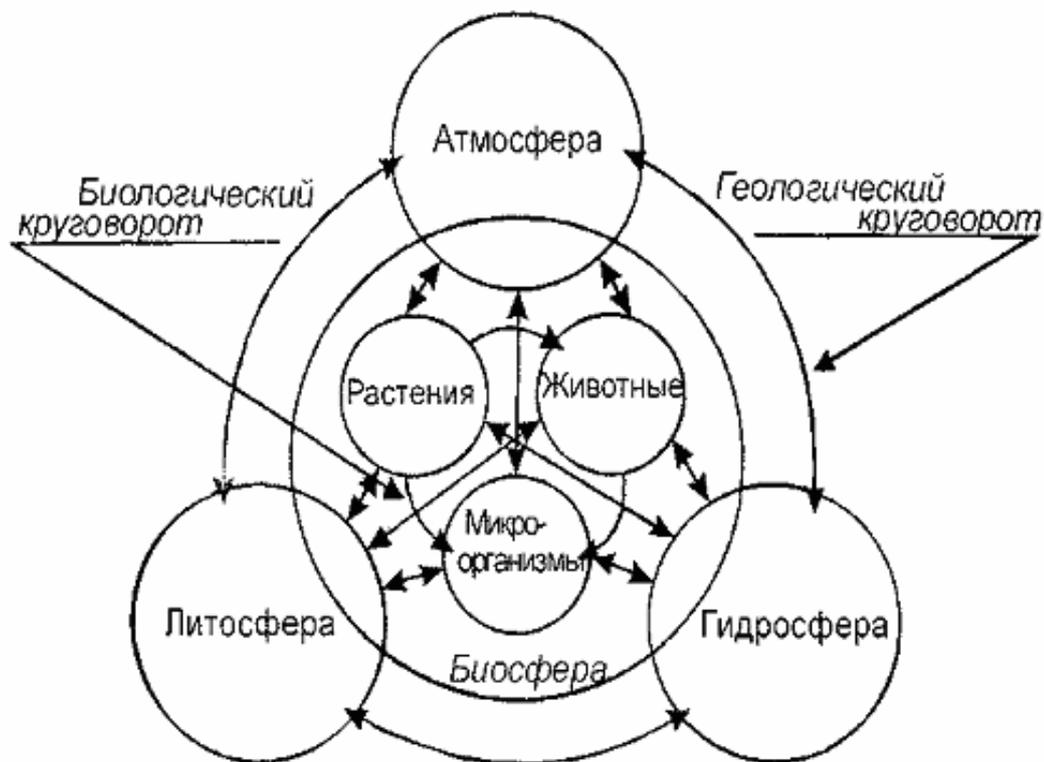


Рис. 1. Схема круговорота веществ в природе, т.е. биогеохимических циклов элементов

В каждом биогеохимическом цикле (то есть для каждого отдельного элемента) можно выделить два фонда:

1) *резервный* – большая масса медленно движущихся веществ, содержащих данный элемент, в основном в составе абиотического компонента;

2) *обменный (подвижный)* – меньший фонд, но более активный. Для него характерен быстрый обмен между организмами и их непосредственным окружением. Цикл представлен пищевой цепью и связан с резервным фондом.

Среди биогеохимических циклов элементов выделяют циклы двух типов: циклы *газообразных* веществ (I) и цикл *осадочных* веществ (II). Такое деление основано на проявлении склонности химических элементов образовывать газообразные соединения (C, O, N, S) и негазообразные вещества (P, Ca, Fe) в условиях Земли.

Нарушения в циклах типа I могут быстро устраняться за счет крупных атмосферных или океанических (и тех, и других) подвижных

фондов. Циклы газообразных веществ с их громадными атмосферными фондами способны возвращаться в исходное состояние.

Самоконтроль циклов типа II затруднен, они легче нарушаются в результате местных пертурбаций, поскольку в этих циклах основная масса вещества сосредоточена в малоактивном резервном фонде.

В связи с хозяйственной деятельностью человека и вовлечением в биосферный поток техногенных продуктов этой деятельности возникли проблемы, обусловленные нарушением природных биогеохимических циклов. Циклы некоторых элементов (например азота, серы, фосфора, калия) стали *природно-антропогенными*, они характеризуются значительной незамкнутостью. Некоторые же соединения и материалы, созданные человеком, например пластмассы, вообще не способны включаться в природные или природно-антропогенные циклы, т. к. не перерабатываются в экосистемах, загрязняют их.

1.1. Цикл кислорода

Переоценить роль кислорода в природе сложно, поскольку это, во-первых, элемент, необходимый для дыхания всего живого, во-вторых, элемент, входящий в состав воды – вещества, поддерживающий жизнь на Земле, а в-третьих – элемент, активнейшим образом участвующий в процессах окисления на планете, и просто элемент, входящий в состав сложных веществ, в том числе живого органического вещества.

Кислород в природе находится:

- в атмосфере в свободном (молекулярном и атомарном) состоянии в виде озона, оксидов, кислородсодержащих анионов, растворенных в атмосферных осадках (например, CO_3^{2-});
- на суше в биомассе в неживом веществе;
- в воде – в Мировом океане – в составе воды в растворенном виде (O_2), в виде растворенных оксидов и кислородсодержащих анионов;
- в геосфере в гранитном слое и осадочной оболочке в виде оксидов и кислородсодержащих анионов.

Необходимо отметить, что представить глобальный круговорот кислорода крайне сложно, поскольку, как указано выше, он входит в состав оксидов (вода, песок и др.), сложных неорганических (соли, минералы и др.) и органических (кислоты, альдегиды, спирты и др.) веществ, которые включены в другие круговороты. Поэтому можно проследить цикл образования и потребления молекулярного кислорода, который представлен на рис. 2.

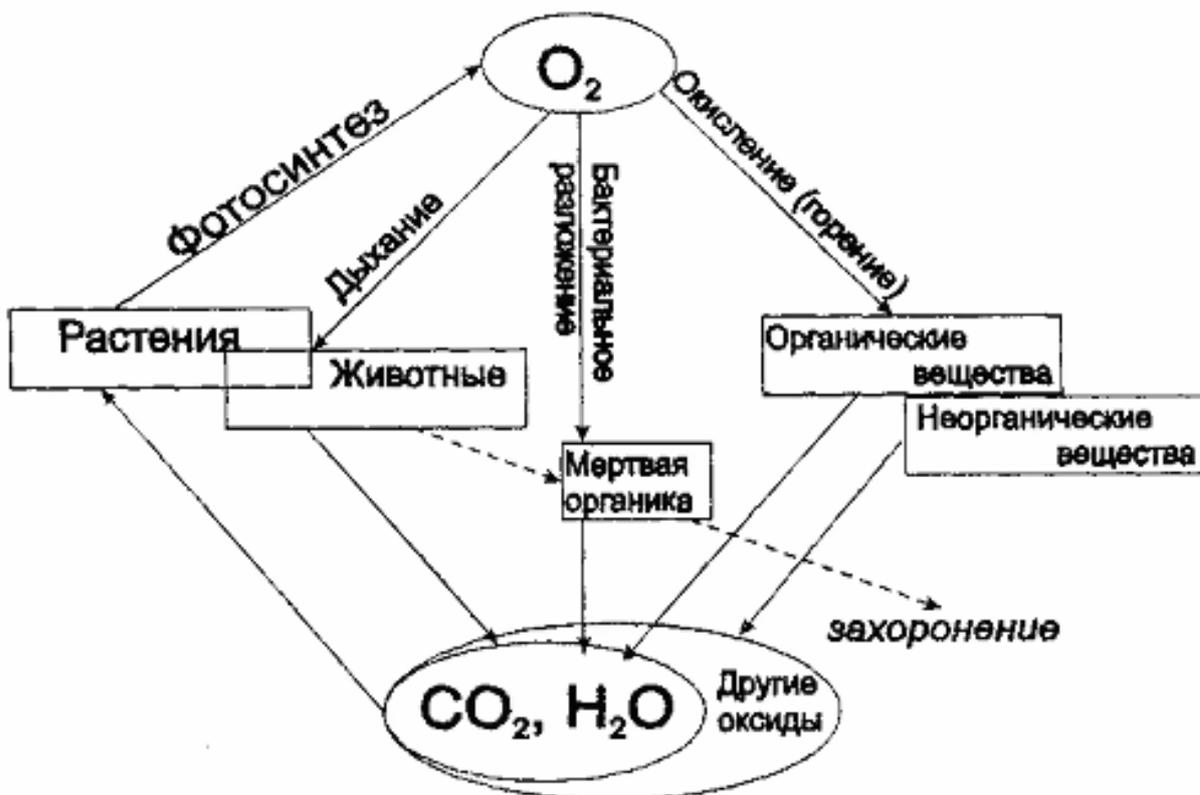
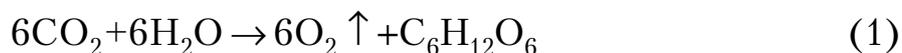


Рис. 2. Схема образования и потребления молекулярного кислорода в биосфере

Основной круговорот кислорода в природе осуществляется в результате жизнедеятельности живого вещества: с одной стороны, процесса фотосинтеза кислорода, с другой стороны, – дыхания, горения и других окислительных процессов.

Лишь 25 % синтезируемого кислорода выделяется растительностью суши, а остальное количество – фотосинтезирующими организмами Мирового океана.



На дыхание растений, животных, человека, выполнение микроорганизмами окислительных реакций расходуется свободный кислород. Например, клеточное дыхание протекает согласно уравнению



где АДФ – аденозиндифосфорная кислота;
АТФ – аденозинтрифосфорная кислота.

Процессы окисления неорганических веществ могут быть представлены следующими реакциями:



а процесс горения – реакциями



Процесс горения, как любая реакция окисления, потребляет кислород. Это происходит в результате природных пожаров, а особенно в результате антропогенной деятельности. Причем сжигание топлива и другие окислительные процессы в промышленности и быту являются неотъемлемой частью круговорота кислорода.

Некоторое количество органического вещества, содержащего кислород, захоранивается, вследствие чего из годового круговорота выводится часть кислорода в связанном виде.

В 2000 г. с учетом всех видов расхода ежегодное потребление кислорода составило 210–230 млрд т (из них 2,6 млрд т в год – на дыхание человечества, а 50 млрд т в год – на промышленные, бытовые нужды и транспорт), тогда как вся фитосфера ежегодно продуцирует 240 млрд т этого газа.

Влияние человека на круговорот кислорода в природе отражается в потреблении кислорода, а из приведенных выше цифр виден масштаб использования кислорода в хозяйственной деятельности человека. Обращает на себя внимание тот факт, что процессов потребления кислорода много, а образования – только один – фотосинтез.

1.2. Цикл углерода

Особенности углерода – способность образовывать одинарные, кратные связи, соединяться в цепи и циклы – сделали углерод основой органических соединений, разнообразных по строению и свойствам.

Углерод в природе находится:

✓ в атмосфере преимущественно в виде CO_2 , CO , растворенном в атмосферных осадках HCO_3^{1-} ;

✓ на суше преимущественно в виде живого органического вещества и органического вещества почв, карбонатов, гидрокарбонатов;

✓ в воде – в Мировом океане – содержится «органический» углерод – в живых организмах и «карбонатный» углерод – CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^{-1} , CO_3^{2-} ;

✓ в геосфере в виде ископаемого топлива (органический С) в кристаллических и вулканических породах (неорганический С в виде карбонатов, карбидов), сорбированного CO_2 в осадочных породах органического и неорганического происхождения.

Биологический круговорот углерода осуществляется благодаря четко отлаженному в ходе эволюции механизму функционирования двух фундаментальных процессов – фотосинтеза и клеточного дыхания.

В процессе фотосинтеза (формула (1)) из углекислого газа и воды образуются органические вещества (прежде всего углеводы), а электромагнитная энергия Солнца переходит в энергию химических связей этих соединений.

Ежегодный прирост биомассы в результате фотосинтеза составляет около 200 млрд т.

Клеточное дыхание – противоположный фотосинтезу процесс (формула (2)), в котором расщепляются углеводы и извлекается из них энергия, которая переводится в форму АТФ и далее используется на различные энергетические нужды клетки.

В противоположность веществу энергия не подчиняется закону цикличности. Для нормальной жизни и клетки, и отдельного организма, и экосистемы Солнце должно непрерывно поставлять на Землю новые и новые порции энергии. Итак, солнечная энергия превращается в химическую энергию органических веществ растений, а от растений передается к животным.

Глобальный круговорот углерода

В глобальном круговороте углерода происходит:

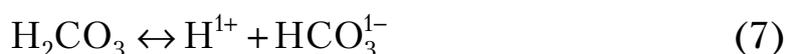
- растворение углекислого газа в Мировом океане и атмосферных осадках (над океаном ($0,33 \text{ мг/л HCO}_3^-$) и над сушей (10 мг/л HCO_3^-));
- водный сток углеродсодержащих веществ с суши в Мировой океан в виде HCO_3^- и органического вещества;
- связывание углерода в виде карбонатов кальция (и магния) биохимически в живых организмах и химически с кальцием речных стоков.

Особый интерес представляет движение масс углекислого газа в пределах биосферы. Содержание CO_2 в различных резервуарах земного шара наглядно показывает роль каждого из них в глобальном цикле углерода:

$$\text{атмосфера / суша / океан / геосфера} = 1 / 3 / 50 / 10.$$

Поскольку роль Мирового океана в круговороте углерода наибольшая (см. табл. 2), то ее следует рассмотреть особо. При этом необходимо учитывать, что:

- в пресной воде CO_2 растворяется лучше, но на поверхности Земли пресных вод неизмеримо меньше, чем соленых;
- растворимость CO_2 уменьшается с возрастанием температуры;
- при растворении углекислого газа в воде образуется слабая угольная кислота, которая диссоциирует ступенчато с образованием карбонат-гидрокарбонатной системы



Схематичное движение масс CO_2 следующее: углекислый газ активно растворяется в холодной воде приполярных районов океана; холодная вода имеет большую плотность, поэтому массы воды с повышенным содержанием CO_2 опускаются на глубину Мирового океана и в виде мощных холодных течений перемещаются к экватору, где они постепенно нагреваются, уменьшается их плотность, затем поднимаются наверх и освобождаются от избытка углекислого газа.

Т а б л и ц а 1

Содержание углерода в Мировом океане в разных формах

Содержание углерода	«Органический» углерод	Растворенный CO_2	«Карбонатный» углерод
Хим. форма	$(\text{CH}_2\text{O})_n$	CO_2	HCO_3^{1-}
Концентрация	1,5 мг/л растворенного 0,02 мг/л взвешенного	0,75 мл/л	143 мг/л HCO_3^{1-}
Содержание	$2,1 \cdot 10^{12}$ т $\text{C}_{\text{орг}}$	$141 \cdot 10^{12}$ т	$38,6 \cdot 10^{12}$ т C_k $196 \cdot 10^{12}$ т HCO_3^{1-}

Таким образом, глобальная динамика масс углерода в биосфере определяется двумя крупными циклами массообмена. Первый из них обеспечивается ассимиляцией CO_2 и H_2O путем фотосинтеза органического вещества и его последующего разложения с образованием CO_2 .

Второй цикл обусловлен процессом поглощения природными водами и выделения углекислого газа при химическом взаимодействии CO_2 и H_2O с образованием карбонат-гидрокарбонатной системы.

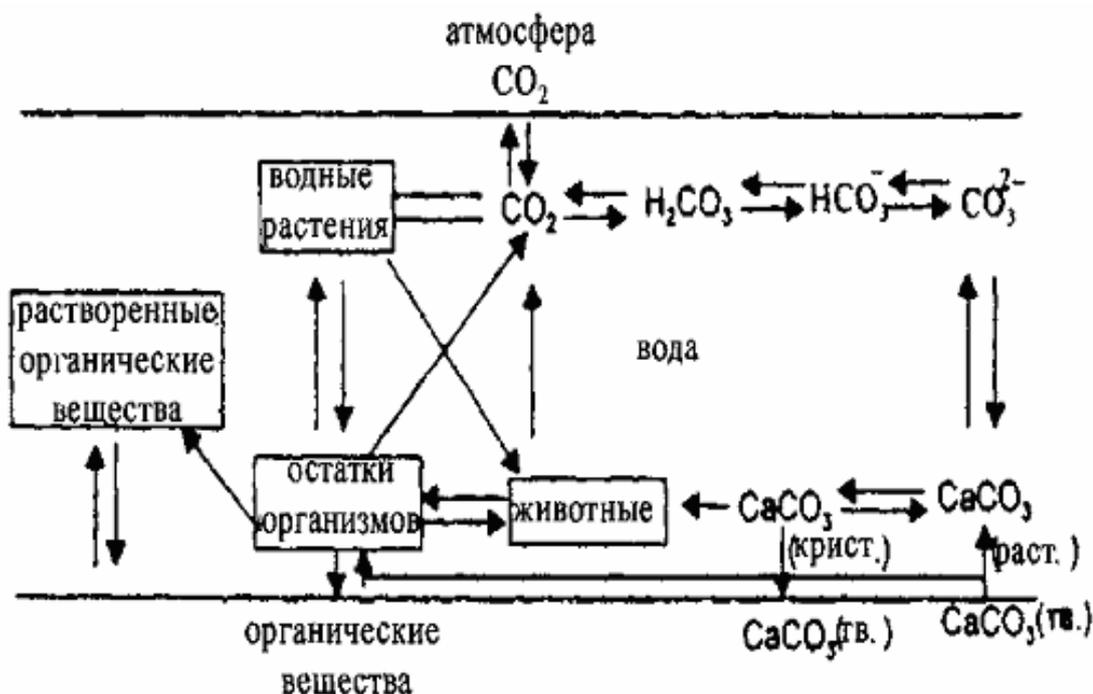


Рис. 3. Схема превращения соединений углерода в океане

Оба цикла неразрывно связаны с деятельностью живого вещества. Характерной чертой двух главных циклов массообмена является их незамкнутость и выведение из циклов некоторого количества углерода в форме неживого органического вещества и карбонатов металлов. Приведенная на рис. 3 схема превращений соединений углерода в Мировом океане лишь часть глобального круговорота углерода, левая часть этой схемы, в которой отражена роль живых организмов, характерна и для суши.

Влияние человека на круговорот углерода в природе

Масштабная добыча органического углеродного топлива приводит к уменьшению его запасов. Следствием сжигания органического углеродного топлива является выделение большого количества CO_2 и CO в атмосферу. В результате синтеза полимерных материалов, не перерабатываемых природой, углерод выводится из круговорота и загрязняется окружающая среда. Вырубка лесов и распахивание почв, строительство городов и т.д. ведут к изменению количества и нарушению круго-

оборота растительной биомассы суши и, как следствие, к нарушению баланса поглощаемого CO_2 и выделяемого O_2 .

1.3. Цикл азота

Азот в биосфере находится:

✓ в атмосфере в молекулярном состоянии в виде оксидов, в составе сложных анионов;

✓ на суше в живом веществе, по разным оценкам, 0,6–3 % сухой биомассы в составе белков и нуклеиновых кислот;

✓ в воде – в Мировом океане – в растворенном виде в составе ионов NH_4^{1+} , NO_2^{1-} , NO_3^{1-} , в живых организмах, в мертвом органическом веществе;

✓ в геосфере в гранитном слое и осадочной оболочке в виде солей NH_4^{1+} , NO_2^{1-} , NO_3^{1-} .

Цикл азота служит примером сложного и хорошо забуференного круговорота газообразных веществ, способного к быстрой саморегуляции.

Азот – важнейший компонент белков и нуклеиновых кислот, но растения не могут брать его непосредственно из атмосферы, т.к. способны усваивать лишь связанный с кислородом или водородом азот, то есть переведенный в ионы аммония или нитрат-ионы.

На рис. 4 схематически представлено превращение азота в результате биохимических реакций.

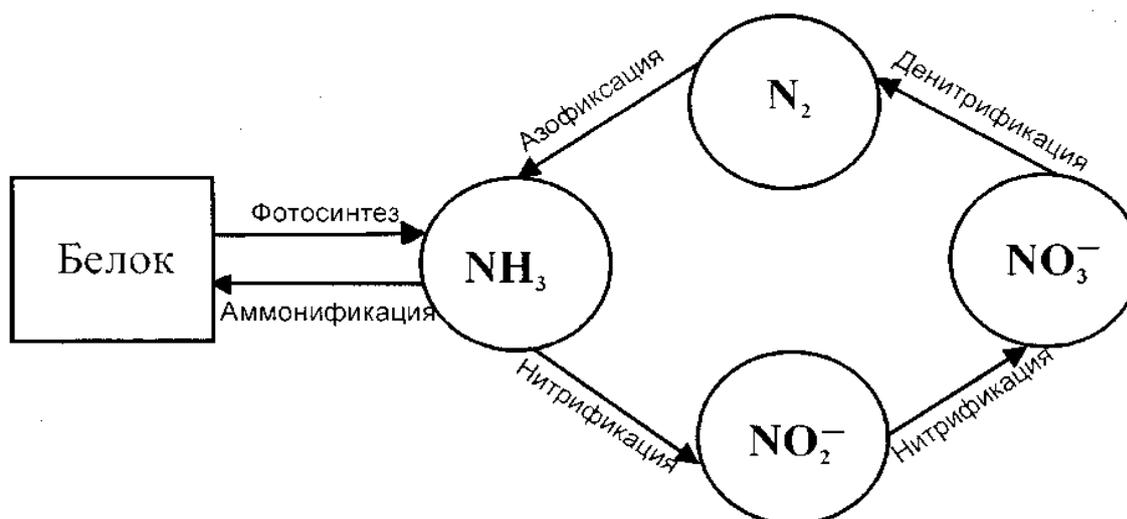


Рис. 4. Схема превращений азота в биотическом круговороте

Азофиксация – биологическая фиксация азота – процесс связывания атмосферного азота некоторыми свободноживущими и симбиотическими бактериями-азофиксаторами. Азофиксирующей способностью обладают свободноживущие бактерии, например, рода *Azotobacter*, клубеньковые бактерии бобовых растений, например, рода *Rhizobium*. Установлено, что сине-зеленые водоросли *Anabena*, *Nostok*, многие водные и почвенные бактерии, примитивные грибы (актиномицеты) в клубеньках ольхи и других деревьев также обладают этим свойством (всего около 160 видов).

Биологическая фиксация азота идет в автотрофном и гетеротрофном ярусах экосистем, в аэробных и анаэробных условиях. Один квадратный метр, засеянный бобовыми (например соей), обеспечивает фиксацию 10–30 г азота в год. Активность фермента нитрогеназы, «обслуживающей» у бактерий фиксацию азота, зависит от присутствия микроэлемента молибдена.

Для расщепления молекулы азота бактериям необходимо большое количество энергии на разрыв тройной связи $N\equiv N$. Бактерии в клубеньках бобовых расходуют на фиксацию 1 г атмосферного азота около 10 г глюкозы (примерно 167,5 кДж), синтезируемой растениями на свету. При промышленной фиксации азота для получения NH_3 также расходуется много энергии горючих ископаемых; поэтому азотные удобрения стоят дороже других.

Фотосинтез – процесс образования растениями кислорода и органических соединений из углекислого газа и воды под действием солнечного излучения – требует питательных веществ, в том числе и азота, для жизнедеятельности растений. Азот в виде ионов аммония или нитрат-ионов поглощается растениями, а затем проходит по всей пищевой цепи и в виде детрита и мочевины $(NH_2)_2CO$ попадает к редуцентам. Часть редуцентов способна переводить этот азот в ионы аммония, которые вновь используют растения.

Аммонификация – процесс разложения органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов и ведущий к образованию NH_3 , NH_4^{1+} .

Распад наиболее сложных высокомолекулярных азотсодержащих органических веществ – белков – идет в несколько стадий.

1. Расщепление белков до аминокислот микроорганизмами, вырабатывающими ферменты протеазы

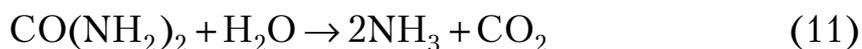
белки → пептоны → полипептиды → аминокислоты

2. Разложение аминокислот бактериями, актиномицетами, грибами как в аэробных, так и в анаэробных условиях



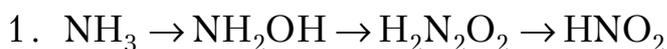
Аммонификация – первая стадия минерализации азотосодержащих органических соединений. При аммонификации могут образовываться также сероводород H_2S , индол C_8H_7N , скатол C_9H_9N , этилмеркаптан C_2H_5SH и др. Все эти вещества обладают неприятным резким запахом; поэтому распад белков часто называют гниением.

В результате белкового обмена в организмах животных выделяется мочевины $CO(NH_2)_2$, которая тоже служит источником NH_3 :



Ион NH_4^{1+} усваивается растениями, вовлекается в процессы гумификации, частично фиксируется, а также подвергается нитрификации. Он может быть поглощен в почвенном комплексе или фиксирован тройными глинистыми минералами. Содержание фиксированного аммония в почвах меняется от 1–2 до 10–12 ммоль-экв / 100 г почвы.

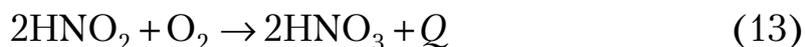
Нитрификация – окисление аммиака до нитратов и нитритов при участии нитрифицирующих бактерий. Этот процесс протекает в два этапа:



(аммиак → гидроксилламин → гипонитриты → нитриты) при участии бактерий *Nitrosomonas* суммарно:



2. При участии бактерий *Nitrobacter*



Реакции нитрификации идут с выделением энергии, которую бактерии используют для своей жизнедеятельности, то есть они являются хемоавтотрофами. Образовавшиеся при нитрификации нитриты и нитраты могут быть потенциальным источником кислорода в анаэробных условиях. Нитрификация протекает в почвах в окислительных условиях при величине окислительно-восстановительного потенциала около 0,4–0,5 В.

Нитрат-ион частично вымывается, поглощается растениями, подвергается денитрификации, биогеохимический цикл азота замыкается.

Денитрификация – процесс восстановления нитрат-ионов до молекулярного азота, осуществляемый почвенными анаэробными бактериями-денитрофикаторами (например, род *Pseudomonas* или *Micrococcus*)



Денитрификация протекает с потреблением энергии за счет жизнедеятельности бактерий.

Безазотистые органические вещества окисляются за счет нитратов и нитритов, которые при этом восстанавливаются до газообразного азота, вновь поступающего в атмосферу



или



где $\text{C}_{\text{орг}}$ и $[\text{CH}_2\text{O}]$ означает органическое вещество. Реакция денитрификации, замыкающая цикл азота, показывает, как молекулярный азот возвращается в атмосферу.

Необходимо отметить энергетические взаимоотношения между компонентами круговорота азота, необходимые для его осуществления.

Ступенчатый процесс разложения белков до нитратов служит источником энергии для организмов, осуществляющих это разложение. А обратный процесс требует других источников энергии, таких, как органическое вещество или солнечный свет. Следует подчеркнуть, что для фиксации азота необходимы большие затраты энергии, т.к. много ее идет на разрыв тройной связи в молекуле N_2 , чтобы с добавлением водорода из воды произошло превращение в две молекулы аммиака. В процессах превращения

выделение энергии

----->

протоплазма – аминокислоты – аммиак – нитрит – нитрат

<-----

поглощение энергии

справа налево требуются затраты энергии, слева направо выделяется энергия.

Наибольший биологический круговорот азота происходит в Мировом океане. Однако отличительной особенностью от круговорота на суше является то, что в воде уже имеются растворенные ионы NH_4^{1+} , NO_2^{1-} , NO_3^{1-} , способные усваиваться организмами, поэтому не требуется предварительной азотфиксации молекулярного азота.

Ежегодно в глобальном круговороте биотическим сообществом усваивается около 109 т азота. При этом 80 % его поступает с суши и воды и лишь около 20 % добавляется «нового» азота из атмосферы.

Глобальный круговорот азота

Основные потоки азота в глобальном круговороте можно представить следующим образом:

- обмен азотом между атмосферой и почвой осуществляется в результате азотфиксации и денитрификации, выпадения азотосодержащих атмосферных осадков и поступления с вулканическими газами;
- в водоемы соединения азота поступают с суши – с поверхностным и дренажным стоком с городских и сельских территорий; с подземными водами; с городскими и промышленными стоками; со сточными водами сельскохозяйственных производств; из атмосферы – с кислотными осадками;
- количество азота, попадающего в донные осадки и выходящего из круговорота, малое.

В масштабе биосферы, благодаря механизмам обратной связи и большому резервному фонду, круговорот азота относительно совершенен. На рис. 5 схематически представлена часть круговорота азота – превращения в Океане, однако левая часть схемы, отражающая участие живых организмов, характерна и для суши.

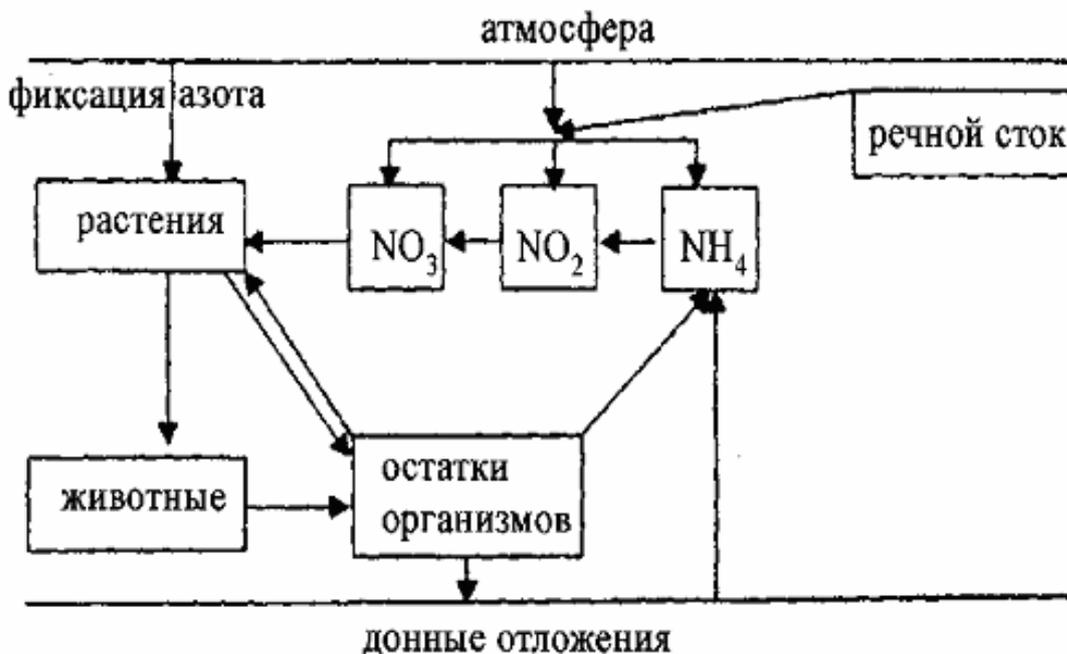


Рис. 5. Схема превращений соединений азота в Мировом океане

Влияние человека на круговорот азота в природе

Существенное изменение в структуре глобального массообмена азота связано с индустриальной фиксацией молекулярного азота из атмосферы, производством на этой основе азотных удобрений и внесением их в почву. Кроме того, значительное количество оксидов азота поступает в атмосферу с выбросами промышленных предприятий и транспорта и в гидросферу с бытовыми и промышленными стоками.

1.4. Цикл серы

Сера в природе находится:

✓ в атмосфере в виде оксидов, сероводорода, растворенного SO_4^{2-} в атмосферных осадках, летучих органических производных серы;

✓ на суше в биомассе $8,5 \cdot 10^9$ т сера в составе серосодержащих белковых веществ, в неживом веществе – 0,5 % сухой биомассы;

✓ в воде – в Мировом океане – в растворенном виде (в виде сульфатов) $1,2 \cdot 10^{15}$ т серы, в фотосинтетиках океана $0,07 \cdot 10^9$ т серы, в консументах океана $0,05 \cdot 10^9$ т S;

✓ в геосфере в гранитном слое ($8,5 \cdot 10^{15}$ т S) и осадочной оболочке ($9,3 \cdot 10^{15}$ т S) в виде сульфидов и сульфатов, причем сульфидов больше, чем сульфатов (0,064 и 0,04 %, соответственно, в гранитном слое).

В биосфере серы имеется больше, чем ее могло быть извлечено из гранитного слоя континентального блока земной коры даже при полном его разрушении. Распределение масс серы в биосфере свидетельствует о том, что эти массы не выщелочены из гранитного слоя при его выветривании, а принесены в биосферу в результате дегазации мантии, то есть с вулканическими газами в виде SO_2 и H_2S .

Основные черты биогеохимического круговорота серы:

1) обширный резервный фонд – в почве и отложениях и меньший – в атмосфере;

2) ключевая роль в быстрообмениваемом фонде принадлежит специализированным микроорганизмам;

3) взаимодействие геохимических и метеорологических процессов (дождь, эрозия, осадкообразование, выщелачивание) с сугубо биологическими процессами (продукция и разложение).

Геохимический круговорот серы

Общая схема геохимического превращения серы представлена на рис. 6.

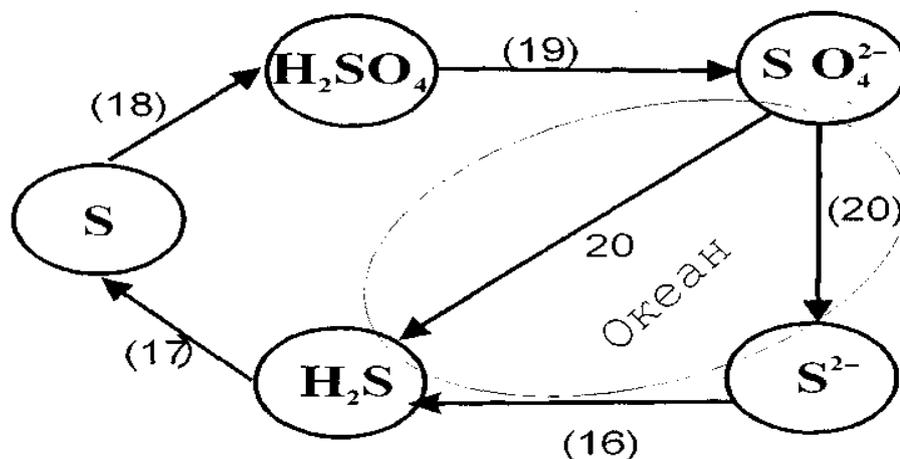
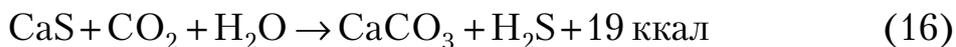
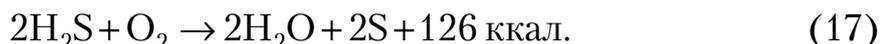


Рис. 6. Схема превращений– химических реакций (16)–(20) – соединений серы в биогеохимическом цикле

Действие воды и углекислого газа на расположенные близко к поверхности земли сульфиды привело к постепенному превращению их в углекислые соли и выделению сероводорода, например, по реакции



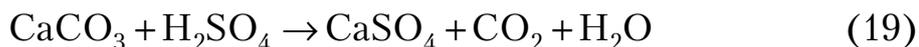
При взаимодействии с кислородом, а также под влиянием тиобактерий сероводород окисляется до свободной серы:



При недостатке кислорода сера накапливается с образованием залежей, а при избытке кислорода воздуха постепенно превращается в серную кислоту:



Получившаяся серная кислота, реагируя с различными солями, содержащимися в почве или воде, превращается в сульфаты:



Наряду с окислительными процессами в цикле участвуют и восстановительные процессы, ведущие к переводу серной кислоты в сероводород. В частности, сульфаты, уносимые водами рек в моря, образуют пласты, которые в результате геологических смещений земной коры попадают в более глубокие слои Земли. Здесь под влиянием повы-

шенных температур они реагируют с увлеченными при осаждении органическими веществами с образованием сероводорода:



Получившийся сероводород выходит на поверхность земли либо прямо в газообразном состоянии, либо предварительно растворившись в подземных водах. Восстановление сульфатов до сульфидов происходит под влиянием бактерий при разложении органических веществ под слоем воды. Другой восстановительный путь проходят сульфаты, содержащиеся в почве в результате вовлечения в биологический круговорот.

Биологический круговорот серы

Извлекаемые из почвы растениями сульфаты претерпевают сложные химические превращения, в результате которых образуются серосодержащие белковые вещества. Последние часто усваиваются животными, а после отмирания животных и растений разлагаются микроорганизмами, при этом сера в виде сероводорода возвращается в круговорот.

Влияние человека на круговорот серы в природе

В результате антропогенной деятельности дополнительно к природным процессам сульфиды переводятся в сульфаты при производстве серной кислоты и выплавки металлов из сульфидных руд.

Основной техногенный поток серы в атмосферу связан с эмиссией сернистых газов при сжигании минерального топлива и выплавке металлов.

Главными путями загрязнения природных вод растворимыми соединениями серы являются смыв удобрений и сточные воды предприятий химической, горной и металлургической промышленности.

Однако техногенные выбросы соединений серы в окружающую среду не нарушают баланса масс, мигрирующих в глобальном цикле серы. В то же время соединения серы в промышленных и бытовых отходах оказывают губительное воздействие на биоту обширных регионов, создавая опасность для нормального функционирования этого самого главного звена биосферы.

1.5. Цикл фосфора

Важное значение фосфора в биосфере обусловлено тем, что без этого элемента невозможен синтез белков. Экзотермическая реакция аденозинтрифосфата с фотосинтезированными углеводами обеспечивает энергией последующие биохимические реакции. Наряду с углеродом, кислородом, водородом, азотом и серой, фосфор является элементом, необходимым для существования живого вещества, а его количество часто определяет биомассу планеты и ее продуктивность. Резервуаром фосфора служит не атмосфера, а горные породы и другие отложения, образовавшиеся в прошлые геологические эпохи.

Круговорот фосфора – пример более простого осадочного цикла с менее совершенной саморегуляцией. Для глобального цикла фосфора определяющее значение имеет миграция элемента в тесно связанных системах биологического круговорота и континентального стока.

Для **биологического круговорота** важно, что фосфор в почве находится в усваиваемой растениями форме – в виде фосфатов, поэтому он легко усваивается продуцентами и проходит по всей пищевой цепи. Образующееся мертвое органическое вещество разлагается бактериями, и фосфор возвращается в круговорот в виде фосфатов. Фосфор, как и азот, значительно активнее участвует в биологическом круговороте в океане, чем на суше. В океане в биологический круговорот фотосинтетиков ежегодно вовлекается $1210 \cdot 10^6$ т фосфора, а на суше, с учетом сельскохозяйственных культур, – $345 \cdot 10^6$ т. Причем, несмотря на низкую растворимость, фосфор долго задерживается в океане благодаря деятельности живых организмов, стремящихся не выпускать этот дефицитный элемент из пищевых цепей.

Геохимический круговорот фосфора

Поскольку резервуаром фосфора служат горные породы, то поступление фосфора в океан обеспечивается континентальным стоком. В нем фосфор находится в составе комплексных анионов, дисперсного органического вещества и минеральных взвесей. Необходимо отметить, что с веществом в океан выносятся в 10 раз меньше фосфора, чем аналогичной формы азота. Несмотря на небольшие массы, эти формы обладают большой реакционной способностью и образуют основной резерв для использования в биологическом круговороте.

Ветровой вынос фосфора с континентов существенного значения в балансе не имеет. Следует отметить, что эта масса представляет собой прочносвязанный фосфор.

Перенос фосфора из океана на сушу через атмосферу в форме аэрозолей незначителен и не может компенсировать вынос элемента с водным стоком с суши в океан.

Медленное, но непрекращающееся осаждение фосфора в океане неуклонно выводит его из миграционных циклов. Выведение масс фосфора в осадочные толщи ориентировочно составляет $2-10 \cdot 10^6$ т/год. Глобальный цикл фосфора является наименее замкнутым по сравнению со всеми ранее рассмотренными элементами. Характерная особенность глобального цикла фосфора – отсутствие постоянно действующего геохимического потока, возвращающего крупные массы элемента на сушу.

Прогрессирующая потеря фосфора континентами может быть восполнена только поступлением в зону гипергенеза осадочных пород, в которых был аккумулярован элемент (*гипергенез* – совокупность процессов физико-химического преобразования пород в верхних частях земной коры и на ее поверхности под действием атмосферы, гидросферы и живых организмов при низких температурах). Учитывая длительный период выведения фосфора из океана (десятки миллионов лет), можно предположить, что функционирование его глобального цикла поддерживается тектоническими процессами, перемещающими обогащенные фосфором осадочные породы в зону выветривания.

Влияние человека на круговорот фосфора в природе

Влияние антропогенного фактора на цикл фосфора складывается из:

1) добычи 1 млн т/год фосфорсодержащих пород, причем, после использования в различных областях человеческой деятельности большая часть этого фосфора выключается из круговорота;

2) внесения в почву фосфорных удобрений $14 \cdot 10^6$ тР/год, значительная часть которых смывается и служит главным источником эвтрофикации озер и мелководных прибрежных участков эпиконтинентальных морей;

3) рыболовства, в результате которого на сушу возвращается около 6000 т/год элементарного фосфора;

4) загрязнения окружающей природной среды соединениями фосфора в составе промышленных и бытовых стоков.

Контрольные вопросы

1. Понятие о кругооборотах веществ в природе. Виды кругооборотов. Понятие о резервном фонде вещества.
2. Глобальные кругообороты азота и фосфора в природе.
3. Что представляет собой гомеостаз?
4. Какие химические элементы называют биофильными и почему?
5. Как связаны между собой циклы углерода и кислорода в биосфере?
6. Особенности большого круговорота веществ в природе.
7. Опишите круговорот азота в биосфере.
8. В чем особенности круговорота азота и фосфора?
9. Опишите круговорот серы.
10. Что представляют собой биогеохимические циклы элементов?
11. Каково влияние человека на круговорот кислорода в природе?
12. Перечислите процессы, происходящие с азотом в биосфере.
13. Влияние микроорганизмов на миграцию азота в биосфере.
14. Особенности малого круговорота веществ в природе.
15. Что представляют собой резервный и обменный фонды биогеохимического цикла?

2. ХИМИЯ АТМОСФЕРЫ

Атмосфера – газовая оболочка Земли – это смесь молекулярных, диссоциированных и ионизированных газов, которые находятся на различных высотах и между которыми происходят постоянные реакции, обуславливающие возникновение как более легких, так и тяжелых частиц. Все это приводит к «перемешиванию» атмосферы и к постоянству ее основного состава.

Параметры атмосферы: масса $5,15 \cdot 10^{15}$ т, высота – 50–55 км – стратосфера, 2000–3000 км – экзосфера.

Роль атмосферы на планете переоценить трудно: человек ежедневно потребляет 12–15 кг воздуха, вдыхая ежеминутно 5–100 л, может прожить без воздуха ~5 минут.

2.1. Состав и строение атмосферы

Общий состав атмосферы почти одинаков по всей Земле в результате высокой степени перемешивания в пределах атмосферы. В горизонтальном направлении перемешивание осуществляется благодаря вращению Земли. Вертикальное перемешивание в основном является результатом нагревания поверхности Земли приходящим солнечным излучением.

Однако по химическому составу вся атмосфера Земли подразделяется на нижнюю – **гомосферу** (до 100 км), имеющую состав, сходный с приземным воздухом, и верхнюю – **гетеросферу** неоднородного химического состава. Гетеросфера находится настолько высоко (сотни километров), что давление здесь крайне низкое. Граница, которая разделяет эти две части, называется *турбопаузой*.

По физическим свойствам атмосфера имеет ярко выраженное слоистое строение и подразделяется на несколько сфер (рис. 7).

Тропосфера – это нижняя часть атмосферы, в которой сосредоточено более 75 % массы всей атмосферы ($5 \cdot 10^{18}$ кг). Ее высота определяется интенсивностью вертикальных (восходящих или нисходящих) потоков воздуха, вызванных нагреванием земной поверхности. Поэтому на экваторе она простирается до высоты 16–18 км, в умеренных широтах – до 10–11 км, а на полюсах – до 8 км. Отмечено закономерное понижение температуры воздуха с высотой – в среднем на $0,6$ °C на каждые 100 м.

Высота 11,8 км принимается за среднюю границу тропосферы, называемую *тропопаузой*, которая на экваторе находится на высоте 16–18 км, над умеренными широтами – до 10–12 км, а на полюсах – 8–10 км.



Рис. 7. Структура атмосферы

Стратосфера простирается выше тропосферы до высоты 50–55 км. В стратосфере находится 20 % всей массы атмосферы. Температура у ее верхней границы повышается, что связано с наличием здесь пояса озона на высоте 20–30 км, в зависимости от широты.

Мезосфера – верхняя граница этого слоя располагается до высоты 80 км. Главная ее особенность – резкое понижение температуры до $-75...90\text{ }^{\circ}\text{C}$ у ее верхней границы. Здесь фиксируются серебристые облака, состоящие из ледяных кристаллов. Верхней границей мезосферы является *мезопауза*, в зоне которой температура достигает $\sim 190\text{ K}$ ($-83\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ионосфера (термосфера) располагается до высоты 800 км, для нее характерно значительное повышение температуры (более $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Под действием ультрафиолетового излучения Солнца газы находятся в

ионизированном состоянии. С ионизацией газов связано свечение газов и возникновение полярных сияний. Ионосфера обладает способностью многократно отражать радиоволны, что обеспечивает дальнюю радиосвязь на Земле.

Экзосфера располагается выше 800 км и простирается до 2000–3000 км. Здесь температура превышает 2000 °С. Скорость движения газов приближается к критической величине 11,2 км/с. Преобладают атомы водорода и гелия, которые образуют вокруг Земли корону, простирающуюся до высоты 20 тыс. км.

Сухой воздух, лишенный примесей, по составу практически одинаков по всей территории Земли. Состав атмосферного воздуха над незагрязненной территорией приведен в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Валовый состав незагрязненного воздуха

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание
Азот	78,04 %	Аргон	0,934 %
Кислород	20,94 %	Неон	18,18 ppm
Вода	0,5–4 %	Гелий	5,24 ppm
Углекислый газ	360 ppm	Криптон	1,14 ppm
Метан	1,7 ppm	Ксенон	0,087 ppm
Водород	0,5 ppm		

Параметры, характеризующие атмосферный воздух, такие, как температура, давление и химический состав, изменяются с высотой относительно уровня моря, а параметры, характеризующие нижние слои атмосферы, зависят также от географической широты (рис. 8).

Наиболее полно изучен нижний слой атмосферы – тропосфера. Совершенствование методов газового анализа в дальнейшем, возможно, приведет к обнаружению дополнительных, до сих пор неизвестных компонентов воздуха. Кроме того, основные составные части атмосферы следует разделить на группы: *постоянные, переменные и случайные*. К первой относят кислород, азот и инертные газы, содержание этих составных частей практически не зависит от того, в каком месте взята проба воздуха; ко второй группе – углекислый газ и водяной пар. В третью группу входят случайные компоненты, определенные местными условиями (например, около металлургических комбинатов – диоксид серы, в местах разложения органических соединений – аммиак).

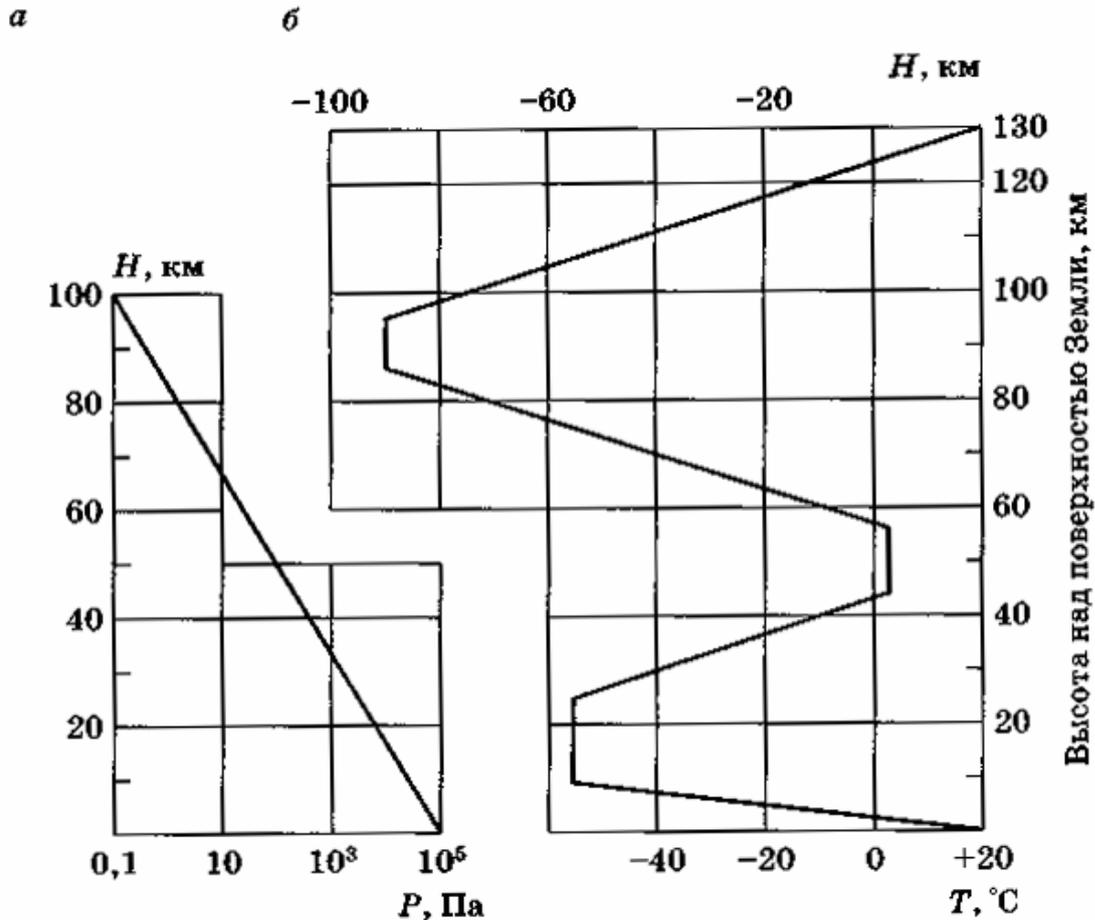


Рис. 8. Изменение давления (а); температуры (б) над поверхностью Земли

2.2. Эволюционные изменения в атмосфере

Происхождение атмосферы неразрывно связано с образованием Земли. Однако на сегодня уже нет оснований принимать ранее выдвигавшееся предположение о том, что атмосфера, как и океан, постепенно появлялась на поверхности Земли на протяжении геологической истории. Имеющиеся данные указывают на то, что океан и атмосфера существовали ещё до того, как Земля сформировалась в планету. В настоящее время отдаётся предпочтение тому, что эволюция атмосферы происходила под влиянием следующих факторов: 1) концентрирования вещества межпланетного пространства; 2) выделения газов при вулканической деятельности; 3) химического взаимодействия газов атмосферы с компонентами гидросферы и литосферы; 4) диссоциации молекул воздуха под влиянием солнечного ультрафиолетового

и космического излучения; 5) биогенных процессов в живом веществе биосферы; 6) антропогенной деятельности ноосферы.

Имеется основание считать, что первичная атмосфера Земли была богата CO_2 и бедна O_2 . Затем в результате фотодиссоциации воды в атмосфере появился кислород, количество которого начало особенно интенсивно расти в результате биогенных процессов с момента зарождения жизни на Земле (~3 млрд лет назад). Около 500 млн лет назад количество кислорода в атмосфере было много больше, чем сейчас, но впоследствии в результате интенсивной вулканической деятельности снизилось до современного уровня. Что же касается углекислого газа, то здесь картина обратная. Вначале содержание CO_2 в атмосфере на порядок превышало современный уровень, затем уменьшилось в такой степени, что 500 млн лет назад оно стало заметно ниже современного уровня и достигло его лишь значительно позже.

Представления об эволюции земной атмосферы наиболее полно согласуются с большинством геологических и биогеохимических данных, которыми располагает современная наука. И хотя многие детали этой эволюции остаются ещё непознанными, сам факт длительного и сложного развития атмосферы, находящейся в многоплановом взаимодействии с литосферой, гидросферой и биосферой, остаётся неоспоримым.

2.3. Функции атмосферы

✓ *Дыхательная функция* – атмосфера содержит кислород, который необходим для дыхания всего живого на планете.

✓ *Теплорегулирующая функция* – газовая оболочка предохраняет Землю от чрезмерного остывания и нагревания. Лучистая энергия Солнца частично поглощается атмосферой. Достигая поверхности Земли энергия частично поглощается почвой и водоемами, а частично отражается в атмосферу. Если бы Земля не была окружена газовой оболочкой, то в течение одних суток амплитуда колебаний температуры достигла бы $200\text{ }^\circ\text{C}$ ($-100\dots+100\text{ }^\circ\text{C}$). Еще больше была бы разница между зимними и летними температурами. Сейчас средняя температура на Земле составляет $\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$.

✓ *Распределение света* – воздух атмосферы разбивает солнечные лучи на миллион мелких лучей, рассеивает их и создает то равномерное освещение, к которому мы привыкли. Наличие воздушной оболочки придает нашему небу голубой цвет, т.к. молекулы основных элементов и примесей воздуха рассеивают лучи с короткой длиной волны, то есть

фиолетовые, синие и голубые. По мере удаления от Земли, а следовательно, и уменьшения плотности и загрязнения воздуха цвет неба становится темнее, воздушная оболочка приобретает густо-синюю, а в стратосфере черно-фиолетовую окраску.

✓ *Защитная функция* – газовая оболочка спасает все живое на Земле от губительных ультрафиолетовых, рентгеновских и космических лучей. Верхние слои атмосферы частично поглощают, частично рассеивают эти лучи. Атмосфера защищает нас от крупных и мелких метеоритов, которые под влиянием земного притяжения с огромной скоростью (от 11 до 64 км/с) врезаются в атмосферу планеты, раскаляются там в результате трения о воздух и на высоте около 60–70 км по большей части сгорают.

✓ *Обеспечивает звукопроводимость* – наличие воздуха обеспечивает распространение звука. Без атмосферы на Земле царил бы тишина, невозможна была бы даже человеческая речь.

2.4. Некоторые химические реакции, протекающие в атмосфере

Реакции, обуславливающие защитные свойства атмосферы

Одной из наиболее важной характеристикой атмосферы Земли является наличие озонового слоя, который ослабляет часть ультрафиолетового спектра электромагнитного излучения Солнца.

Различают ближнее ультрафиолетовое излучение (УФИ) с $200 < \lambda < 400$ нм и дальнее, или вакуумное, с $10 < \lambda < 200$ нм. По биологическому эффекту в диапазоне ближнего УФИ выделяют три области:

1. УФИ – А с $320 \text{ нм} < \lambda < 400 \text{ нм}$;
2. УФИ – В с $290 \text{ нм} < \lambda < 320 \text{ нм}$;
3. УФИ – С с $200 \text{ нм} < \lambda < 290 \text{ нм}$.

Область УФИ – А. Эта область примыкает к «фиолетовому концу» области видимого света; несмотря на то что имеет незначительный отрицательный эффект, положительно влияет на все живое. Под действием УФИ – А в организме вырабатывается витамин D. УФИ – А способствует образованию загара и пигментации кожи.

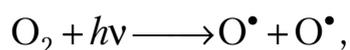
Область УФИ – В. При небольших дозах способствует образованию загара, активизирует обмен веществ, но при больших дозах может вызвать ожоги, а также злокачественные новообразования кожи.

Область УФИ – С. Излучение данной области очень вредно. Оно отрицательно влияет на нуклеиновые кислоты, белки живых организмов.

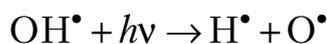
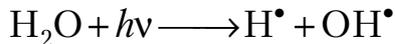
В спектре солнечного света, достигающего поверхности Земли, наряду с видимым светом и инфракрасным излучением присутствуют только УФИ – А и сильно ослабленное УФИ – В. Излучение в диапазоне УФИ – В задерживается озоном, в диапазоне УФИ – С – кислородом, а в диапазоне дальнего УФИ – другими газами. Происходит это за счет фотодиссоциации.

Фотодиссоциация – это диссоциация молекул с образованием свободных радикалов в результате поглощения *фотона* – нейтральной элементарной частицы, переносчика электромагнитного излучения.

Фотон способен произвести химическое воздействие на встретившуюся ему молекулу или атом только в том случае, если обладает достаточной энергией. Например, для фотодиссоциации молекул кислорода



требуется поглощение фотона с энергией больше 495 кДж/моль. Другой пример – фотодиссоциация воды

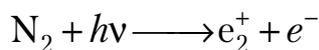


Эти процессы очень важны, т. к. используют интенсивное ультрафиолетовое излучение Солнца, которое, достигая поверхности Земли, может губительно действовать на живые организмы.

Хотя в верхних слоях воды очень мало, она тем не менее вносит свой вклад в защитные функции атмосферы. Образующийся гидроксильный радикал OH^\bullet обладает высокой активностью и способствует очищению атмосферы, поскольку играет роль детергента, превращающего сложные органические и минеральные загрязнители в растворимые вещества, которые легко удаляются из атмосферы с осадками. Этот радикал взаимодействует практически со всеми соединениями в атмосфере. Несмотря на то что гидроксильный радикал очищает атмосферу, он участвует в образовании губительных кислотных дождей.

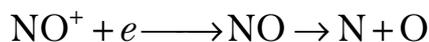
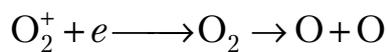
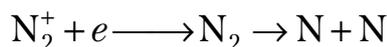
Поступающая из космоса радиация проходит через верхние слои атмосферы и взаимодействует с газами, наиболее коротковолновая часть излучения вызывает их ионизацию.

Ионизация – образование ионов из молекул и атомов под действием солнечного излучения (фотоионизация), в меньшей мере – под действием потоков электронов и протонов, идущих от Солнца.



Кроме того, в верхних слоях атмосферы протекают реакции с участием ионов, такие, как диссоциативная рекомбинация, перенос заряда и реакция обмена.

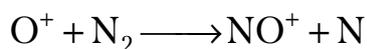
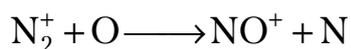
Диссоциативная рекомбинация – реакция иона с электроном с образованием нейтральной молекулы, которая в разреженных условиях верхней атмосферы быстро диссоциирует.



Перенос заряда – реакции молекулярного иона с нейтральной частицей, сопровождающиеся переносом электрона. Такая реакция идет только в том случае, если энергия ионизации молекулы, теряющей электрон, меньше энергии ионизации молекулы, образующейся в результате переноса заряда, например:



Реакции обмена, которые сопровождаются разрывом химической связи.



Химические процессы в тропосфере с участием свободных радикалов

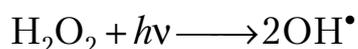
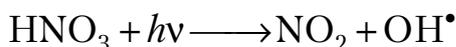
В химических превращениях различных веществ в тропосфере ключевое место занимает **ОН-радикал**, стимулирующий протекание химических реакций. Этот радикал (**ОН•**) образуется в результате фотохимически инициируемой реакции разложения озона. При фотоллизе O_3 образуется атомарный кислород в электронно-возбужденном состоянии по реакции



Взаимодействие O^* с молекулами воды, диффундирующими из тропосферы в стратосферу, происходит с образованием радикалов **ОН•**:



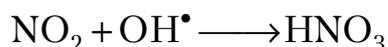
ОН•-радикал образуется в тропосфере в результате реакций фотохимического разложения азотсодержащих соединений (HNO_2 , HNO_3) и пероксида водорода (H_2O_2):



Концентрация **ОН•** в тропосфере составляет $(0,5-5,0) \cdot 10^6 \text{ см}^3$.

Несмотря на то что большинство газов, содержащихся в микроколичествах в атмосфере, пассивны в реакциях с основными компонентами воздуха, образующийся радикал **ОН•** может вступать в реакции со многими соединениями атмосферы. В тропосфере радикалы **ОН•** участвуют преимущественно в реакциях с оксидами азота, углерода и углеводородами.

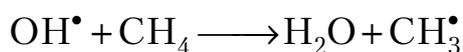
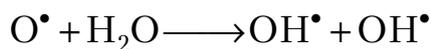
При взаимодействии радикалов **ОН•** с оксидами азота образуются азотистая и азотная кислоты:



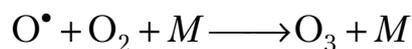
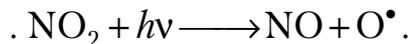
Эти реакции являются важной составляющей образования кислотных дождей.

Радикалы OH^\bullet обладают высокой реакционной способностью и в реакциях окисления углеводородов. Наибольшим по массе и наиболее типичным органическим загрязнителем атмосферы является метан.

Окисление CH_4 под действием OH^\bullet -радикалов сопряжено с окислением NO , который катализирует процесс окисления метана. Радикально-цепной механизм этого процесса включает общую для всех тропосферных процессов стадию инициирования OH^\bullet и цикл экзотермических реакций продолжения цепи, характерных для окисления органических соединений:



с последующим протеканием реакций:



В результате брутто-реакция окисления CH_4 в присутствии NO как катализатора и при воздействии солнечного света с длиной волны 300–400 нм запишется в виде:



Окисление метана приводит к образованию тропосферного озона и формальдегида.

Рост приземной концентрации озона представляет угрозу для растительного и животного мира Земли.

Образующийся при окислении метана формальдегид далее окисляется радикалами OH^\bullet до оксида углерода(II):



Оксид углерода(II) является вторичным загрязнителем атмосферы.

В тропосферных процессах гидроксильный радикал принимает участие в окислении простых соединений серы, в частности H_2S и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, а также в окислении серосодержащих органических соединений и аминов.

Фотохимическое окисление серосодержащих органических соединений играет ведущую роль в образовании SO_2 в районах, не подверженных антропогенному загрязнению.

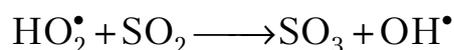
Оксид серы(IV) в тропосфере, подвергаясь фотохимическому превращению, трансформируется в возбужденные молекулы SO_2^* со временем жизни 8 мс:



Дальнейшее окисление SO_2^* кислородом воздуха ведет к образованию SO_3

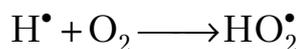


К образованию SO_3 приводит также окисление SO_2 под действием HO_2^* -радикалов:

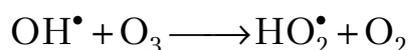


Наличие оксидов серы в атмосфере обуславливает выпадение кислотных дождей.

Другим радикалом, играющим значимую роль в атмосфере, является **гидропероксидный радикал HO_2^*** . Его образование наряду с приведенными выше промежуточными реакциями может проходить и другими путями, например при взаимодействии атомарного водорода (который образуется при окислении CO до CO_2) с кислородом:



Гидропероксидные радикалы образуются также при взаимодействии OH^* с озоном и пероксидом и играют важную роль в химии атмосферы:



Установлено, что радикал HO_2^\bullet эффективно взаимодействует с оксидом азота с образованием OH^\bullet -радикала:



Процесс рекомбинации HO_2^\bullet -радикалов является основным источником образования атмосферного пероксида водорода:



Как видно из вышеизложенного, все атмосферные, в том числе и радикальные, процессы связаны между собой и зависят от содержания основных и примесных компонентов воздуха, интенсивности излучения Солнца в различных интервалах длин волн и т.д.

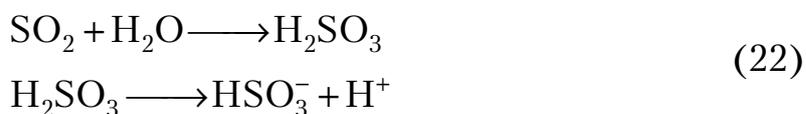
Участие воды в химических процессах атмосферы

Вода играет важную роль в миграции и трансформации различных химических веществ в атмосфере. Вода в атмосфере находится в виде дымки, тумана, входит в состав облаков, а также выпадает в виде дождя. В частицах дымки вода присутствует в виде тонкой пленки жидкости на твердой поверхности, а в каплях дождя – в виде гомогенной жидкой фазы. Время жизни капель невелико – от нескольких минут в случае больших дождевых капель до часа в каплях облаков.

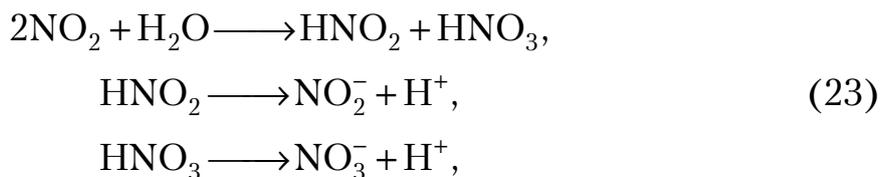
В среднем около 10 % тропосферы Земли постоянно занято облаками. Облачный слой покрывает более половины поверхности Земли и имеет толщину от нескольких сотен до тысяч метров. Образование жидкой воды тесно связано с появлением в атмосфере аэрозолей – твердых и жидких частиц, обладающих малыми скоростями осаждения и находящихся во взвешенном состоянии. Каждая капелька влаги в атмосфере, возникающая при конденсации водяных паров, – это своего рода микроводоем с определенным химическим составом. На границе раздела воздух – вода этого микроводоема интенсивно протекают процессы газожидкостного обмена с окружающей воздушной средой.

Помимо растворенных атмосферных газов, в каплях воды находятся растворенные и твердые минеральные и органические вещества, содержащиеся в атмосфере. Наиболее растворимыми газами являются оксид серы(IV), формальдегид и аммиак. В то же время вещества, участвующие в кислотно-основных и кето-енольных превращениях, обладают повышенной растворимостью за счет образования в растворе других химических форм.

Например, растворимость SO_2 будет повышаться вследствие взаимодействия его с водой с последующей диссоциацией сернистой кислоты:



Хорошая растворимость NO_2 связана с протеканием следующих реакций:



а повышенная растворимость формальдегида – с реакцией



В капле воды под действием солнечной энергии и электрических разрядов могут происходить различные химические превращения, главным образом окислительного характера, с участием кислорода и продуктов его активации.

В химии облаков и капель дождя играют важную роль присутствующие в газовой фазе окислители O_3 , H_2O_2 и образующиеся в результате фотохимических процессов свободные радикалы OH^\bullet и HO_2^\bullet , а также их органические аналоги – RO_2^\bullet , ROOH^\bullet и др.

Атмосферная влага содержит значительные концентрации пероксида водорода: в дожде содержание H_2O_2 достигает 10–4 моль/л, в снеге – 10–5 моль/л. Концентрация органических окислителей в облаках и дождевой воде может достигать 4,10–5 моль/л. Пероксокислоты и органические пероксиды обладают высокой растворимостью и в водной фазе могут играть роль окислителей типа H_2O_2 . Органические окислители и H_2O_2 ответственны за появление в атмосферной влаге и в дождевой воде органических кислот.

Фотокатализ и фотосорбция в земной атмосфере

Гетерогенные фотокаталитические реакции и фотосорбция на поверхности твердых аэрозольных частиц в тропосфере вносят заметный вклад в глобальную химию атмосферы. Фотостимулированные процессы в тропосфере у поверхности Земли, пока редко принимаемые в расчет при обсуждении различных сценариев эволюции атмосферы,

могут протекать на поверхности пылевых частиц под действием ближнего УФ, видимого и даже ИК света и играть существенную роль в иницировании многочисленных важных химических превращений. Основой для такой оценки послужили хорошо известные параметры атмосферы, позволяющие рассматривать ее как глобальный фотокаталитический реактор с хорошо известным фоновым распределением как потоков солнечного света, так и содержания фотокатализаторов, то есть твердых аэрозольных частиц.

В качестве фотокатализаторов могут выступать катионы многих переходных металлов (Cu^{2+} , Mn^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$), капельки водных аэрозолей с растворенными катионами этих же металлов, твердые аэрозоли, содержащие оксиды TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , CaO , MgO , находящиеся в частицах песка и сажи, сульфиды некоторых металлов и многое другое. Эти фотокатализаторы активны даже при воздействии относительно мягкого светового излучения, в том числе квантов видимого света. Для наиболее распространенных в природе оксидов-изоляторов, таких, как SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , при облучении солнечным светом более типичны процессы фотоадсорбции.

Фотокаталитические реакции компонентов атмосферы можно разделить на две группы:

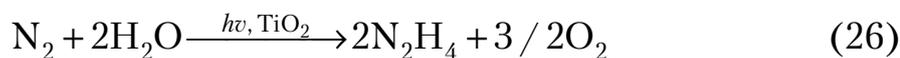
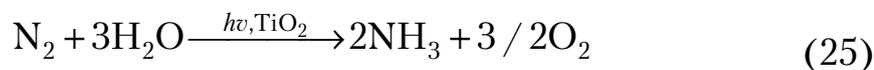
1) реакции основных компонентов атмосферы, приводящие к образованию следовых соединений;

2) реакции следовых компонентов, приводящие к их удалению из атмосферы.

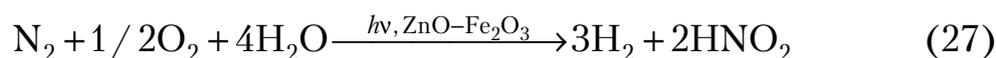
Многие из этих реакций были зафиксированы и даже подробно изучены в лабораториях.

Из ожидаемых фотокаталитических реакций основных компонентов атмосферы можно выделить следующие процессы:

1. Восстановление азота до аммиака и гидразина:



2. Окисление азота водой и кислородом воздуха:



3. Разложение воды на кислород и водород:



4. Окисление воды кислородом с образованием перекиси водорода:



5. Восстановление CO_2 с образованием различных органических соединений, например:

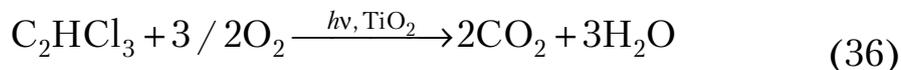
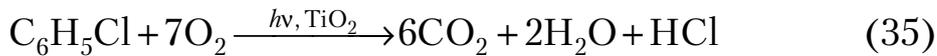


Для следовых атмосферных соединений можно ожидать протекания фотокаталитических реакций следующих основных типов:

1. Реакции полного окисления (минерализации) углеводородов, например:



2. Реакции полного окисления (минерализации) галогенсодержащих углеводородов, например:



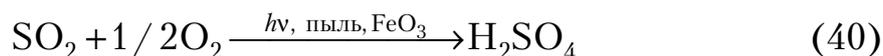
3. Реакции полного окисления (минерализации) кислородсодержащих органических соединений, например: спиртов, фенолов, кислот, кетонов, альдегидов, ПАВ и др.



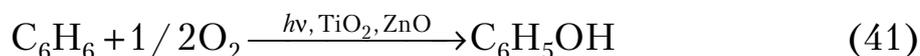
4. Реакции разложения H_2S и NO_x :



5. Реакции окисления SO_2 :



6. Других более сложных реакций, например селективного окисления некоторых летучих органических веществ:



Согласно современным представлениям, в фотокатализ основной вклад вносят оксиды железа, титана и цинка, присутствующие в природных аэрозолях в достаточном количестве, в фотосорбцию – оксиды магния и кальция. Поскольку результатом фотокаталитического превращения многих газов является полная их минерализация, то это играет огромную роль в процессах естественной очистки атмосферы. Основным генератором твердых материковых аэрозолей, работающих как «почки» атмосферы Земли, являются огромные пустыни. То же можно сказать о лесных пожарах, в результате которых выделяется огромное количество оксидов щелочно-земельных металлов, которые являются эффективными сорбентами для некоторых фреонов.

2.5. Изменение состава атмосферы под действием природных, геохимических, биологических, антропогенных источников

Существует множество источников микрокомпонентных примесей в атмосфере, которые можно разделить по различным категориям, например геохимические, биологические и антропогенные.

Геохимические источники

Самыми мощными геохимическими источниками являются переносимая ветром **пыль и морские брызги**, поставляющие огромные количества твердых веществ в атмосферу. Пыль – это в основном почва регионов Земли. Если эта пыль достаточно тонка, то она может распространяться на большие площади и играть важную роль в перераспределении материала. Морские брызги служат источником частиц соли NaCl, участвующих в различных физико-химических атмосферных процессах.

Системы, где твердые или жидкие частицы распределены в газовой фазе, называются *аэрозолями*. Обычно размеры частиц аэрозолей ограничивают интервалом $10^{-7} \dots 10^{-3}$ см. Аэрозоли можно разделить на три большие группы. К первой относится пыль – скопления, состоящие из твердых частиц, диспергированных в газообразной среде. Вторая группа – это дымы. К дымам относятся все аэрозоли, которые получаются при конденсации газа. Наконец, третья группа – это туманы, скопление жидких частиц в газообразной среде.

Отличительное свойство аэрозольных систем – их неустойчивость. *Седиментация, испарения, конденсация, электромагнитные поля, броу-*

новское движение – самые разнообразные физические факторы способны вызвать изменения в аэродисперсной системе. В свою очередь, проявление каждого из этих факторов зависит от свойств самих аэрозолей.

Выбросы взвешенных частиц в атмосферу начались с возникновением нашей планеты. Естественным источником атмосферных аэрозолей служат вулканы и гейзеры, разрушающиеся горные породы и пылевые бури, почвенная эрозия и лесные пожары и т.д. Природные выбросы аэрозолей всегда влияли на среду человеческого обитания. Однако, будучи уравновешенными общим круговоротом веществ в природе, они не вызывали глубоких изменений. Антропогенные же факторы приняли такой размах, что природные круговороты в конце концов не могут компенсировать перегрузки. Достаточно сказать, что сейчас в земной атмосфере находится во взвешенном состоянии около 20 млн т частиц, из которых примерно три четверти приходится на долю выбросов промышленных предприятий. Большая часть атмосферных аэрозолей остается в тропосфере и 80 % из них – на высоте не более 1 км. Время их пребывания в атмосфере зависит от размеров частиц и обычно ограничивается тремя днями на высоте не более 1 км и тридцатью днями в верхних слоях тропосферы.

Основной параметр, характеризующий взвешенные частицы, – это их размер. Как отмечалось, он колеблется в широких пределах. Наиболее опасными для наших легких являются частицы от 0,5 до 5 мкм; более крупные задерживаются в полости носа, более мелкие в дыхательных путях не оседают, и мы их выдыхаем.

Под действием гравитационных, электрических, центробежных, звуковых, магнитных сил частицы перемещаются, как бы раздвигая на своем пути газовую среду. Ее сопротивление, эквивалентное силе трения и препятствующее движению частицы, определяется известным законом Стокса:

$$F = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v,$$

где F – сила трения;

r – радиус частицы;

v – ее скорость;

η – вязкость среды.

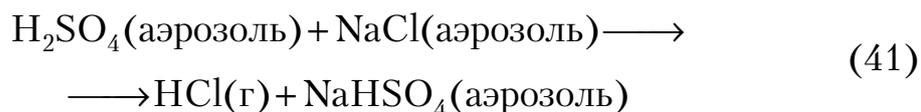
Используя закон Стокса, можно определить скорость осаждения частиц под влиянием силы тяжести (седиментация). Расчеты показывают, что в спокойном воздухе скорость осаждения частиц размером 100 мкм составляет 25 см/с, 10 мкм – 0,3 см/с, а 1 мкм – всего 0,0003 см/с. Это означает, что частицы размером 100 мкм при

высоте источника выброса 10 м осядут за 40 с, а размером в 1 мкм – лишь за 93 ч. Результаты этого простого расчета показательны с двух точек зрения. Медленное оседание аэрозолей предопределяет изменение прозрачности воздуха, а быстрое их оседание может отрицательно сказаться на зеленом покрове Земли.

Прозрачность – одна из важных характеристик атмосферы. Уменьшение прозрачности может существенно повлиять на климат и на эффективность фотосинтеза. Например, при мощных извержениях вулканов в атмосферу выбрасываются сотни миллионов тонн частиц пыли. Кроме того, в верхние слои атмосферы попадает огромное количество сернистого газа, который, окисляясь под действием солнечных лучей и реагируя с водяным паром, образует аэрозоль серной кислоты. Все это увеличивает отражательную способность верхних слоев атмосферы (так называемое «альbedo» атмосферы).

Переносимые ветром в виде частиц соли **морские брызги** весьма реакционноспособны в атмосфере.

Частицы соли из океанов гигроскопичны, и во влажных условиях эти крошечные кристаллы NaCl притягивают воду и образуют концентрированный капельный раствор, или аэрозоль. Этот процесс принимает участие в образовании облаков. Капельки могут быть также местом протекания важных химических реакций в атмосфере. Если в капельках растворяются сильные кислоты, например азотная (HNO₃) или серная (H₂SO₄), то может образоваться соляная кислота (HCl). Считается, что этот процесс является важным источником HCl в атмосфере:



Приносить частицы в атмосферу могут также **метеоры**. Это очень небольшой источник по сравнению с переносимой ветром пылью или лесными пожарами, но метеоры играют важную роль в верхних частях атмосферы, где плотность газов невысока. Здесь даже небольшой вклад может быть очень значителен, и металлы, приносимые с метеорами, вступают в ряд химических реакций.

Наземные вулканы – наибольший источник пыли, которая в результате особенно сильных извержений может выноситься и в стратосферу. Издавна известно, что вулканические частицы могут влиять на глобальную температуру, задерживая солнечный свет. Они также могут нарушать химические процессы на больших высотах, поскольку служат также огромным источником не только пыли, но и таких газов,

как диоксид серы SO_2 , углекислый газ CO_2 , хлористый водород HCl и фтористый водород HF . Эти газы вступают в реакции в стратосфере, образуя другие частицы, из которых важнейшей является H_2SO_4 .

Вулканы – это весьма непостоянный источник частиц как во времени, так и в пространстве. Сильные вулканические извержения редки. Бывает, что проходят годы без больших извержений и затем вдруг одновременно высвобождается больше вещества, чем за многие предыдущие десятилетия. Извержения происходят в очень специфичных районах, где расположены действующие вулканы. Кроме крупных извержений, в результате которых большое количество вещества попадает в верхние слои стратосферы, следует учитывать и небольшие выбросы из вулканических трещин и расселин, из которых газы медленно выходят в нижние слои атмосферы в течение очень длительного времени. Баланс между этими двумя типами вулканических источников точно неизвестен, хотя для SO_2 он составляет, вероятно, 50:50.

Радиоактивные элементы пород, в основном калий-40, генерирует в процессе распада атомы газа аргона, а именно его изотопа аргона-40, который составляет основную часть аргона в атмосфере (0,93 %). Содержание изотопа ^{40}K в естественной смеси невелико (0,012 %), однако вклад его в естественный фон излучения может достигать 30 %.

Тяжелые элементы радий (Ra), уран (U) и торий (Th) также могут высвобождать газы. Распад радия, например, приводит к образованию радона (Rn, радиоактивный газ с периодом полураспада 3,8 дня). Серии уран-ториевых распадов приводят к образованию α -частиц, являющихся ядрами гелия. Когда эти ядра захватывают электроны, гелий поступает в атмосферу. Ежегодно во всех геосферах в результате радиоактивного распада, по различным оценкам, образуется от 2000 до 5000 т гелия. Практически весь гелий, имеющийся в атмосфере Земли, накопился в результате радиоактивного распада за 4,5 млрд лет существования Земли. Среднее время жизни гелия в атмосфере нашей планеты до того, как он диссипирует в космическое пространство, составляет 107 лет.

Таким образом, концентрация гелия в атмосфере в состоянии устойчивости определяется балансом между его радиоактивным излучением из коры и потерей из верхних слоев атмосферы.

Биологические источники

В отличие от геологических источников биологические не являются крупным прямым источником поступления частиц в атмосферу,

за исключением лесных пожаров (лесные пожары служат значительным источником углерода, т.е. частиц сажи).

Кроме того, живой лес играет большую роль в обмене газов с атмосферой. Основные газы атмосферы O_2 и CO_2 вовлечены в процессы дыхания и фотосинтеза. Однако лесами выделяются также огромные количества следовых органических соединений. Такие терпены, как пинен и лимонен, придают лесам их чудесный аромат (рис. 9).

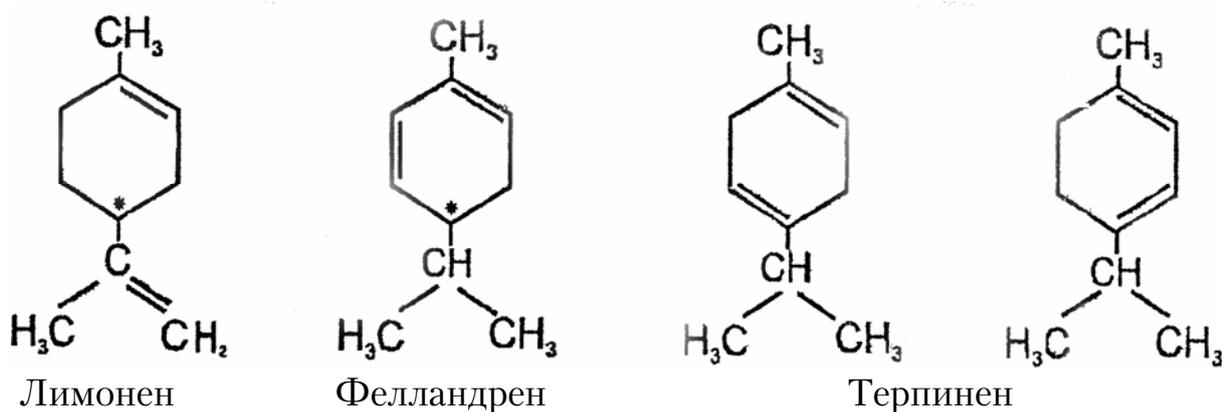
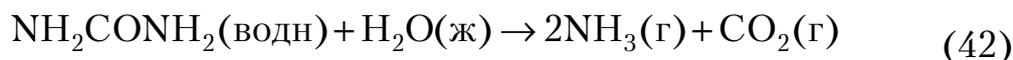


Рис. 9. Следовые органические соединения

Леса являются также источниками органических кислот, алькодегидов и других органических соединений.

Хотя леса представляют мощный источник газов, особенно важную роль в генерации атмосферных следовых газов играют микроорганизмы. Метан – газ, который накапливается вследствие протекания реакций в анаэробных системах. Влажные почвы маршей и рисовников, как и пищеварительный тракт жвачных животных, например крупного рогатого скота, служат средой обитания микроорганизмов.

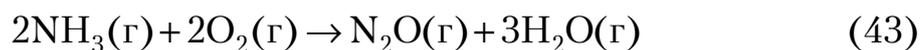
Почвы Земли богаты соединениями азота, дающими начало всему спектру активных химических процессов с участием азота, в результате которых накапливаются многие азотсодержащие следовые газы. Можно взять мочевины (NH_2CONH_2), присутствующую в моче животных, как типичное азотное соединение почв, накапливаемое биологическим путем. В результате гидролиза NH_2CONH_2 разлагается до аммиака NH_3 и CO_2 согласно уравнению



Если почва, где произошел этот гидролиз, имела щелочную реакцию, то выделяется газообразный NH_3 , тогда как в условиях кислой среды он прореагирует с образованием иона аммония:



Растения могут поглощать почвенные NH_3 или NH_4^+ прямым путем, а некоторые микроорганизмы, например *Nitrosomonas*, окисляют NH_4^+ , используя его в качестве источника энергии в процессе дыхания так же, как другие клетки используют восстановленные соединения углерода. Одной из возможных является реакция



Это биологический источник оксида азота(I) (N_2O), важного и достаточно устойчивого газа тропосферы. В природе существуют и другие реакции с участием соединений азота, в процессе которых образуются газы NH_3 , N_2 , N_2O и оксид азота NO .

Деятельность микроорганизмов в океанах также является мощным источником следовых газов. Морская вода обогащена растворенными сульфатами и хлоридами и, в меньшей степени, солями других галогенов: фтора, брома, йода. Морские микроорганизмы используют эти элементы в метаболизме, в результате чего образуют серу и галогенсодержащие следовые газы.

Органические сульфиды, продуцируемые морскими микроорганизмами, вносят особо существенный вклад в наполнение серы в атмосфере. Наиболее типичным соединением является диметилсульфид ДМС; $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$. Это летучее соединение образуется морским фитопланктоном, например, *Phaeocystis pouchetii*, в верхних слоях океана в процессе гидролиза бета-диметил-сульфопропионата ДМСП; $[(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}]$ до ДМС и акриловой кислоты (CH_2CHCOOH):



Другим важным соединением серы, выделяемым океанами, является карбонилсульфид (COS). Он может образоваться в результате реакции между дисульфидом углерода (CS_2) и водой:



Несмотря на то, что его поток в атмосферу меньше, чем ДМС, из его устойчивости следует, что он будет накапливаться в больших кон-

центрациях. Эти серосодержащие газы малорастворимы в воде, что способствует их выходу из океанов в атмосферу.

Хорошо известно существование органических галогенпроизводных в атмосфере. Несмотря на очевидную зависимость от антропогенного источника, представленного жидкостями, применяемыми для химчистки, в огнетушителях и распыляемыми аэрозолями, существует также множество биологических источников. Метилхлорид (CH_3Cl), наиболее распространенный в атмосфере галогенуглеводород, происходит в первую очередь из плохо изученных морских источников; некоторый вклад вносят также микробиологические процессы на суше и сгорающая биомасса. Бром- и йодсодержащие органические соединения также выделяются океанами, а распределение морского йода по поверхности суши служит значительным источником этого необходимого следового элемента для млекопитающих (базедова болезнь, возникающая в результате дефицита йода, особенно распространена в областях, удаленных от океана).

Контрольные вопросы

1. Состав атмосферы, содержание микро- и макропримесей. Время пребывания основных компонентов в атмосфере.

2. Особенности химических превращений в верхних слоях атмосферы. Зависимости давления и температуры атмосферы над поверхностью океана.

3. Основные характеристики фотохимических реакций. Формирование ионосферы Земли.

4. Озоновый слой планеты, процессы образования и гибели озона.

5. Изменение состава атмосферы под действием природных, геохимических, биологических, антропогенных источников.

6. Рекреационная (восстановительная) способность следовых веществ в атмосфере (процессы удаления газов растениями, твердыми веществами, водой, в процессе химических реакций)

7. Температурные инверсии, устойчивость атмосферы. Особенности протекания фотохимических реакций в воздухе городов. Образование озона, пероксиацетилнитрата и его гомологов.

8. Пути поступления и стока соединений серы и азота. Процессы сухого и мокрого осаждения примесей.

9. Городская атмосфера. Сходство и различие причин образования смога в Лондоне и Лос-Анджелесе. Особенности состава воздуха в помещениях.

10. Влияние загрязненного воздуха на здоровье, последствия загрязнения воздуха (разрушение зданий, материалов, гибель растений, животных и др.).

11. Перечислите основные функции атмосферы.

12. Рассмотрите изменение давления и температуры с изменением высоты над уровнем моря.

13. Охарактеризуйте эволюционные изменения в атмосфере.

14. Перечислите реакции, обуславливающие защитные свойства атмосферы.

15. Рассмотрите химические процессы, происходящие в атмосфере с участием свободных радикалов.

3. ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Гидросфера – это водная оболочка Земли, которая включает Мировой океан, воды суши (реки, озера, ледники), подземные воды.

Гидросфера – составная часть биосферы, непрерывная оболочка Земли – это система вода – пар, состоящая из соленой воды (моря, океаны), пресной воды (реки, озера, водохранилища), твердой воды (снежный покров, ледники), а также пронизанной водой или парами воды литосферы и атмосферы. Понятие «гидросфера» включает в себя все свободные воды Земли, которые не связаны химически и физически с минералами земной коры, т.е. могут двигаться под действием сил гравитации либо теплоты.

Вода обладает рядом уникальных особенностей, отличающих ее от большинства других жидкостей, что влияет на строение и жизнедеятельность организмов:

- высокая универсальная растворяющая способность, поверхностное натяжение, скрытая теплота плавления льда, теплопроводность, диэлектрическая проницаемость;
- полярность молекулы;
- полная прозрачность в видимом участке спектра;
- наивысшая среди жидкостей и твердых тел удельная теплоемкость;
- аномально высокая для жидкости удельная теплота испарения;
- способность испаряться и сублимироваться при любой температуре;
- малая сжимаемость;
- источник кислорода, выделяемого при фотосинтезе, и донор ионов водорода в фотосинтетических реакциях;
- наличие максимальной плотности при +4 °С.

3.1. Состав гидросферы

Общая масса воды, по оценкам, составляет $2 \cdot 10^{18}$ т. Большая часть нашей планеты покрыта Мировым океаном – 71 %. Объем Мирового океана составляет немногим больше 0,1 % объема Земного шара, а по массе – 0,023 %. Толщина слоя океанической воды в среднем равна 0,03 % земного диаметра. Содержание воды в различных объектах представлено в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Содержание воды в различных объектах

Часть гидросферы	Объем воды, 10^3 км^3	% от общего объема
Мировой океан	1370000	94
Подземные воды	60000	4,0
в т.ч. зоны активного водообмена	4000	0,3
Ледники	24000	1,7
Озера	280	0,02
Почвенная влага	80	0,01
Пары атмосферы	14	0,001
Реки	1,2	0,0001
Вся гидросфера	1454000	100,0

Гидросфера находится в состоянии непрерывного движения, развития и обновления. Круговорот воды в гидросфере называется гидрологическим циклом. Хотя объем водяных паров, содержащихся в атмосфере мал ($0,013 \cdot 10^6 \text{ км}^3$), вода постоянно движется через этот резервуар. Она испаряется с поверхности океанов ($0,423 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$) и суши ($0,073 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$). Таким образом, ежегодно с поверхности Земли испаряется 0,5 млн км^3 воды, что составляет половину всех водоемов суши, и переносится с воздушными массами $0,037 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$. Несмотря на короткое время пребывания в атмосфере (10 дней), среднее расстояние водопереноса составляет около 1000 км. Водяные пары затем возвращаются либо в океаны ($0,386 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$), либо на континенты ($0,110 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$) в виде снега или дождя.

Большая часть дождевых осадков, попадающих на континенты, просачивается через отложения и пористые или раздробленные породы, образуя подземные воды ($9,5 \cdot 10^6 \text{ км}^3$), остальная вода течет по поверхности в виде рек ($0,13 \cdot 10^6 \text{ км}^3$) или вновь испаряется в атмосферу. Поскольку общее количество воды в гидросфере постоянно, то процессы испарения и осаднения сбалансированы для Земли в целом, несмотря на большие локальные различия между регионами.

Водяные пары атмосферы обновляются в течение десяти суток, вода рек в результате стока меняется в течение 12 суток, вода озер обновляется каждые 10 лет, воды Мирового океана полностью сменяются каждые 3 тыс. лет, а в ледниках полный обмен происходит за 8,5 тыс. лет. Живые организмы играют огромную роль в круговороте

воды: весь объем гидросферы проходит через живое вещество за 2 млн лет.

Быстрый перенос воды в атмосфере обуславливается поступающим солнечным излучением. Значительная часть излучения, достигающая земной коры, идет на испарение жидкой воды и образование водяных паров (другая часть солнечного излучения поглощается земной поверхностью). Энергия, которая содержится в парах, называется скрытой теплотой испарения.

Роль гидросферы на Земле переоценить сложно. Вода является:

1) средой, в которой произошло зарождение и развитие живого вещества;

2) обязательным компонентом в составе живых организмов, осуществляет транспорт внутри живых организмов;

3) переносчиком растворенных веществ между литосферой и гидросферой, атмосферой и гидросферой, между живыми организмами и окружающей средой;

4) универсальным растворителем – взаимодействует со всеми веществами, как правило, не вступая в реакции.

3.2. Химия Мирового океана

Состав Мирового океана

Все воды Земли, в том числе и Океана, представляют собой растворы разного состава и концентрации. Среди растворенных веществ можно выделить пять групп:

1) *главные ионы* – одиннадцать компонентов, которые составляют 99,98 % по массе от всех растворенных в океанской воде солей (табл. 4)

2) *биогенные элементы* – C, H, N, P, Si, Fe, Mn, из которых состоят организмы;

3) *растворенные в морской воде газы* – O₂, N₂, CO₂, углеводороды и инертные газы;

4) *микроэлементы*;

5) *органические вещества*.

подавляющую часть ионов морской воды составляют хлориды, к тому же солевой состав морской воды (относительные концентрации ионов) на всей Земле постоянен (!) – это главная закономерность в химии океана (табл. 4).

Таблица 4

Главные ионы морской воды

Анионы	Концентрация, г/кг воды	Катионы	Концентрация, г/кг воды
Cl^{1-}	12,3534	Na^+	10,7638
SO_4^{2-}	2,7007	Mg^{2+}	1,2970
HCO_3^{2-}	0,1427	Ca^{2+}	0,4080
Br^{1-}	0,0659	K^{1+}	0,3875
I^{1-}	0,0013	Sr^{2+}	0,0083
BO_3^{1-}	0,0265		

Выявлены и изучены три типа распределения концентраций элементов в Мировом океане:

1. *Консервативный* – элементы имеют одинаковую и неизменную во времени и пространстве концентрацию, отнесенную к общей солености. $C_{\text{океан}} > C_{\text{реки}}$. Это элементы Ia, IIa, VIIa групп Периодической системы Д.И. Менделеева (ПС).

2. *Биогенный* – содержание элементов в воде уменьшается из глубины к поверхности вплоть до полного исчезновения в результате «выедания» растительными и животными организмами. $C_{\text{океан}} \sim C_{\text{реки}}$. Связь характера распределения элемента с положением в Периодической системе более размыта и менее определена. Это элементы IVa, Va, VIIa, Ib, IIb, Vb, VIIIb групп ПС.

3. *Литогенный* – сложный характер распределения концентраций элементов, которые, попадая в Океан с речным стоком и иловым материалом, выводятся практически полностью в осадок за счет гидролиза в океанской воде. $C_{\text{океан}} \ll C_{\text{реки}}$. Это следующие элементы: Al, Sr, Sn, Sc, Cr, Co, Cu, Ga, Se, Hg, Pb.

Морская вода содержит 3,5 % солей, не имеет температурного максимума плотности, что является одним из важных отличий от пресной воды. Чем морская вода холоднее, тем она тяжелее до температуры -2°C .

Формирование состава Мирового океана

По существующим представлениям, преобладающие в океане химические элементы поступают в основном вместе с речными водами в количествах, значительно превышающих все остальные источники.

Другими источниками поступления химических элементов в океан являются высокотемпературные гидротермальные излияния в центрах

спрединга – местах, где литосферные плиты наращиваются за счет вещества, поднимающегося из недр, и расходятся в стороны в пределах срединно-океанических хребтов и т.д. Исследования океанологов и геохимиков показали, что на химический состав океана оказывают влияние глубинные источники, причем не разогретые, а в основном холодные. Приток магния из холодных вод в 3–10 раз больше, чем из разогретых.

Изъятие же элементов идет путем их осаждения из морской воды на дно и утечки в ходе испарения.

Процесс формирования элементного состава океанской воды практически полностью определяется соотношением скоростей массопереноса и трансформации растворенного вещества. Химический состав морей и океанов является результатом процесса миграции и трансформации вещества на биогеохимических барьерах река – море и океан – атмосфера, то есть в местах «сгущения жизни». Стабильность и сбалансированность этих процессов – главное условие стабильности экосистемы гидросферы и относительного постоянства состава океанской воды (на протяжении последних 900 млн лет).

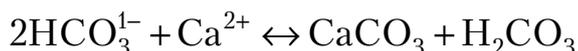
Глобальные поступления натрия в Мировой океан превышают его убыль примерно в 4 раза, магния и сульфатов – в 2–10 раз, калия – в 20 раз. Контрастирует с этим динамика содержания в морской воде кальция: поступление его вдвое меньше, чем вынос.

Свойства вод Мирового океана

Соленость – вес сухого остатка, содержащегося в 1 кг морской воды, когда карбонаты переведены в оксиды, бромиды и йодиды замещены эквивалентным количеством хлора, органические вещества сожжены при 480 °С. Единица измерения – г/кг или ‰. Поскольку соотношения ионов постоянны во всех океанах Земли, то на основании анализа одного иона можно по пропорции вычислить концентрации всех остальных ионов, а следовательно, и соленость. Поэтому часто соленость определяют по хлорности. Соленость можно определять через электропроводность или показатель преломления.

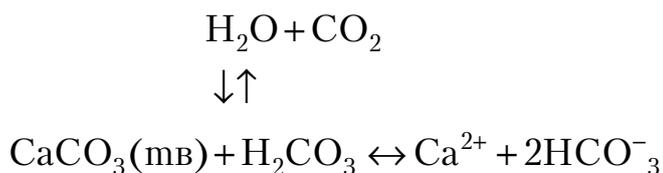
Воды открытого океана имеют средние значения солености 35–37 г/кг, в дельтах значения падают до величины 1 г/кг по мере приближения к источнику пресной воды. В гиперсоленых водах соленость может достигать 300 г/кг.

Водородный показатель (рН). Кислотность воды определяется растворением CO_2 из атмосферы, участием в реакциях взаимодействия с водой, поглощением углекислого газа в процессе фотосинтеза, связыванием и выпадением в виде карбонатов. Равновесие между исходными, промежуточными и конечными веществами обуславливает наличие буферных свойств воды с величиной рН 8,0–8,4.



При этом не исключается, что активность органического вещества или другие локальные причины могут вызывать на некоторое время понижение или повышение рН до 6 до 10 единиц рН, соответственно.

С другой стороны, поглощение CO_2 в процессе фотосинтеза приводит к уменьшению количества H_2CO_3 и H^+ , т.е. к росту рН. Отсюда можно утверждать, что рН в океанах регулируется равновесием CO_2 и карбоната кальция:



Видно, что повышение количества CO_2 увеличивает содержание H_2CO_3 , уменьшая содержание карбоната кальция, а уменьшение содержания CO_2 приводит к осаждению карбоната кальция. Вода, содержащая H_2CO_3 и HCO_3^- , обладает буферными свойствами; поэтому достаточно большие изменения концентрации H^+ могут не приводить к сильному изменению рН.

Рассмотрим реакцию



Константа равновесия этой реакции будет:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

откуда

$$\frac{K}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \text{ где } K = 10^{-6,5}$$

Если количества HCO_3^- и H_2CO_3 равны (например, 10^{-2} моль/л), то $\text{H}^+ = 10^{-6,5}$ моль/л и $\text{pH} = 6,5$. Суммарное количество HCO_3^- и H_2CO_3 составляет $2 \cdot 10^2$ моль/л. При добавлении в раствор кислоты равновесие сдвигается влево с образованием H_2CO_3 . Чтобы изменить отношение $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$, например до $1/3$, потребуется добавить кислоты около $5 \cdot 10^{-3}$ моль на литр раствора. Прибавленное количество H^+ почти в 10^4 раз превышает первоначальное содержание водородных ионов. Новое значение pH можно вычислить:

$$\frac{10^{-6,5}}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{3}; \quad [\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-6,5} \approx 10^{-5,9}; \quad \text{pH} = 5,9.$$

Таким образом, pH изменилось незначительно, несмотря на добавление такого количества ионов водорода, которое сильно превосходит первоначальное содержание в растворе. Большая часть добавленных ионов связана в форме H_2CO_3 , и очень маленькое количество существует как H^+ . Конечно, химические свойства морской воды гораздо сложнее рассмотренных выше соотношений. Однако результирующие соотношения между растворимыми молекулами и ионами, атмосферным CO_2 и твёрдым карбонатом кальция приводят к формированию буферного раствора с $\text{pH} = 8,0 \dots 8,4$. При этом не исключено, что активность органического вещества или другие локальные причины могут образовать на некоторое время более низкие (до 6) и более высокие (до 10) значения pH .

Прозрачность – за условную прозрачность морской воды принята глубина моря, на которой белый диск диаметром 30 см становится невидимым. Эта характеристика особенно важна для нормального протекания фотосинтеза.

Таким образом, основные особенности Мирового океана:

1. Высокая ионная сила морской воды – 35 г/л солей.
2. Химический состав морской воды с преобладанием Na^+ и Cl^{1-} .
3. Постоянные относительные концентрации основных ионов морской воды во всех океанах Земли.

Ресурсы Мирового океана и их значение

Мировой океан как среда обитания интересен тем, что по мнению многих ученых, именно здесь зародилась жизнь. В.И. Вернадский утверждал, что состав морской воды определяется биохимическими процессами, то есть химический состав вод Мирового океана отражает химический состав живого вещества. В этом плане интересен тот факт,

что содержание солей в крови человека близко по элементному составу к океанической воде.

Между тем соки растений, живущих в Мировом океане, совершенно отличны от химического состава его вод.

В океане обитает 300 000 видов живых организмов – фитопланктон (500 млрд т/год), бактерии, зоопланктон, рыбы, морские животные.

Океан является *источником химических элементов* для переноса их через атмосферу на континент.

Ресурсы Мирового океана можно разделить на две группы:

1. Ресурсы *биохимического характера* – живые организмы.

Используется только 0,0001 % продуцентов; промыслы в океане дают 1/16 белков и 3–4 % жиров животного происхождения.

2. Ресурсы *физического характера* – полезные ископаемые:

– сырье в недрах под океаном (нефть, газ, уголь, сера, железная руда); 90 % нефти и газа добывается из океана;

– прибрежные россыпные месторождения (ильменит, монацит, циркон, магнетит, вольфрамит, золото, алмазы, платина);

– полезные ископаемые морского дна (железно-марганцевые конкреции и фосфиты).

Океан является *легкими планеты* и продуцирует своим фитопланктоном почти половину всего кислорода атмосферы (регулирует баланс $\text{CO}_2\text{-O}_2$). В обменном процессе между атмосферой и океаном, т.е. в «дыхании» океана, участвует 100 млрд т CO_2 . При этом жизнь, населяющая океан, ассимилирует в год в среднем 126 млрд т CO_2 против 20 млрд. т, ассимилируемых жизнью суши. Океан, как насос, поглощает своими холодными водами CO_2 в полярных широтах и отдаёт её в нагретых экваториальных и тропических зонах. Именно поэтому давление CO_2 в области тропиков всегда несколько выше, чем в высоких широтах. Мировой океан как среда жизни представляет интерес прежде всего потому, что именно здесь, по мнению многих учёных, зародилась жизнь, которая в длительном процессе эволюции дала колоссальное многообразие форм. Разнообразие форм жизни на Земле поразительно, хотя оно основано на одном типе химического процесса – фотосинтезе, в результате которого в растениях из неорганических веществ создаётся органическое. Большая часть растительного мира океана – это микроскопические фитопланктоновые организмы (прикреплённые ко дну водные растения занимают небольшую часть), которые в основном и являются первичной продукцией моря. Объём ежегодной продукции фитопланктона в Мировом океане оценивается величиной 500 млрд т. На основе первичной продукции

развиваются все другие морские организмы – бактерии, зоопланктон, рыбы, морские звери. Для развития фитопланктона кроме энергии солнечного света необходимы неорганические компоненты. В состав организмов входит до 60 химических элементов, однако 90–95 % массы организмов состоит из шести элементов, называемых биофильными (жизнелюбивыми), или биогенными. Это углерод, кислород, водород, азот, фосфор и кремний.

3.3. Химия пресных вод

Пресной водой называется вода, в 1 кг которой содержится не более 1 г солей. На Земле не более 3 % всех вод являются пресными.

Состав пресных вод

В пресной воде преобладают гидрокарбонаты кальция и магния (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Химический состав пресных вод

Катионы	Концентрация, мг/л воды	Анионы	Концентрация мг/л воды
Ca^{2+}	13,0	Cl^{1-}	6,4
Mg^{2+}	3,3	SO_4^{2-}	12,0
Na^{1+}	4,5	S^{2-}	3,9
K^{1+}	1,5	HCO_3^{1-}	58,5
		NO_3^{1-}	1,0
$\text{C}_{\text{орг}}$	6,9	$\text{C}_{\text{карб}}$	11,5

Анализ данных табл. 5 показывает:

- 1) что концентрация ионов в растворе низкая;
- 2) в растворенном состоянии в пресной воде преобладают четыре металла, присутствующие в виде простых катионов (Ca^{2+} , Na^{1+} , K^{1+} , Mg^{2+}), и гидрокарбонат-ионы.

Формирование состава пресных вод

Все катионы в речной воде, за исключением некоторого количества натрия и хлора, являются результатом процесса выветривания. Состав речной и озерной воды зависит главным образом от типа почвы и горных пород, через которые она проходит, а также от типа источника

питания в виде поверхностного стока или грунтовых вод. Необходимо отметить, что состав воды рек и озер зависит от точки отбора проб и изменяется со временем.

Сравнение глобального химического *состава речных вод* со средним *составом континентальной коры* позволяет отметить, что ионный состав растворенных веществ в пресной воде принципиально отличается от состава континентальной коры, что особенно заметно для алюминия (80 мг/кг в земной коре, 0,05 мг/кг в речных водах) и железа (35 и 0,04 мг/кг в земной коре и речных водах, соответственно) по сравнению с другими металлами. Такое различие является результатом характера взаимодействия металла с водой.

Общий характер растворимости элементов связывают с зарядом и ионным радиусом $|z|/r$:

- ионы с низким значением $|z|/r$ высокорастворимы, образуют в растворе простые ионы, ими обогащена фаза раствора по сравнению с фазой взвеси;
- ионы со средним значением $|z|/r$ относительно нерастворимы и имеют сравнительно большие отношения «частица – вода»;
- ионы с большими значениями $|z|/r$ образуют комплексные окси-анионы и снова становятся растворимыми.

Содержащиеся в пресной воде вещества в основном переносятся реками в Мировой океан. Масса переносимых рекой твердых частиц в течение года называется *твердым стоком*, а масса растворенных веществ – *ионным стоком*. В горных реках твердый сток преобладает над стоком растворенных веществ, а в равнинных реках наоборот. Общая масса твердых частиц, выносимых реками мира в Мировой океан, около 20 млрд т в год, а растворенных соединений – около 4 млрд т.

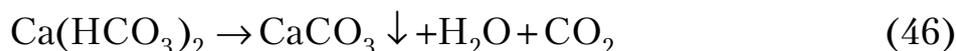
Свойства пресных вод

Водородный показатель (рН). Для большинства рек и озер рН равен от 6 до 8 единиц.

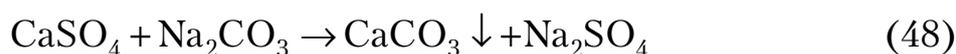
Жесткость – концентрация в воде (моль-экв/л) солей кальция и магния. По природе ионов, определяющих жесткость, различают:

- ✓ *временную (карбонатную или устранимую)* жесткость, обусловленную наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния;
- ✓ *постоянную* жесткость, обусловленную наличием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния;
- ✓ *общую* жесткость воды, определяемую суммой временной и постоянной жесткости.

Временная жесткость может быть удалена кипячением или добавлением к воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Постоянная жесткость устранима при добавлении к воде Na_2CO_3 :



По величине жесткости вода делится:

- на мягкую – менее 4 моль-экв/л;
- среднюю – от 4 до 8 моль-экв/л;
- жесткую – от 8 до 12 моль-экв/л.

Роль пресных вод на Земле

Пресная вода является веществом, необходимым для жизнедеятельности живых организмов. Однако бóльшая часть пресной воды на Земле находится в труднодоступном состоянии (табл. 6), а в пределах рек, например, содержится лишь 0,006 % всех пресных вод. Поэтому, несмотря на то что человечество научилось опреснять соленые воды, проблема питьевой воды на планете остается актуальной (особенно в пустынных районах) и на сегодняшний день.

Т а б л и ц а 6

Распределение пресной воды по объектам

Водный объект	Содержание, тыс. км ³
Ледники, подземные льды (в пересчете на воду)	24 364
Подземные воды	10 530
Влага в почве	17
Пресные озера	91
Болота	12
Вода рек	2
Вода в атмосфере	13
Биологические воды (в живых организмах)	1

Речные воды представляют собой самый удобный для использования вид природных вод. Именно водами рек с глубокой древности

удовлетворяет человек свои основные хозяйственные нужды (бытовое и промышленное водоснабжение, орошение земель, энергетика, транспорт и т.д.). Это, между прочим, одна из важных причин, обуславливающих особо внимательное отношение к рекам.

Озёра распределены на поверхности Земли крайне неравномерно. Наибольшее скопление крупных озёр отмечается в областях древнего оледенения, в районах тектонических разломов земной коры и в засушливых районах, не имеющих речного стока в океан. Площадь всех озёр (пресных и солёных) составляет 2 млн км², а объём воды в них равен 176400 км³, только половина приходится на долю крупных пресных озёр (Мичиган, Онтарио, Верхнее). Верхнее озеро является самым крупным пресноводным водоёмом мира с площадью зеркала в 82680 км². Однако по объёму воды (11600 км³) и максимальной глубине (406 м) оно значительно уступает Байкалу и Танганьике (Африка). В Байкале заключено 23000 км³ пресной воды, почти в 80 раз больше, чем в Азовском море. Байкал – планетарный резерв пресной воды высокого качества. Это удивительное озеро: хотя и занимает по площади зеркала (31,5 тыс. км²) лишь восьмое место в мире, содержит больше воды, чем все пресные озёра земного шара, и является самым глубоким на Земле – его наибольшая глубина 1741 м. За ним стоит Танганьика – наибольшая отметка глубины 1435 м.

Болота – это весьма своеобразные водные объекты, в них нет больших открытых водных пространств; это, в сущности, переувлажнённые участки суши, покрытые специфической влаголюбивой растительностью. Общая площадь болот на земном шаре – приблизительно 3 млн км², или 2 % суши. Почти 60 % болот расположено в СНГ, меньше всего – в Австралии (0,005 % площади). На остальных континентах болота занимают в среднем 2 % территории, хотя в некоторых районах, например в Финляндии, они охватывают до 40 % территории (Финляндия по-фински называется Суоми, т.е. «страна болот»), а в северной половине Западной Сибири – даже 50–70 %. Суммарный объём болотных вод мира составляет 11470 км³.

Ледники, вносящие существенный вклад в баланс пресных вод, покрывают свыше 16 млн км² в Гренландии. Объём воды, заключённый в ледниках всего земного шара, составляет 24 млн. км³, из которых 22 млн км³ – в Антарктиде. Следует отметить, что ледники выполняют функции конденсации и хранения запасов пресной воды, давая начало многим рекам мира. По одному из принятых определений ледник – это ледяное тело, возникшее выше снеговой границы на земной поверхности из различных атмосферных осадков, преимущественно снежных.

Общая масса распределённых по поверхности земного шара снега и льда достигает $2 \cdot 10^{22}$ г. От массы всей Земли это составляет всего 0,0004 %, однако такого количества достаточно, чтобы покрыть всю поверхность планеты 53-метровым слоем снега и льда. Если бы вся эта масса вдруг растаяла, то уровень Мирового океана поднялся бы по сравнению с нынешним примерно на 64 м. Распределение снега и льда на планете приведено в табл. 7. Данные, приведённые в таблице, требуют некоторых уточнений. Прежде всего, следует ещё раз подчеркнуть, что происхождение ледников обусловлено выпадающим снегом, постепенно спрессовывающимся под воздействием как ветра, так и, главным образом, последующего наслоения нового снега, который превращается в зернистый лёд (фирн) и далее в обычный лёд. Зоны вечной мерзлоты, расположенные в Сибири, на Аляске и в северных районах Канады, на равнине достигают глубины 65 м, а в гористой местности – 900 м.

Т а б л и ц а 7

Снег и лёд на Земле

Формы существования снега и льда	Масса		Площадь	
	г	%	км ²	%
Ледники	$2,4 \cdot 10^{22}$	98,9 5	$1,6 \cdot 10^7$	10,9 (от площади суши)
Вечная мерзлота	$4,5 \cdot 10^{20}$	0,83	$2,1 \cdot 10^7$	14,0 (от площади суши)
Морские льды	$3,5 \cdot 10^{19}$	0,14	$2,6 \cdot 10^7$	7,2 (от площади Мирового океана)
Снежный покров	$1,1 \cdot 10^{19}$	0,04	$7,2 \cdot 10^7$	14,2 (от площади всей земной поверхности)
Айсберги	$7,7 \cdot 10^{18}$	0,03	$6,4 \cdot 10^6$	1,9 (от площади Мирового океана)
Лёд в атмосфере	$1,7 \cdot 10^{18}$	0,01	$5,1 \cdot 10^8$	100,0 (от площади всей земной поверхности)

Айсберги представляют собой громадные ледяные горы, отломившиеся от сползающих в океан материковых ледников, преимущественно из Антарктиды и Гренландии, в результате приливов и отливов, а также штормов. Встречаются айсберги длиной 120 км, шириной 75 км и высотой, достигающей до 450 м, большая часть массы которых находится под водой. Айсберги могут существовать до 3 лет, проплыв 4000 км.

В тропосфере постоянно присутствуют во взвешенном состоянии частицы снега и льда. Вообще вода в атмосфере находится главным образом в виде водяного пара и его конденсата (капельки воды и ледяные кристаллы). Почти весь водяной пар (90 %) сосредоточен в нижнем слое атмосферы. Атмосферный воздух при данной температуре может содержать только определённое количество водяных паров. Как только это количество достигается, воздух становится насыщенным, водяной пар начинает конденсироваться, превращаясь в туман или облако; чем выше температура воздуха, тем больше водяного пара он может содержать. Собственно, поэтому в тропиках воздух всегда более влажный, чем в Арктике. Обычно количество водяного пара в воздухе, или *абсолютную влажность*, выражают массой водяного пара в граммах на кубический метр воздуха. Отношение же абсолютной влажности при данной температуре воздуха к абсолютной влажности для состояния насыщения при той же температуре, выраженное в процентах, называется *относительной влажностью*. Таким образом, относительная влажность показывает, насколько воздух насыщен влагой, сколько процентов остаётся ещё до его полного насыщения. В умеренных широтах абсолютная влажность колеблется от 2–3 г/м³ зимой до 10–12 г/м³ летом, а относительная – от 80–90 % зимой до 60–70 % летом. В жарком климате абсолютная влажность увеличивается, а относительная – уменьшается. В атмосфере содержится одновременно 12900 км³ влаги. Если бы она сконденсировалась и равномерно выпала на поверхность Земли в виде осадков, то покрыла бы её слоем воды 25 мм – это примерно то количество осадков, которое выпадает во время сильного продолжительного ливня в умеренных широтах.

Если говорить о биологической воде, то, как известно, все без исключения живые существа на Земле и растения содержат в своём организме воду – в среднем 80 % по весу. Принимая, согласно последним данным, общую массу живого вещества биосферы равной 1400 млрд т, получим массу биологической воды 1120 млрд т, или 1120 км³. Этот объём соизмерим с объёмом всех рек Европы, Азии, Африки и Северной Америки. На углерод живого вещества приходится лишь 10 %, а 90 % падает на водород и кислород, причём на последний только 25 %. Без воздуха (кислорода) жизнь возможна (анаэробные организмы), без воды – нет. Подавляющая масса вод биосферы неоднократно проходит через живые организмы в результате обмена веществ (метаболизма). Поэтому все воды биосферы (99 %) являются биогенными, образовавшимися за счёт либо космогенных вод, поступающих на Землю из окружающего её пространства, либо эндогенных, поступающих из

глубин Земли. Вод, образовавшихся за счёт деятельности человека, относительно немного. Они образуются как при «сгорании» любых видов топлива, так и в результате реакций окисления в живом организме и при его разложении.

Воду, синтезированную в организмах человека и животных, называют «ювенильной». Многими учёными высказывалось суждение о том, что кровь человека и животных повторяет химический состав той среды, из которой в далёком прошлом произошла жизнь. Это суждение основано на том, что кровь животных и человека по элементарному составу очень близка составу солей океанической воды (табл. 8), в которой, согласно многим мнениям, и зародилась органическая жизнь.

Т а б л и ц а 8

Сопоставление элементарного состава крови человека
и вод Мирового океана

Компоненты	Содержание, % от суммы растворённых солей	
	в крови	в водах мирового океана
Хлор	49,3	55,0
Натрий	30,0	30,6
Кислород	9,9	5,7
Калий	1,8	1,1
Кальций	0,8	1,2

Процессы растворения в биосфере почти всегда сопровождаются сложными биохимическими реакциями, протекающими с помощью микроорганизмов. Некоторые микроорганизмы развиваются даже в весьма высокоминерализованных растворах хлористого натрия и погибают при их опреснении. В природе существуют микроорганизмы, которые способны разрушать такие труднорастворимые соединения, как алюмосиликаты.

Природные процессы растворения, а также процессы выщелачивания, выпадения в осадок, ионного обмена протекают не только и даже не столько в результате чисто физико-химических воздействий, сколько в результате очень сложных биохимических процессов, связанных с микроорганизмами. Морские осадки образуются при активном участии биогенных процессов. Например, почти вся история появления кремния в океане обусловлена этими процессами. Кремний поставляется в морские осадки диатомеями, радиоляриями, губками обычно в виде опала, который впоследствии может переходить в чистый кварц. Некоторые водоросли концентрируют алюминий, другие – известь. Во

многих природных водах с помощью одних анаэробных микроорганизмов (нитрифицирующих бактерий) образуются азотная и азотистая кислота, с помощью других (тионовокислых бактерий) окисляются сера, сульфиды, полисульфиды и образуется серная кислота. Известны бактерии, окисляющие сернистый цинк, кадмий и мышьяк, а также пирит, марказит и образующие в воде даже свободную серную кислоту. Многие образования месторождений серы, железа, меди, цинка, свинца, серебра, ванадия, кобальта обязаны своим происхождением биохимическим процессам, протекающим в водной среде.

Заслуживает дополнительного рассмотрения затронутый выше вопрос о *воде растений*. Здесь важную роль играет процесс физиологического испарения, названный транспирацией. К этому процессу не относится обычное испарение с поверхности листьев, если вода попала на них из атмосферы (дождь, роса, снег). Установлено, что из одного килограмма впитанной корнями из почвы воды только 1 часть (т.е. 1/1000) используется самими растениями на построение ткани, а 99 % её уходит на транспирацию. В основе транспорта растворённых в воде питательных веществ из корней в листья лежат процессы осмоса через органические перегородки-мембраны в тканях растений, а также широко распространённое перескакивание водорода с одной молекулы воды на другую, обусловленное структурной упорядоченностью воды на основе водородных связей. Лучшей иллюстрацией грандиозности этого процесса служат эвкалипты – деревья высотой до 152 м с диаметром ствола у основания 8 м. Подъём жидкости на такую высоту требует уникального нагнетательного насоса с затратой очень больших энергий. За счёт ударов тех молекул, которые не пропускаются мембраной, возникает одностороннее давление на неё – осмотическое. У человека и животных оно достигает 8 атм, у рыб – 15, у растений пустыни – 100, у семян – до 400 атм. Факт незамерзания воды в тончайших субкапиллярных тканях растений даже при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ говорит не только о возможности переохлаждения воды в тонких капиллярах живой материи, но и о специфике электрохимических свойств органических растворов, а также обменных процессов между клетками живой ткани. Вследствие идентичности физического строения и химического состава растения количество незамёрзшей воды в живой ткани на 60–70 % больше, чем в мёртвой. Важное значение для сохранения жизни растений в условиях отрицательных температур имеют водяной пар и туман, поглощающие инфракрасное излучение, а также конденсация пара до росы, сопровождающаяся выделением значительного количества тепла.

Рассмотренные выше вопросы касались в основном характеристики поверхностных вод, составляющих основную часть гидросферы. Между тем в плане процессов, протекающих в биосфере, существенную роль играет и так называемая подземная гидросфера.

Из табл. 8 видно, что пресные воды после ледников вносят основной вклад в общий баланс пресной воды на планете. Обширные запасы подземных вод находятся в верхней части земной коры, на разной глубине под почвой. Эти воды местами пропитывают рыхлые или трещиноватые горные породы, образуя водоносные пласты. Большая часть подземных вод в верхних водоносных пластах образуется в результате просачивания через почву и грунт атмосферных осадков. Некоторая часть подземных вод может образоваться в результате соединения выделившихся из магмы кислорода и водорода. Такие воды аналогично водам, синтезированным в живых организмах, называют ювенильными или юношескими, т.е. впервые вступающими в общий влагооборот земного шара. Достоверных сведений об общем объёме их в балансе влаги Земли пока не имеется.

Горные породы по гидрологическим свойствам разделяют на водопроницаемые и водоупорные. Наибольшей водопроницаемостью обладают рыхлые породы – пески, галечники и трещиноватые известняки. Водоупорными, или водонепроницаемыми, являются глины и монолитные скальные породы. Водоносные пласты образуются в водопроницаемых породах, лежащих на водоупорных, задерживающих дальнейшее движение подземных вод вниз.

К естественным запасам подземных вод обычно относят объём свободной – химически не связанной, движущейся главным образом под влиянием силы тяжести – воды, которая содержится в порах и трещинах горных пород, слагающих земную кору. В земной коре до глубины 2000 м находится 23,4 млн км³ таких вод – солёных и пресных. Пресные воды, как правило, залегают до глубины 150–200 м, ниже они переходят в солоноватые воды и рассолы. Имеется предположение, что до глубины 200 м объём пресных подземных вод составляет 10,5 млн км³ – это примерно в 100 раз больше, чем объём поверхностных пресных вод, содержащихся в озёрах, руслах рек и болотах. Даже самая сухая почва обязательно содержит некоторое количество влаги в виде гигроскопической воды, а также водяного пара. Частицы почвы удерживают на себе отдельные, изолированные молекулы воды, которые иногда сливаются, образуя плёнку толщиной в 1–2 молекулы. Эта гигроскопическая вода поглощается сухой почвой из воздуха, не подчиняется силе тяжести и может быть удалена из почвы только путём нагревания до

100 °С. Когда толщина плёнки становится больше, вода называется *плёночной*. Между частицами почвы, окружёнными слоем плёночной воды, находится воздух. Плёночная вода под действием сил молекулярного притяжения перемещается от толстой плёнки к тонкой.

Мельчайшие капиллярные промежутки между частицами почвы иногда заполнены капиллярной водой, которая под действием капиллярных сил может подниматься вверх от сплошного слоя подземной воды. Вода, заполняющая крупные промежутки в почве, не удерживается капиллярными силами и свободно стекает вниз в виде струек и капелек. Это *гравитационная вода*. В воздухе, заключённом в порах между частицами почвы, влага содержится в виде водяного пара. Практически почти вся почвенная влага находится в верхнем двухметровом слое почвы и подпочвы. Влажность этого слоя в среднем составляет 10 % (по весу), что соответствует слою воды 0,2 м. Принимая общую площадь почвенного покрова на Земле (за вычетом площади ледников, многолетней мерзлоты и пустынь) равной 82 млн км², получим, что запасы влаги в почве составляют 16500 км³.

Таким образом, средний элементный состав поверхностных вод суши отличается от среднего элементного состава Мирового океана. Если в океане резко преобладают хлор и натрий, то в речных и озёрных водах – гидрокарбонаты кальция и магния. Отмечаются различия и по степени концентрации ионного состава. В Мировом океане концентрация растворённых веществ в среднем в 175 раз превышает таковую в водах рек и озёр. Состав речной и озёрной воды зависит главным образом от типа почвы и горных пород, через которые она проходит, а также от типа источника питания в виде поверхностного стока или грунтовых вод: обычно в грунтовой воде содержание растворённых веществ больше, чем в водах поверхностного стока. Кроме того, определение состава воды рек и озёр зависит от точки отбора проб и изменяется со временем.

Контрольные вопросы

1. Гидрологический цикл и строение гидросферы. Основные виды природных вод.
2. Химия континентальных вод. Химический состав рек, морей, озёр, грунтовых вод.
3. Факторы, контролирующие состав континентальных вод (минерализация природных вод, основные анионы и катионы, органические вещества в природных водах, растворимость газов и рН атмосферных осадков, растворимость минералов).

4. Химия дельт рек (глинистые минералы, взвеси, их влияние на рост и развитие планктона; процессы перемешивания в дельтах; влияние сточных вод).

5. Эволюция химического состава океана. Солевой баланс океана. Соленость и закономерности ее распределения в океанах.

6. Химия морской воды, отличие от химии континентальных вод (состав основных ионов в пресной и морской воде). Химический круговорот главных ионов в морской воде.

7. Основные механизмы удаления главных ионов из морской воды: потоки море – воздух, катионный обмен на глинистых минералах, образование карбонатов, силикатов, соединений серы и др.

8. Перечислите основные функции гидросферы.

9. Состав Мирового океана. Главные, биогенные ионы, микроэлементы, органические вещества.

10. Охарактеризуйте типы распределения концентраций элементов в Мировом океане.

11. Свойства вод Мирового океана: соленость, водородный показатель, прозрачность.

12. Охарактеризуйте роль пресных вод на Земле.

13. Формы существования снега и льда на Земле.

14. Жесткость воды: сущность, химизм удаления жесткости.

15. Формирование состава пресных вод.

4. ХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ И ПОЧВЫ

Литосфера (от гр. *литос* – камень и сфера) – внешняя твердая сфера Земли, включающая земную кору и наружную часть подстилающей ее верхней мантии.

Литосфера подстилает атмосферу и в значительной мере перекрывается гидросферой, которая в той или иной форме проникает в ее различные горизонты, нередко образуя там значительные скопления подземных вод.

4.1. Строение и состав литосферы

Земная кора – это внешняя твердая оболочка Земли.

Земная кора под океанами обладает мощностью около 5–10 км. Мощность ее на материках под равнинами составляет 35–45 км, а в горных областях – около 70 км. Объем земной коры составляет приблизительно $10,2 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$, масса – $28 \cdot 10^{21} \text{ кг}$.

В строении **материковой земной коры** выделяют три слоя:

1. *Верхний слой – осадочный* – представлен осадочными породами, глубина до 20 км, объем $1 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$, масса $2,5 \cdot 10^{21} \text{ кг}$.

2. *Средний слой – гранитный* – представлен в основном магматическими породами кислого состава, глубина до 40 км, объем $3,6 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$, масса $10 \cdot 10^{21} \text{ кг}$.

3. *Нижний слой – базальтовый* – состоит преимущественно из габбро, глубина до 60 км, объем $5,6 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$, масса $16 \cdot 10^{21} \text{ кг}$.

В **океанической земной коре** отмечаются только базальтовый слой и сильно редуцированный осадочный чехол.

Верхняя мантия – оболочка Земли, подстилающая земную кору до глубины около 900 км, сложена преимущественно пиролитом, частично эклогитом (оливинпироксеновый состав). В верхней мантии развиваются процессы, с которыми тесно связаны тектонические, магматические и метаморфические явления.

Земную кору и верхнюю мантию разделяет **поверхность Мохоровичича**, или сокращенно **Мохо**. При переходе этой границы раздела скорость сейсмических волн возрастает скачком с 6,7–7,6 до 7,9–8,2 км/с, что установлено в 1926 г. югославом А. Мохоровичичем.

4.2. Состав литосферы

Горные породы – это естественные минеральные агрегаты определенного состава и строения, сформировавшиеся в результате геологических процессов и залегающие в земной коре в виде самостоятельных тел. Состав, строение и условия залегания горных пород обусловлены особенностями формирующих их геологических процессов, которые происходят в определенной обстановке внутри земной коры или на земной поверхности.

В зависимости от характера главных геологических процессов различают три генетических класса горных пород:

Магматические горные породы – базальты, граниты и др. – 70 % всех пород – это естественные минеральные агрегаты, возникающие при кристаллизации магм (силикатных, а иногда несиликатных расплавов) в недрах Земли или на ее поверхности.

Классификация по условиям образования и залегания: *плутонические* – глубинные и *вулканические* – формируются на поверхности и вблизи нее.

Классификация по содержанию кремнезема: кислые (70–90 % SiO_2), средние (около 60 % SiO_2), основные (около 50 % SiO_2), ультраосновные (менее 40 % SiO_2).

Метаморфические породы – 17 % – породы, состав, структура и текстура которых обусловлены процессами метаморфизма – преобразованием породы под действием высокого давления или температуры, при этом признаки первичного осадочного или магматического происхождения частично или полностью утрачены. Метаморфические породы – сланцы, гранулиты, эклогиты и др. Типичные для них минералы – слюда, полевой шпат и гранит, соответственно.

Осадочные породы – 12 % – характерны для поверхностной части земной коры, образуются в результате:

- переотложения продуктов выветривания и разрушения различных горных пород;
- химического и механического выпадения осадков из воды;
- жизнедеятельности организмов;
- всех процессов одновременно;
- жизнедеятельности растений, создающих за счет фотосинтеза новое органическое вещество – горячую породу.

Многие осадочные породы являются ценными полезными ископаемыми: песчаники – источники кварца SiO_2 , известняки – источники кальцита CaCO_3 , глины – источники каолинита $\text{Al}_4\text{SiO}_{10}(\text{OH})_8$ и т.д.

4.3. Кларки важнейших элементов

Впервые состав земной коры на глубину ~16 км определил М. Кларк. Наибольший вклад в общий химический состав земной коры вносят восемь химических элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg.

Содержание (мас. %) основных элементов в земной коре составляет:

Кислород	49,13	Магний	2,35
Кремний	26,00	Водород	1,00
Алюминий	7,45	Титан	0,61
Железо	4,20	Углерод	0,35
Кальций	3,25	Хлор	0,20
Натрий	2,40	Фосфор	0,10
Калий	2,35		

Кислород, является главным и наиболее распространенным химическим элементом земной коры и составляет почти половину ее массы и 92 % объема образованных основными элементами соединений. Химические элементы в земной коре находятся, как правило, в связанном состоянии. Природные химические соединения часто называют минералами. В самом общем плане минералы — это природные химические соединения или их смеси, представляющие собой результирующие продукты химических реакций и физических процессов, происходивших или происходящих на Земле.

Средний химический состав земной коры, по данным разных авторов, приведен в табл. 9.

Таблица 9
Химический состав земной коры, мас. %

Элементы и окислы	Кларк 1924	Фугт 1931	Гольдшмидт 1954	Полдерваатр 1955	Ярошевский 1971
1	2	3	4	5	6
SiO ₂	59,12	64,88	59,19	55,20	57,60
TiO ₂	1,05	0,57	0,79	1,6	0,84
Al ₂ O ₃	15,34	15,56	15,82	15,30	15,30
Fe ₂ O ₃	3,08	2,15	6,99	2,80	2,53
FeO	3,80	2,48	6,99	5,80	4,27
MnO	0,12	—	—	0,20	0,16
MgO	3,49	2,45	3,30	5,20	3,88
CaO	5,08	4,31	3,07	8,80	6,99
Na ₂ O	3,84	3,47	2,05	2,90	2,88

Окончание табл. 9

1	2	3	4	5	6
K ₂ O	3,13	3,65	3,93	1,90	2,34
P ₂ O ₅	0,30	0,17	0,22	0,30	0,22
H ₂ O	1,15	–	3,02	–	1,37
CO ₂	0,10	–	–	–	1,40
S	0,05	–	–	–	0,04
С1	–	–	–	–	0,05
С	–	–	–	–	0,14

Её анализ позволяет сделать следующие важные выводы:

1) земная кора состоит в основном из восьми элементов: О, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K;

2) на долю остальных 84 элементов приходится менее одного процента массы коры;

3) особая роль в земной коре принадлежит кислороду и заключается в том, что его атомы составляют 47 % массы коры и почти 90 % объема важнейших пороодообразующих минералов.

Имеется ряд геохимических классификаций элементов. В настоящее время получает распространение геохимическая классификация, согласно которой все элементы земной коры делятся на пять групп: литофильные, халькофильные, сидерофильные, атмофильные и биофильные (табл. 10).

Таблица 10

Геохимическая классификация элементов

Лито-фильные	Халько-фильные	Сидеро-фильные	Атмо-фильные	Био-фильные
Li, Be, B, O, F, Na, Mn, Al, Si, С1, К, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Br, Rb, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Th, U, редкие земли	S, Fe, Co Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ph, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi	С, P, Fe, Co, Ni, Ge, Mo, Ри, Rh, РЬ, Sn, Та, Re, Os, Ir, Pt, Au	H, C, N, O, С1, Br, He, Ne, Ar, Cr, Xe, Rn	О, С, Н, Р, N, S, Fe, Ca

Литофильные – это элементы горных пород. На внешней оболочке их атомов находится 2 или 8 электронов. Литофильные элементы трудно восстанавливаются до элементарного состояния. Обычно они связаны с кислородом и составляют основную массу силикатов и алюмосиликатов. Встречаются также в виде сульфатов, фосфатов, боратов, карбонатов и галогенидов.

Халькофильные элементы – это элементы сульфидных руд. На внешней оболочке их атомов располагается 8 (S, Se, Te) или 18 (у остальных) электронов. В природе встречаются в виде сульфидов, селенидов, теллуридов, а также в самородном состоянии (Cu, Hg, Ag, Pb, Zn, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Sn).

Сидерофильные элементы – это элементы с достраивающимися электронными *d*- и *f*-оболочками. Они обнаруживают специфическое сродство к мышьяку и сере (PtAs₂, FeAs₂, NiAs₂, FeS, NiS, MoS₂ и др.), а также к фосфору, углероду, азоту. Почти все сидерофильные элементы встречаются также и в самородном состоянии.

Атмофильные элементы – это элементы атмосферы. Большинство из них имеет атомы с заполненными электронными оболочками (инертные газы). К атмофильным относят также азот и водород. Вследствие высоких потенциалов ионизации атмофильные элементы с трудом вступают в соединения с другими элементами и потому в природе находятся (кроме H) главным образом в элементарном (самородном) состоянии.

Биофильные элементы – это элементы, входящие в состав органических компонентов биосферы (C, H, N, O, P, S). Из этих (в основном) и других элементов образуются сложные молекулы углеводов, белков, жиров и нуклеиновых кислот. Средний химический состав белков, жиров и углеводов приведен в табл. 11.

Т а б л и ц а 11

Средний химический состав белков, жиров и углеводов, мас. %

Элемент	Белки	Жиры	Углеводы
O	22,40	17,90	49,38
C	51,30	69,05	44,44
H	4,9	10,00	6,18
P	0,7	2,13	
N	17,8	0,61	
S	0,8	0,31	
Fe	0,1		

В настоящее время в различных организмах установлено более 60 элементов. Элементы и их соединения, требующиеся организмам в сравнительно больших количествах, часто называют макробиогенными элементами. Элементы же и их соединения необходимы для жизнедеятельности биосистем и требуются в крайне малых количествах, называются микробиогенными элементами. Для растений, например, важны 10 микроэлементов: Fe, Mn, Cu, Zn, B, Si, Mo, Cl, V, Co. По функциям эти элементы можно разделить на три группы:

- 1) Mn, Fe, Cl, Zn, V – необходимы для фотосинтеза;
- 2) Mo, B, Fe – необходимы для азотного обмена;
- 3) Mn, B, Co, Cu, Si – необходимы для других метаболических функций.

Все эти элементы, кроме бора, требуются и животным. Кроме того, животным необходимы селен, хром, никель, фтор, йод, олово. Между макро- и микроэлементами нельзя провести четкую и одинаковую для всех групп организмов границу. В.И. Вернадский показал, что элементы, постоянно присутствующие в живых организмах, выполняют вполне определенные жизненные функции. Содержание же их в организмах зависит от химизма среды обитания, биологической специфики, экологических особенностей организма и др.

4.4. Почва как важнейший компонент литосферы

Почва – предосфера – природное образование, состоящее из генетически связанных горизонтов, формирующихся в результате преобразования поверхностных слоев литосферы под действием воды, воздуха и живых организмов, обладает плодородием. Состоит из твердой, жидкой (почвенный раствор), газообразной и живой (почвенная флора и фауна) частей.

Почвообразовательный процесс – зарождение и эволюция почвы под влиянием факторов почвообразования, а именно материнской породы, климата, растительного и животного мира, рельефа, геологического возраста территории, хозяйственной деятельности человека, изменчивость которых во времени и пространстве обусловила формирование разнообразных типов почв, например: подзолистые, черноземы и др.

Состав и строение почвы

Почва состоит из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Около половины объема почвы составляют почвенный воздух и почвенный раствор.

В *твердой фазе* преобладают минеральные образования – *первичные* (кварц, полевые шпаты, слюда) и *вторичные* (каолинит, гидрослюда и др.). Сюда же относятся различные органические вещества, в том числе и гумус (перегной), почвенные коллоиды, имеющие органическое, минеральное или органоминеральное происхождение.

Почвенный раствор составляет вода с растворенными в ней минеральными веществами (простые, сложные и комплексные катионы и анионы), органическими веществами (например, моносахариды, фульвокислоты) и растворенными газами.

Почвенный воздух включает газы, заполняющие свободные от воды поры, а также газы, адсорбированные коллоидными частицами и растворенные в почвенном растворе. Благодаря деятельности почвенных организмов состав атмосферного и состав почвенного воздуха сильно различаются. В почвенном воздухе в десятки и сотни раз больше углекислого газа, но меньше кислорода, содержание азота приблизительно одинаковое. Почвенный воздух сильно обогащен парами воды (близко к 100 %), а также разнообразными летучими органическими и неорганическими биогенными соединениями. Благодаря деятельности аэробных бактерий, которые окисляют водород, метан, соединения серы, не выпуская эти газы из почвы в атмосферу, в почве происходит почти замкнутый круговорот перечисленных выше газов, а в атмосферу выходит преимущественно CO₂.

Химический состав почвы

Любые почвы содержат 92 элемента Периодической системы, а в случае химического загрязнения в почвах обнаруживаются некоторые элементы в значительно больших количествах, чем фоновые.

Органическое вещество почвы состоит из слабоизмененных остатков растений, продуктов их измельчения и преобразования микроорганизмами и мезофауной, а также из специфических почвенных органических веществ, которые представляют собой гумус.

Гумус (от лат. *humus* – земля, почва) – перегной – органическое вещество почвы, образующееся в результате разложения растительных и животных остатков и продуктов жизнедеятельности организмов.

Состав гумуса: *гуминовые и фульвокислоты, их соли и гумин* – своеобразный комплекс гумусовых кислот, связанных с высокодисперсными минеральными частицами. Резкой границы между ними нет, они связаны между собой постепенными переходами и характеризуются различным отношением к растворителям.

Гуминовые кислоты (ГК) – темно-окрашенная фракция органических веществ с переменным составом: С от 48 до 64 %, Н 3,4–5,6 %, N 2,7–5,3 %, не растворяются в воде, но растворяются в щелочах, осаждаются минеральными кислотами при рН 1–2. Благодаря высокой клеящей способности создают структуру почв, считаются активаторами роста растений.

Основными структурными единицами сложной молекулы ГК являются: сконденсированная центральная часть, состоящая из ароматических и гетероциклических структур (ядро), боковые цепи (углеводородные, аминокислотные) и периферические функциональные группы (карбоксильные –СООН, метоксильные ОСН₃, карбонильные С=О, фенолгидроксильные –С₆Н₄–ОН). В почве чаще всего присутствуют гуматы Са и Mg, образующиеся при замещении водорода у карбоксильных и фенолгидроксильных групп. Часть водорода может быть замещена комплексными катионами, например, на основе железа или алюминия. При этом образуются прочные внутрикомплексные соединения – хелаты.

Фульвокислоты (ФК) – специфические органические кислоты, растворимые в воде и минеральных кислотах, имеют сходное строение с ГК, но боковые цепи преобладают над ядром, содержат углеводы, характеризуются пониженным по сравнению с ГК содержанием углерода и азота (С 40–45 %, N 3–4,5 %), содержание карбоксильных и фенол-гидроксильных групп больше, чем у ГК. В высушенном состоянии имеют желтую окраску, активно воздействуют на различные минералы, разрушая их и образуя устойчивые комплексные соединения с катионами, причем активнее и лучше, чем ГК.

Содержание и соотношение ГК и ФК в почве имеет очень важное значение. Например, селективное соединение рассеянных металлов с водорастворимыми компонентами гумуса (ФК) и неподвижными гелями ГК имеют очень большое значение для вовлечения металлов в миграционные циклы или, наоборот, выведение их из миграции и закрепления в почве.

Гумин – часть гумусовых веществ, которая не растворяется ни в одном растворителе. Это гумифицированное органическое вещество, остающееся в негидролизованном остатке после проведения всех последовательных экстракций гуминовых и фульвокислот на холоде.

Гумин – наименее изученная часть гумуса, и его роль в природных процессах не ясна. Много неясностей остается и в исследованиях ГК и ФК. Так, молекулярную массу разные авторы оценивают от полутора тысяч до сотен тысяч. В природе ГК и ФК устойчивы (сотни и тысячи

лет), что подтверждено прямым определением их возраста по радиоактивному изотопу углерода. В лабораторных условиях эти кислоты разлагаются достаточно быстро, что говорит о недостаточной идентичности выделенных и природных ГК и ФК, приводит к сложности их изучения и оценки роли в природе.

Почвенно-поглощающий комплекс (ППК) – это совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой части почвы, обладающих ионообменной способностью.

Подземные воды

Важным компонентом литосферы являются **подземные воды**, они вносят существенный вклад в общий водный баланс биосферы в целом. Не случайно подземные воды относят еще и к гидросфере, называя их *«подземной гидросферой»*. Поскольку речь идет о подземных водах, то естественно, что их присутствие, свойства, распределение во многом определяются свойствами пород, такими, как *пористость, водопроницаемость, влагоемкость, водоносность*. Формально все породы по отношению к воде можно разделить на водопроницаемые и водоупорные. Однако в геологическом масштабе пространства и времени водоупорных пород в природе не существует. Даже такие жесткие породы, как базальт и гранит, дают микротрещины уже при ничтожных подвижках сейсмического порядка.

Вода в породах может находиться в свободном и связанном состоянии. В свободном состоянии в пространстве между частицами пород она подчиняется силам земного притяжения (гравитации) либо частично удерживается в капиллярах пород менисковыми силами. Образно это можно сравнить с водой, пропитывающей губку. В связанном состоянии вода в породах может быть либо в пленочном, либо в адсорбированном виде, удерживаясь между зернами пород адсорбционными силами. Говоря о связанной воде, следует иметь в виду две формы ее связи: физически и химически связанная вода. Химически связанная вода – это так называемая кристаллизационная вода. Она прочно связана с кристаллами минералов химическими силами и входит в состав минерала. Примером может служить медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Физически связанная вода, в свою очередь, может быть как прочносвязанной с породами, так и рыхлосвязанной.

Прочносвязанная вода удерживается физическими законами – громадными давлениями в недрах. Рыхлосвязанная вода обволакивает частицы породы. Она обладает повышенной вязкостью, может очень медленно передвигаться по поверхности частиц породы, как жидкость.

На эту воду не оказывает влияния гравитация, и замерзает она не при нуле, а при минус 1,5 °С. Количество физически и химически связанных вод в составе минерала может быть подчас весьма значительным и достигать 60– 65 вес. %.

Важными характеристиками, связанными с отношением пород к воде, являются влагоемкость и водоотдача.

Влагоемкостью называют способность горных пород вмещать и удерживать определенное количество воды. Высокой влагоемкостью обладают глины, средней – мелкие пески, слабой – галечники. Влагоемкость зависит от размера частиц: чем меньше их размер, тем больше влагоемкость.

Водоотдача – это отношение количества воды, которое может отдать порода, к общему содержанию воды в ней. Здесь зависимость обратная: процент водоотдачи тем больше, чем крупнее частицы породы. Вода, заполняющая поры, трещины и пустоты пород, может находиться в них во всех трех фазах – твердой, жидкой и газообразной, из которых первая наиболее характерна для зон вечной мерзлоты. В парообразном отношении подземная вода может конденсироваться до жидкости и переходить из жидкости в пар. Она передвигается из областей с повышенным давлением и температурой в области с более низкими их значениями. Передвижение гравитационных подземных вод происходит главным образом тремя путями: флюацией, диффузией и фильтрацией.

Флюацией называется «вливание» воды в какую-либо емкость в породах. Например, в известняках в результате выщелачивания в земной поверхности образуются воронки, которые развиваются вглубь многочисленной системой трубок, каналов, каверн и пустот, иногда даже пещер. Стекающая с поверхности дождевая и талая вода через эти воронки будет проникать в породы. Флюация происходит преимущественно под влиянием силы тяжести.

Диффузия сводится к перемещению подземных водных растворов с мест с большей концентрацией в места с меньшей. Скорость этого процесса, хотя и невелика, но все же реально ощутима в геологическом масштабе времени. Сюда же следует отнести и осмос – медленное проникновение одной жидкости в другую через полупроницаемые перегородки.

Фильтрация – это просачивание воды по мелким порам породы. Именно таким образом дождевая вода проникает в песок. Фильтрация протекает под влиянием гравитации, а также может происходить в сторону снижения давления и температуры. Под влиянием давления

пород и газов она может протекать и снизу вверх. Что касается скорости фильтрации, то она значительно выше скорости диффузии и зависит от многих факторов – пористости пород, вязкости водного раствора, градиента давления и др.

Химические свойства почв

При характеристике почв учитываются не отдельные индивидуальные вещества, а их группы, то есть совокупность соединений со сходным строением и свойствами. Такими группами могут быть моносахариды, аминокислоты (в почвах обнаруживается 17–22 различных аминокислот), гуминовые кислоты и т.д. Вещества, входящие в одну группу, примерно одинаково участвуют в почвенно-химических реакциях.

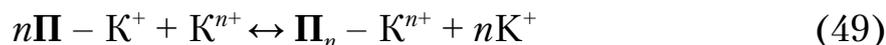
В почвах может проходить более 30 различных химических реакций и процессов. Часть из них имеет общий характер для всех почв, часть присуща только отдельным почвенным типам.

Общие для большинства почв реакции следующие: осаждение-растворение, катионный обмен, комплексообразование, синтез и минерализация органических соединений, образование гуминовых веществ. Почвам северных влажных районов свойственны накопление кислых продуктов, развитие восстановительных процессов (гелеобразование). В сухих южных районах нередко происходит накопление солей, а реакция почв зависит от карбонатов кальция и регулируется карбонатно-кальциевым равновесием.

Буферность почв – это способность поддерживать постоянным состав почвенного раствора, откуда растения непосредственно черпают питательные вещества. Сложность состава почв, большой набор химических соединений обуславливают возможность одновременного протекания различных химических реакций и способность твердых фаз почвы поддерживать сравнительно постоянный состав раствора почв. При потреблении какого-либо элемента из почвенного раствора происходит частичное растворение твердых фаз, и концентрация раствора восстанавливается. Если в почвенный раствор извне попадают дополнительные количества каких-либо соединений, то твердые фазы почв связывают такие вещества, вновь поддерживая постоянство состава почвенного раствора.

Катионный обмен. Для почв наиболее характерны реакции катионного обмена между твердой частью почвы (ППК), которая поглощает катионы, и почвенным раствором, который можно рассматривать как раствор электролитов. Если твердую часть почвы обозначить как **П**,

подвижные ионы – противоионы – обозначить K^+ , а ионы раствора K_n^+ , то в общем виде протекает реакция



или в конкретном случае



Обмен катионами между твердой частью почвы и раствором не приводит к каким-либо дополнительным изменениям.

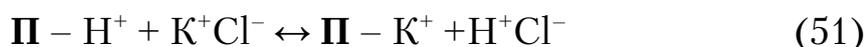
Почва чаще всего находится в форме Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , H^+ , Al^{3+} . В черноземах и каштановых почвах преобладают Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ . В солонцах и некоторых солончаках есть еще Na^+ .

Емкость катионного обмена (ЕКО) – количественное выражение способности ППК стехиометрически обменивать одни катионы на другие (моль-экв/100 г почвы). Эти реакции очень важны, поскольку от состава обменных катионов и их количества зависят почвенное плодородие, многие физические и химические свойства почв и способность почв противостоять химическому загрязнению.

Кислотность почв

Природная кислотность почв может быть вызвана органическими кислотами, попадающими в почву с растительными остатками или корневыми выделениями, диоксидом углерода в почвенном воздухе и поступлением азотной и серной кислот с кислыми дождями.

Потенциальная кислотность почв обусловлена реакцией катионного обмена при обмене H^+ и Al^{3+} . Такая кислотность встречается в кислых дерново-подзолистых, серых лесных, красноземных почвах.



В растворе появляется некоторое количество соляной кислоты, которая и обуславливает кислую среду.

Устраняют потенциальную кислотность добавлением карбоната кальция (или извести), который нейтрализует различные формы кислотности



Щелочность почв

Щелочными считают почвы, водная суспензия которых имеет рН 7,5–8,0 и выше. Щелочность вызывается различными солями: карбонатами, фосфатами, боратами, гуматами, силикатами. Но главную роль играют Na_2CO_3 и CaCO_3 . Последний создает кислотно-основную буферность и сравнительно высокую щелочность. Регулирование реакции осуществляется в этом случае за счет карбонатно-кальциевой системы: CaCO_3 присутствует в твердой части почвы, вода в почве имеется практически всегда, за исключением сильных засух, а CO_2 всегда есть в почвенном воздухе, в результате почвенный раствор такой системы содержит разные количества Ca^{2+} , CO_3^{2-} , H^+ , HCO_3^{1-} . При этом величина рН регулируется, по сути, только парциальным давлением CO_2 . Эта система работает, пока в твердой части почвы присутствует CaCO_3 и обуславливает величины рН почвенных суспензий до 7,5–10,0, в зависимости от парциального давления CO_2 в почвенном воздухе.

Щелочность почв неблагоприятно сказывается на их физических и химических свойствах. Под действием щелочной среды почвы расплываются, теряют структурность, а затем при высыхании сливаются в очень плотные, прочные глыбы, которые часто не поддаются действию плуга. Таковы солонцы в зонах черноземных, каштановых и бурых почв.

Окислительно-восстановительные режимы

Практически в каждой почве происходят реакции окисления-восстановления химических соединений или элементов. Окислительные процессы идут за счет кислорода воздуха, при этом органические вещества почвы окисляются или частично, или полностью до конечных продуктов распада – H_2O и CO_2 . При высоких окислительно-восстановительных потенциалах порядка 0,5–0,7 В практически все элементы с переменной валентностью приобретают высшие степени окисления, многие из них становятся малоподвижными и малодоступными растениям (Fe, Cu, Co, S, N).

В переувлажненных почвах, особенно затопляемых рисовых полях, развиваются восстановительные процессы, потенциалы снижаются до $\pm 0,2$ В, что обусловлено деятельностью микроорганизмов, которые способны развиваться без доступа свободного O_2 и выделяют в почву органические восстановительные соединения и свободный водород. В таких почвах элементы с переменной валентностью в состоянии низ-

ших степеней окисления становятся подвижными, выделяются метан и другие углеводороды. Когда длительно развиваются восстановительные процессы, в почвах появляется сизоватая окраска, железо и марганец восстанавливаются до + 2. Такие почвы называют оглееными или глеевыми.

Плодородие почвы – способность почвы удовлетворять потребности растений в элементах питания, воде, обеспечивать их корневые системы достаточным количеством воздуха и тепла, благоприятной физико-химической средой. Различают *естественное* плодородие и *приобретенное* плодородие (под действием обработки, внесенных удобрений, мелиорации и т.д.).

Современное почвоведение рассматривает почву не только как особое естественно-историческое тело, обладающее плодородием, но и как полифункциональную природную систему, обеспечивающую циклический характер воспроизводства жизни на суше.

4.5. Процессы выветривания континентальной коры: физическое, химическое (растворение, окисление минеральных веществ)

Выветривание — это разрушение пород на земной поверхности и их превращение в продукты, которые являются более устойчивыми в новых физико-химических условиях. Многие породы первоначально образовывались при высоких давлениях и температурах и при отсутствии воды и воздуха. Продукты выветривания могут сильно различаться по составу, и даже те из них, которые при одних условиях являются устойчивыми, при изменении условий могут стать неустойчивыми.

Б.Б. Польшов выделил четыре стадии выветривания, характеризующие единый протекающий во времени непрерывный процесс гипергенеза.

Первая стадия – преобладают физические факторы выветривания с образованием крупнообломочных и мелкозернистых продуктов механического распада массивных горных пород. В условиях сурового климата и активной денудации современное выветривание нередко ограничивается этой первой стадией.

Вторая стадия характеризуется щелочной реакцией среды за счет извлечения в раствор оснований при гидролизе минералов. На этой стадии образуются вторичные минералы в результате окисления, гидратации, гидролиза и карбонатизации первичных минералов. Среди

вторичных алюмосиликатов на этой стадии преобладают минералы группы монтмориллонита и нонтронит. При относительном избытке в породах кальция в продуктах выветривания происходит накопление карбоната кальция, нередко образующего корку на обломках массивных пород; Б.Б. Полюнов именует эту стадию «обызвесткованной» или насыщенной «сиаллитной корой выветривания»; наибольшее распространение она получила в условиях умеренного климата при выветривании изверженных и метаморфических пород. В горных районах современные рыхлые образования на склонах часто относятся именно к этому типу.

Третья стадия — остаточной ненасыщенной сиаллитной коры выветривания — характеризуется дальнейшим выносом из продуктов выветривания щелочных и щелочно-земельных элементов, вследствие чего реакция среды становится кислой. В этой обстановке среди вторичных алюмосиликатов преобладают галлуазит и каолинит. Развитие этой стадии выветривания имеет место в условиях замедленной денудации и относительно обильного увлажнения.

На *четвертой стадии* образуется остаточная аллитная кора выветривания, характеризующаяся накоплением окислов кремния, железа и алюминия. Развитие ее определяется сочетанием активного химического выветривания с замедленной денудацией в условиях жаркого и влажного климата.

Образование слоя выветренных пород облегчает денудацию и одновременно затрудняет дальнейший доступ агентов выветривания к свежим, неизменным коренным породам. Удаление процессами денудации выветренного слоя активизирует выветривание, что, в свою очередь, создает условия для усиления денудации. В итоге между выветриванием и денудацией устанавливается подвижное равновесие, определяющее мощность продуктов выветривания в области положительных форм рельефа. Подвижное (динамическое) равновесие не исключает поступательного развития, в силу которого равновесие сдвигается в ту или иную сторону. Если преобладающую роль приобретает денудация, мощность современных продуктов выветривания для новых условий равновесия уменьшается. При замедленной денудации и, следовательно, более длительном выветривании равновесие будет достигнуто при больших значениях мощности продуктов выветривания.

Термин «выветривание» не отражает всей сложности процесса, но широко распространен в геологической, географической литературе. В качестве синонима употребляется термин «гипергенез», введенный

А.Е. Ферсманом. В едином и сложном процессе выветривания условно выделяются две основные, взаимосвязанные формы:

- 1) физическое выветривание;
- 2) химическое выветривание.

Иногда выделяют еще органическое выветривание.

Однако роль организмов и их воздействие на горные породы сводятся или к механическому разрушению, или к химическому разложению. Следовательно, органическое выветривание включается в условно выделенные две формы единого процесса.

Физическое выветривание вызывается разнообразными факторами. В зависимости от природы воздействующего фактора характер разрушения горных пород при физическом выветривании различен. В одних случаях процесс разрушения происходит внутри самой горной породы без участия внешнего механически действующего агента. Сюда относится изменение объема составных частей породы, вызываемое колебанием температуры. Такое явление может быть названо температурным выветриванием. В других случаях горные породы разрушаются под механическим воздействием посторонних агентов. Такой процесс может быть условно назван механическим выветриванием.

Температурное выветривание происходит под воздействием суточных и сезонных колебаний температуры, вызывающих неравномерное нагревание и охлаждение горных пород. При этом минеральные зерна, слагающие горные породы, испытывают то расширение при повышении температуры, то сжатие при ее понижении. Таким образом, в горных породах попеременно возникают сжимающие и растягивающие усилия. Расширение и сжатие пород более интенсивно происходят в самой приповерхностной части пород. Наибольшему разрушению в результате температурного выветривания подвержены полиминеральные горные породы, такие, как граниты, габбро, гнейсы и др. Различные минералы, из которых состоят такие породы, обладают неодинаковым коэффициентом объемного расширения, поэтому при изменении температуры они испытывают деформации в различной степени. К тому же коэффициент линейного расширения даже у одного и того же минерала меняется в зависимости от направления в кристалле (проявление анизотропии).

В результате длительного воздействия колебаний температуры и различных коэффициентов расширения минералов взаимное сцепление отдельных минеральных зерен в горной породе нарушается, она растрескивается и распадается на отдельные обломки. На интенсивность температурного выветривания влияют также окраска горной

породы и размеры слагающих ее минеральных зерен. Известно, что под влиянием солнечных лучей (инсоляции) значительно сильнее нагреваются темноцветные минералы. Относительная влажность летом может снижаться до 10 %, а иногда и ниже. В этих условиях горные породы под действием солнечных лучей сильно нагреваются до температур, значительно превышающих температуру воздуха (особенно темноцветные минералы), ночью же сильно охлаждаются. Именно в пустынях особенно ярко выражен процесс шелушения, или десквамации, при котором от поверхности горных пород отслаиваются чешуи или толстые пластины, параллельные поверхности породы.

Температурное выветривание интенсивно протекает также на вершинах и склонах гор, не покрытых снегом и льдом, где воздух прозрачнее и инсоляция значительно сильнее, чем в прилежащих низменностях. В ряде случаев температура воздуха днем здесь может достигать +20...+30 °С, а ночью падает почти до точки замерзания.

Механическое выветривание происходит под механическим воздействием посторонних агентов. Особенно большое разрушительное действие оказывает замерзание воды. Когда вода попадает в трещины и поры горных пород, а потом замерзает, она увеличивается в объеме на 9—10 %, производя при этом огромное давление. Такая сила преодолевает сопротивление горных пород на разрыв, и они раскалываются на отдельные обломки. Наиболее интенсивное расклинивающее действие производит замерзающая вода в трещинах горных пород. Под влиянием замерзающей воды легко дробятся и породы с высокой пористостью, в которых поровое пространство занимает около 10—30 % объема (песчаники и другие осадочные породы). Процессы, связанные с воздействием периодически замерзающей воды, часто называют морозным выветриванием. Оно наблюдается в высоких полярных и субполярных широтах, а также в горных районах выше снеговой линии, где в ряде случаев проявляется и температурное выветривание.

Такое же механическое воздействие на горные породы оказывают корневая система деревьев и роющие животные. По мере разрастания деревьев увеличиваются в размерах их корни. Они давят с большой силой на стенки трещин, раздвигают их как клинья и тем самым вызывают раскалывание породы на отдельные глыбы и обломки. Часть таких глыб выталкивается вверх. Механическое воздействие оказывают и различные роющие животные, такие, как земляные черви, муравьи, грызуны и др.

Дезынтеграцию пород вызывает также рост кристаллов в капиллярных трещинах и порах. Это хорошо проявляется в условиях сухого

климата, где днем при сильном нагревании капиллярная вода подтягивается к поверхности и испаряется, а соли, содержащиеся в ней, кристаллизуются. Под давлением растущих кристаллов капиллярные трещины расширяются, что и приводит к нарушению монолитности горной породы и ее разрушению.

Другие физические процессы, например ледниковая деятельность, оползни и истирание песком, производят дальнейшее ослабление и разрушение твердой породы. Эти процессы важны, поскольку они значительно увеличивают поверхностные участки породы, подверженные действию агентов химического выветривания, например воздуха и воды.

Химическое выветривание вызывается водой – особенно кислой водой – и газами, например кислородом, который разрушает минералы. Некоторые ионы и соединения исходного минерала удаляются с раствором, просачивающимся через обломки минералов и питающим грунтовые воды и реки. Тонкозернистые твердые вещества могут вымываться из выветриваемого участка, оставляя химически измененные остатки, которые формируют основу почв. Можно рассматривать процессы выветривания – а физическое и химическое выветривание обычно действуют вместе – как приспособление пород и минералов, образовавшихся при высоких температурах и давлениях, к условиям на поверхности земли с низкими температурой и давлением. Минералогические изменения происходят для того, чтобы соединение вновь приобрело устойчивость в новой окружающей среде. Известны различные механизмы химического выветривания, разнообразные сочетания которых действуют одновременно в ходе процессов разрушения большинства пород и минералов.

Растворение. Простейшая реакция выветривания – это растворение минералов. Молекула воды эффективна при разрыве ионных связей, например таких, которые соединяют ионы натрия (Na^+) и хлора (Cl^-) в галите (каменная соль). Растворение галита упрощенно можно выразить следующим образом:



При этом происходит диссоциация молекулы галита с участием воды H_2O на составляющие катион Na^+ и анион Cl^- . Процесс не зависит от pH среды.

Окисление неорганического вещества. Свободный кислород играет большую роль при разложении веществ в восстановленной форме. Например, окисление восстановленного железа (Fe^{2+}) и серы (S) в

обычном сульфиде, пирите (FeS_2) приводит к образованию сильной серной кислоты (H_2SO_4):

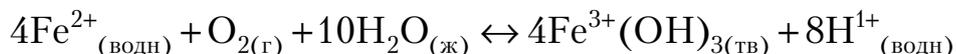


Сульфиды часто встречаются в алевритоглинистых породах, рудных жилах и угольных отложениях. При разработке рудных и угольных месторождений сульфид остается в отработанной породе, которая накапливается в отвалах. Такие отвалы пустой породы имеют большие поверхности, подверженные влиянию атмосферы, где окисление сульфидов происходит быстро и в больших масштабах. Кроме того, заброшенные рудные выработки быстро затопляются грунтовыми водами. Образование серной кислоты делает дренажные воды с заброшенных рудников сильно кислыми (рН до 1 или 2). Такая кислотность может увеличить растворимость алюминия и стать причиной токсичности для водных экосистем. В окисление сульфидов вовлечены микроорганизмы, что можно моделировать рядом реакций:

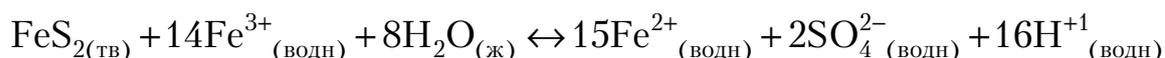


(окисление пирита)

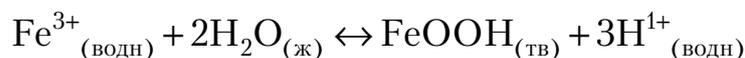
затем следует окисление закисного железа Fe(II) в окисное Fe(III):



Окисление происходит очень медленно при низких значениях рН кислых рудниковых вод. Однако ниже рН=3,5 окисление железа катализируется железобактериями. Окисное железо может далее взаимодействовать с пиритом:



При значениях рН намного выше 3 железо(III) осаждается как обычный оксид железа(III), гетит (FeOOH):

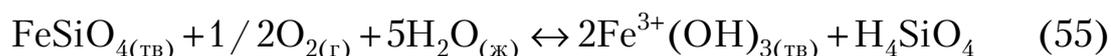


Осажденный гетит покрывает дно ручьев и кирпичную кладку в виде характерного желто-оранжевого налета.

Бактерии используют соединения железа в целях получения энергии для своего метаболизма (например, окисление закисного железа в окисное). Поскольку эти бактерии извлекают энергию при окислении неорганических веществ, они развиваются там, где нет органических веществ, используя в качестве источника углерода (С) уголекислоту (H_2CO_3). Однако окисление железа не является эффек-

тивным способом получения энергии: для продуцирования 1 г клеточного углерода должно быть окислено примерно 220 г Fe^{2+} . В результате там, где живут железоокисляющие бактерии, образуются большие отложения оксида железа(III).

Восстановленные железосодержащие силикаты, например некоторые оливины, пироксены и амфиболы, также могут претерпевать окисление:



Продуктами являются кремниевая кислота (H_4SiO_4) и коллоидный гидроксид железа [$\text{Fe}(\text{OH})_3$], слабое основание, которое при дегидратации дает ряд оксидов железа, например Fe_2O_3 (гематит – темно-красного цвета), FeOOH (гетит и лепидокрокит – желтого цвета или цвета ржавчины). Частая встречаемость этих оксидов железа свидетельствует об их нерастворимости в окислительных условиях земной поверхности.

Присутствие воды ускоряет окислительные реакции, о чем свидетельствует ежедневно наблюдаемое явление окисления металлического железа (ржавчина). Вода действует как катализатор, окислительный потенциал зависит от парциального давления газообразного кислорода и кислотности раствора. При $\text{pH} = 7$ вода в контакте с воздухом имеет потенциал порядка E_h порядка 810 мВ – окислительный потенциал, намного больший того, который необходим для окисления закисного железа.

4.6. Функции почвы

Экосистемные (биогеоценотические) функции почвы обусловлены плодородием почв и определяются почвенными свойствами, процессами и режимами – физическими свойствами и химическим составом, почвенной биотой и информацией в ДНК и др.

Биосферные (глобальные) функции почвы:

- а) взаимосвязанные с литосферой:
 - биохимическое и биофизическое преобразование верхних слоев литосферы;
 - источник для формирования предогенных минералов, осадочных пород и полезных ископаемых;
 - передача аккумулированной солнечной энергии в глубокие слои литосферы;
 - защита верхних слоев литосферы от эрозии и денудации;

- б) взаимосвязанные с атмосферой:
 - поглощение и отражение солнечной радиации;
 - регулирование влагооборота атмосферы;
 - регулирование газового состава и режима атмосферы;
 - источник твердого вещества и микроорганизмов, поступающих в атмосферу;
 - в) взаимосвязанные с гидросферой:
 - трансформация атмосферных и поверхностных вод в грунтовые и подземные;
 - регулирование и формирование состава и режима поверхностных вод и речного стока;
 - фактор биологической продуктивности рек и водоемов;
 - биохимический барьер на пути миграции веществ с суши в гидросферу;
 - г) общебиосферные:
 - основная среда обитания организмов суши земли, аккумуляция энергии и биофильных веществ;
 - связующее звено биологического и геологического круговорота веществ;
 - фактор биологического разнообразия и эволюции организмов;
 - фактор устойчивости функционирования биосферы.
- Экологические* функции почвы обусловлены их физико-химическими свойствами:
- сорбцией минеральных, органических веществ и микроорганизмов;
 - деструкцией и минерализацией органических остатков растений и животных;
 - ресинтезом минеральных и органических компонентов почвы;
 - аккумуляцией биофильных элементов и ферментов.

4.7. Почва как среда обитания

С почвой непосредственно связана жизнь наземной растительности, беспозвоночных и микроорганизмов. Особо рассмотрим количество и роль микроорганизмов.

1 г почвы содержит до нескольких десятков миллиардов микробных клеток, что соответствует 65 т микробной массы на гектар. Доля углерода в этой биомассе может составлять 50–70 % всего углерода в почве.

Бактерии. *Автотропные бактерии-нитрификаторы* осуществляют биохимическое окисление аммиака в нитраты.

Азификсирующие бактерии выполняют связывание молекулярного азота атмосферы в нитраты.

Гетеротрофные бактерии участвуют в трансформации органического вещества вплоть до конечного продукта его биохимического окисления – углекислого газа.

Аэробные бактерии окисляют водород, метан, соединения серы, не выпуская эти газы из почвы в атмосферу.

Актиномицеты и грибы разрушают наиболее устойчивые компоненты растительных остатков – клетчатку и лигнин.

Таким образом, в предосфере действует своеобразный биогеохимический фильтр – бактериальная система, защищающая атмосферу от поступления углеводородов. В предосфере смыкаются ветви грандиозного углерод-кислородного цикла массообмена, функционирование которого является главным условием существования биосферы. С одной стороны, почва обеспечивает продуктивность фотосинтезирующих растений суши, связывающих углекислый газ в органическое вещество и при этом выделяющих кислород. С другой стороны, в почве происходят разрушение отмершего органического вещества, его биохимическое окисление до углекислого газа и возвращение последнего в атмосферу. Благодаря этим процессам предосфера играет роль центрального звена в глобальном углеродкислородном цикле и наряду с Океаном выполняет функции регулятора геохимического режима атмосферы.

Контрольные вопросы

1. Современное представление о строении литосферы и элементном составе земной коры.
2. Кларки важнейших элементов в составе литосферы.
3. Горные породы и породообразующие минералы (магматические, осадочные, метаморфические).
4. Химия наземной среды. Химически активные компоненты наземной среды (организмы, твердые вещества, растворы).
5. Химия элементов в земной коре.
6. Процессы почвообразования, почвообразующие факторы. Современное представление о почве. Почвенный профиль, почвенный горизонт. Физические свойства почв.

7. Механические элементы почвы. Влажность и воздухоёмкость почвы. Классификация почв по механическому составу.

8. Химический состав и свойства почв. Элементный состав почвы. Органические вещества в почве. Гумус.

9. Процессы выветривания континентальной коры: физическое, химическое (растворение, окисление органических и минеральных веществ), кислотный гидролиз, выветривание простых и сложных силикатов

10. Ионный обмен в почве. Обменные катионы почв. Засоление, кислотность и щелочность почв.

11. Геохимическая классификация элементов.

12. Характеристика подземных вод почвы.

13. Основные функции почвы.

14. Почвы как среды обитания.

15. Окислительно-восстановительные процессы, происходящие в почве.

5. ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ

5.1. Антропогенное влияние на гидросферу

Влияние антропогенных факторов на гидросферу, особенно в век научно-технического прогресса, становится угрожающим фактором как в отношении Мирового океана, так и для пресных вод. В настоящее время океаны играют роль мировых «складов», в которые «помещают» громадное количество отходов, образующихся в результате активной человеческой деятельности. Нефть – один из самых опасных загрязнителей океана, равно как и пресных водоёмов. Только одна тонна нефти способна покрыть тонким слоем площадь моря в 1200 га. Нефтяная плёнка не пропускает солнечные лучи и замедляет образование кислорода в воде. По оценочным данным, за последние 20 лет число живых организмов в Мировом океане сократилось на 20–30 %.

Загрязнение океана растёт в определённой мере пропорционально увеличению перевозок нефти. В свою очередь, загрязнение нефтью приводит к серьёзному нарушению биологического равновесия в океане. Например, личинки некоторых морских рыб не могут сделать первый глоток воздуха, так как нефтяная плёнка покрывает водную поверхность. Гибнут птицы, опускающиеся на воду, покрытую нефтью. Подсчитано, что только в прибрежных водах Великобритании от загрязнения нефтью ежегодно гибнет свыше 250000 разных видов птиц. Кроме того, имеются данные, говорящие о том, что в водах морей и океанов уже аккумулировано около 0,5 млн т ДДТ, и с каждым годом это число увеличивается на 40 тыс. т.

Практически нельзя устранить или обезвредить радиоактивные изотопы, поступающие в моря и океаны. Наиболее опасный из них – стронций-90, участвующий в биологическом цикле. Многие морские организмы концентрируют изотопы. Так, одной французской экспедицией было установлено, что в Тихом океане радиоактивность планктона в 500 раз выше, чем в окружающем водном пространстве. Раковины разных моллюсков активно аккумулируют канцерогены.

Большую тревогу вызывает судьба Средиземного моря площадью 250 тыс. км², ставшего огромным резервуаром для промышленных и хозяйственных сточных вод. Каждый год в воды Средиземного моря поступает около 0,5 млн т нефти. «Порция» ежедневного сброса фабрики по производству титана, размещённой в Ливорно, содержит до 920 т медного купороса и 2400 т серной кислоты. По существу, в Средиземное море осуществляют выброс все страны этого региона. Учиты-

вая, что вода Средиземного моря обновляется каждые 80 лет, возникает серьёзная опасность, что при современных темпах загрязнения Средиземноморье станет мёртвым морем спустя всего лишь 30–40 лет.

К исключительно загрязнённым бассейнам относится и Северное море площадью 544 тыс. км². Высокоразвитые страны этого региона за последние 30–40 лет превратили его в деградирующий морской бассейн, в котором резко сократился видовой состав живого и растительного мира.

Особую опасность для Средиземного моря представляют нефтяные скважины. Сильно загрязнено и Балтийское море, куда в огромных количествах поступают загрязняющие вещества. Следует, однако, отметить, что после подписания (в 1974 г.) всеми прибалтийскими странами конвенции о защите Балтийского моря, запрещающей сброс в его бассейн вредных веществ, ситуация значительно улучшилась.

Индонезийские учёные самым загрязнённым морем на нашей планете считают Японское море. В Джакартском заливе перестали вегетировать морские растения, почти полностью уничтожен животный мир.

Очень важной характеристикой океанических вод является их движение, которое способствует распространению загрязнения. С этой точки зрения можно прямо сказать, что в океанах нет национальных вод. То, что сегодня называется, скажем, «территориальными водами Перу», завтра станет «территориальными водами Океании». Как писал Тур Хейердал, «государства могут делить между собой сушу, но океан, который всегда в движении, без которого невозможна жизнь, вечно будет всеобщим и неделимым богатством всего человечества».

В последнем столетии потребность городов в воде увеличилась, по самым скромным подсчётам, в 10 раз. Современный город потребляет в расчёте на одного человека 300–500 л воды ежедневно, что в значительной мере превосходит минимальную норму, равную 25 л, необходимую для удовлетворения нужд человека. Потребность в воде растёт соответственно увеличению числа жителей планеты. За последние 100 лет расход воды в больших городах, таких, как Париж, Рим, Москва, Берлин, Нью-Йорк, увеличился более чем в 100 раз.

Большим потребителем пресной воды является также сельское хозяйство. На земном шаре в настоящее время орошается около 230 млн га земли. Гектар орошаемой земли ежесекундно «выпивает» литр воды, 1 га кукурузы за вегетационный период потребляет 3 млн л воды, 1 га капусты – столько же, а 1 га ржи – от 12 до 30 млн л воды.

Мировое потребление воды к 2002 г. составило около 16 млрд л, т.е. 79 % разведанных запасов всей пресной воды. Поэтому водный дефи-

цит необходимо восполнять за счёт опреснения морской воды. Полагают, что именно мировой океан утолит жажду человечества. А пока интенсивная и во многом неразумная деятельность человека продолжает загрязнять не только моря и океаны, но и все имеющиеся источники пресной воды. Сегодня трудно найти чистую реку или даже речушку. Вода загрязнена нефтью и её продуктами, металлическими ядами, в частности оловом, свинцом, кадмием, ртутью, а также различными вредными соединениями органического и неорганического характера.

Под угрозой находится судьба Рейна – одной из самых крупных рек артерии Европы. Она превратилась в коллектор индустриальных стоков. Рейн уже давно не несёт в Северное море прозрачную воду, которую воспел Гейне. Сейчас в ней химические смеси, олово, никель, сульфаты, нефть и всевозможный мусор. Для Голландии загрязнённость Рейна имеет трагические последствия, поскольку он снабжает водой всю страну – 2/3 населения пьёт рейнскую воду, использует её в коммунальных целях, для полива плантаций. Имеются сведения, что домашние хозяйки вынуждены стирать бельё в минеральной воде, ввезённой из Норвегии, поскольку вода Рейна вызывает заболевания. В коллектор превращается также некогда прекрасная романтическая Сена. Только Париж ежедневно сбрасывает в неё около 1,3 млн м³ неочищенных вод. Города, расположенные на берегах Сены, сбрасывают в её воды за год до 2 млн т твёрдых и жидких промышленных отходов. Некогда голубой Дунай, воспетый Штраусом, давно перестал быть голубым. Миссисипи – крупнейшая и самая важная река в Северной Америке – ежегодно несёт в Мексиканский залив около 600 млн т взвесей, сельскохозяйственных, промышленных и коммунальных отходов.

Вот почему гидросфера как составляющая часть биосферы должна приковывать к себе пристальное внимание, так как скоро те или иные нарушения функционирующих в ней механизмов неизбежно скажутся на нормальном функционировании биосферы в целом.

5.2. Антропогенные источники загрязнения атмосферы

Антропогенные факторы определяют существенные изменения в нормальном функционировании атмосферы, причем как в самых нижних, так и в высотных ее частях. Изменения, вызванные человеком, значительны, хотя иногда и неуловимы в глобальном масштабе. Имеется множество различных источников антропогенного характера, вызывающих загрязнение атмосферы, а вместе с тем и серьезные нарушения

экологического равновесия в биосфере. По своим масштабам заслуживают внимания транспорт и индустрия. В среднем на долю транспорта приходится 60 % общего количества загрязнений, поступающих в атмосферу (табл. 12), промышленности – 17, энергетики – 14, отопление и уничтожение отходов – 9 %.

Т а б л и ц а 1 2

Содержание основных компонентов выхлопов двигателей внутреннего сгорания (ДВС)

Компонент	Двигатель	
	бензиновый	дизельный
Моноксид углерода	0,5-12,0 об. %	0,001–0,05 % об. %
Водород	0,1–5,0 об. %	–
Кислород	0,3–0,8 об. %	2,0–18 об. %
Оксиды азота в пересчете на NO _x	0,001–0,8 об. %	0,0005–0,5 об. %
Пары воды	3,0–5,5 об. %	0,5–4,0 об. %
Сажа	0,0–0,04 г/ м ³	0,01–1,1 г/ м ³
Альдегиды	0,0–0,2 г/ м ³	0,001–0,01 г/ м ³
Углеводороды	0,2–3,0 г/ м ³	0,01–0,5 г/ м ³
Бензпирен	10–20 г/ м ³	5–10 г/м ³

Индустрия вносит большой вклад в загрязнение атмосферы. Анализ состава промышленных выбросов в 100 городах показал, что 85 % общего выброса вредных веществ в атмосферу составляют сернистый газ, оксиды углерода и аэрозольная пыль. Половина остальных 15 % вредных специфических веществ приходится на углеводороды, другая половина – на аммиак, сероводород, фенол, хлор, сероуглерод, фтористые соединения, серную кислоту.

Микрокомпонентные примеси и время их пребывания в атмосфере

Многие микрокомпонентные примеси в атмосфере имеют постоянные концентрации, то есть существует баланс между поступлением и выходом вещества в атмосферу.

$$F_{\text{вх}} = F_{\text{вых}} = A / t ,$$

где $F_{\text{вх}}$ и $F_{\text{вых}}$ – потоки газа соответственно в атмосферу и из нее;
 A – общее количество вещества в атмосфере;
 t – время пребывания его в атмосфере.

Время пребывания – величина, описывающая системы в устойчивом состоянии (табл. 13). Это очень важное понятие, играющее ведущую роль в химии окружающей среды. Вещества с большим временем пребывания могут накапливаться в относительно высоких концентрациях по сравнению с теми, время пребывания которых меньше. Однако даже если вещества с коротким временем пребывания быстро удаляются, их высокая реакционная способность может привести к накоплению продуктов реакции, которые вызывают осложнения.

Если у вещества большое время пребывания, у него будет достаточно времени, чтобы хорошо перемешаться в атмосфере, и, таким образом, можно ожидать высокого постоянства его концентраций по всему земному шару. Если же у вещества малое время пребывания, высока вероятность его локальных обнаружений.

Газы с коротким временем пребывания в атмосфере легко удаляются в процессе поглощения растениями, твердыми веществами или водой. Однако наиболее частой причиной короткого времени пребывания газа в атмосфере является протекание химических реакций.

Т а б л и ц а 13

Время пребывания следов газов в естественной атмосфере

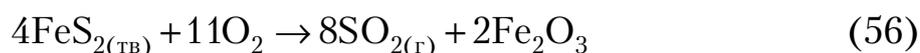
Газ	Время пребывания	Концентрация, 10^{-7} , %
Диоксид углерода	4 года	360000
Оксид углерода	0,1 года	100
Метан	3,6 года	1600
Муравьиная кислота	10 дней	1
Азотистый андигрид	20-30 лет	300
Оксид азота	4 дня	0,1
Диоксид азота	4 дня	0,3
Аммиак	2 дня	1
Диоксид серы	3-7 дней	0,01 – 0,1
Сероводород	1 день	0,05
Серовуглерод	40 дней	0,02
Серооксид углерода	1 год	0,5
Диметилсульфид	1 день	0,001
Метилхлорид	30 дней	0,7
Метилиодрид	5 дней	0,002
Хлороводород	4 дня	0,001

Верхние слои атмосферы – мезосфера и стратосфера – служат первым барьером, защищающим нашу планету от потока лучей и частиц с высокой энергией. Защита основана на том, что молекулы и атомы этих

зон как бы ловят губительные для живого космические, солнечные лучи и частицы. При этом они сами подвергаются химическим превращениям.

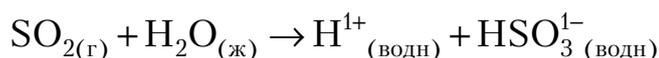
Формирование состава и кислотности атмосферных осадков

Загрязнение воздуха могут вызвать вещества, входящие в состав топлива. Наиболее распространенной примесью в ископаемом топливе является сера (S), частично представленная в виде минерала пирита FeS_2 . В некоторых углях может содержаться до 6 % серы, который превращается при сжигании в SO_2 :

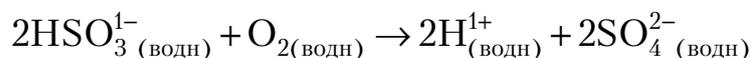


В топливе присутствуют и другие примеси, но сера всегда считалась наиболее типичным промышленным загрязнителем воздуха.

Диоксид серы хорошо растворим и поэтому может растворяться в атмосферном воздухе, который конденсирует вокруг частиц, например, дыма:

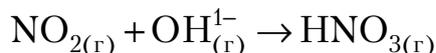


Следы металлов-загрязнителей железа (Fe) или марганца (Mn) катализируют переход растворенного SO_2 в серную кислоту H_2SO_4 :



Серная кислота обладает большим сродством к воде; поэтому образовавшаяся капелька дополнительно адсорбирует воду. Капельки постоянно растут, и «туман-убийца», влажный смог, сгущается, достигая очень низких значений pH.

Некоторые топлива содержат соединения азота в качестве примесей, и в результате продукты сгорания этих примесей служат источником появления оксидов азота. Окисление оксида азота в смоге дает диоксид азота NO_2 (бурый газ), который при взаимодействии с активным радикалом воздушной среды – гидроксид-ионом OH^\bullet – создает в атмосфере азотную кислоту HNO_3 , которая также обладает сродством к воде, и каждая образовавшаяся капелька дополнительно адсорбирует воду, образуются кислотные осадки.



В формировании кислых осадков участвует и углекислый газ. При взаимодействии с капельками воды он способен образовывать слабую угольную кислоту H_2CO_3 по реакции



Особенности протекания фотохимических реакций в воздухе городов. Образование озона, пероксиацетилнитрата и его гомологов

В результате перехода в XX веке к топливам, получаемым из бензина, появился совершенно новый вид загрязнения воздуха, связанного с более высокой летучестью жидких топлив. Автотранспорт, как важнейший потребитель жидкого топлива, стал основным источником современного загрязнения воздуха. Однако загрязнители, которые действительно вызывают проблемы, сами по себе не выбрасываются автотранспортом. Они образуются в атмосфере в результате реакций первичных загрязнителей, таких, как NO, с несгоревшим топливом, поступающим непосредственно из автомобилей. Химические реакции, приводящие к образованию вторичных загрязнителей, протекают наиболее эффективно при солнечном свете; поэтому возникающее загрязнение воздуха называется фотохимическим смогом.

Смог (англ. *Smoke* – дым, *fog* – густой туман) – видимое загрязнение воздуха любого характера. Смог возникает при определенных условиях: большом количестве пыли и газов в воздухе и длительном существовании антициклонных условий погоды (области с высоким атмосферным давлением), когда загрязнители скапливаются в приземном слое атмосферы. Смог вызывает удушье, приступы астмы, аллергические реакции, раздражение глаз, повреждение растительности, зданий и сооружений.

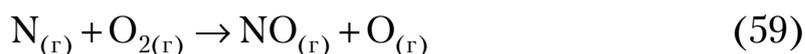
Выделяют три типа смога: ледяной (аляскинского типа); влажный (лондонского типа); сухой, или фотохимический (лос-анджелесского типа).

Наиболее изучен **влажный смог**. Он обычен для мест с высокой относительной влажностью воздуха и частыми туманами. Это способствует смешению загрязняющих веществ и взаимодействию химических реакций. Эти загрязняющие вещества, непосредственно выброшенные в атмосферу, они называются первичными загрязнителями. Главными токсическими компонентами влажного смога являются чаще всего CO₂ и SO₂. Печально знаменит случай, когда в 1952 г. влажный смог в Лондоне унес более 4000 жизней.

Фотохимический смог – вторичное загрязнение воздуха, возникающее в процессе разложения первичных загрязняющих веществ солнечными лучами. Главный ядовитый компонент – озон.

Ледяной смог возникает при очень низких температурах и антициклоне. В этом случае выбросы даже небольшого количества загряз-

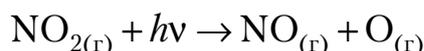
няющих веществ приводят к возникновению густого тумана, состоящего из мельчайших кристаллов льда и, например, серной кислоты. Воздух – в основном смесь O_2 и N_2 . При высокой температуре пламени молекулы в воздухе могут распадаться и даже молекулы сравнительно инертного N_2 подвергаются реакциям:



Возникший в пламени атом кислорода будет воссоздаваться и участвовать в цепочке реакций, приводящей к образованию NO. Если просуммировать эти две реакции, получим:



Уравнение (60) показывает, как оксиды азота образуются в пламени. Они появляются потому, что топливо сжигается в воздухе, а не в кислороде O_2 . Кроме того, некоторые топлива содержат соединения азота в качестве примесей, и в результате продукты сгорания этих примесей служат источником появления других оксидов азота. Окисление оксида азота в смоге дает диоксид азота, бурый газ. Этот цвет означает, что газ поглощает свет (с длиной волны не менее 310 нм), фотохимически активен и претерпевает диссоциацию:



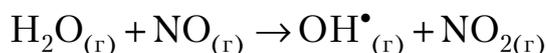
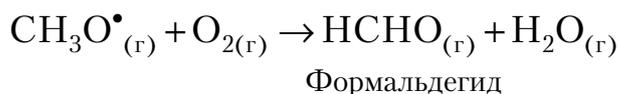
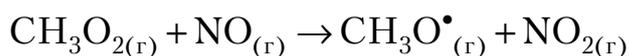
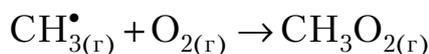
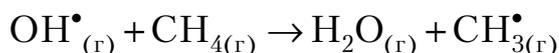
Таким образом, согласно уравнению, вновь возникает оксид азота, но также одиночный и реакционноспособный атом кислорода, который может вступать в реакцию с образованием озона O_3 :



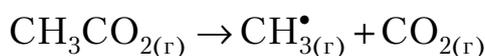
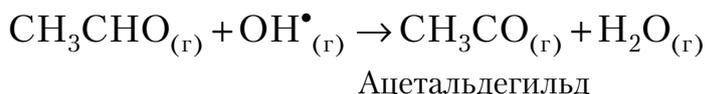
Озон – это единственный загрязнитель, который наиболее ясно характеризует фотохимический смог. Однако O_3 , который представляет такую проблему, не выбрасывается автомобилем (или любым основным загрязнителем). Это вторичный загрязнитель.

Итак, летучие органические соединения, высвобождаемые благодаря использованию топлив на основе бензина, способствуют превращению NO в NO_2 (и лежат в основе фотохимического смога).

В процессе окисления углеводородов в атмосфере особо нужно отметить роль радикала OH^\bullet . Рассмотрим окисление метана (CH_4) в качестве простого примера этого процесса:



Эти реакции показывают превращение оксида азота (NO) в диоксид (NO_2) и простого алкана типа CH_4 в альдегид (в данном случае формальдегид HCHO). При этом радикал OH^\bullet воспроизводится в конце цепочки реакций, поэтому может считаться в некотором роде катализатором. Несмотря на то что реакция протекает в фотохимическом смоге, воздействие радикала OH^\bullet на большие и сложные органические молекулы достаточно эффективно. Альдегиды также могут подвергаться воздействию радикалов OH^\bullet :



Метил-радикал (CH_3^\bullet) из уравнения может возвращаться в уравнение.

Важным дополнением к приведенным выше реакциям является уравнение



приводящее к образованию раздражающего глаза пероксиацетилнитрата (ПАН).

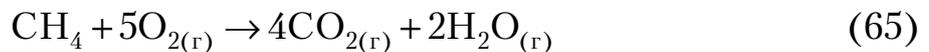
Городская атмосфера

В атмосфере городов влияние человека выражено наиболее ярко; поэтому протекающие здесь химические процессы необходимо рассмотреть как отдельный случай.

В городской среде присутствуют загрязняющие вещества, непосредственно выброшенные в атмосферу, они называются первичными загрязнителями. Дым – это наглядный пример первичного загрязнителя. Многие первичные загрязнители могут вступать в реакции с образованием вторичных загрязнителей. Именно различие между ними лежит в основе понимания разницы между двумя отдельными типами загрязнения воздуха, оказывающими влияние на атмосферу наиболее крупных городов.

Лондонский смог – первичное загрязнение. Загрязнение воздуха городов происходит в основном в результате процессов сгорания. Топливо обычно состоит из углеводородов, за исключением экзотических примесей (например в ракетной промышленности иногда используются азот, алюминий и даже бериллий). Сжигание топлива первоначально кажется безвредным, но оно может привести к образованию ряда загрязняющих соединений углерода.

Топливо обычно состоит из углеводородов, и обычный процесс сгорания его идет согласно уравнению



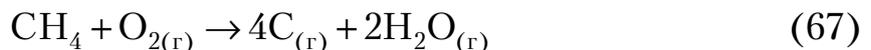
Топливо + кислород \rightarrow диоксид углерода + вода

Этот процесс не является особо опасным, поскольку ни CO_2 , ни вода не являются токсичными веществами. Однако, когда в процессе сжигания имеет место недостаток кислорода, что может случиться внутри двигателя или котла, тогда могут образоваться токсичные компоненты. Уравнение запишем в виде:



Топливо + кислород \rightarrow монооксид углерода + вода

Здесь образуется оксид углерода (CO_2), ядовитый газ. Если кислорода меньше, можно получить углерод (т.е. сажу):



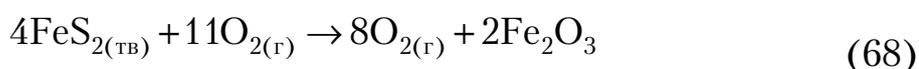
Топливо + кислород \rightarrow сажа + вода

При низких температурах и в случаях относительно небольшого количества O_2 реакции пиролиза (т.е. реакции, когда разрушения про-

исходит в результате нагревания) могут вызвать изменения в расположении атомов, приводящие к образованию полициклических ароматических углеводородов в процессе сжигания. Наиболее печально известен бенз(а)пирен – соединение, вызывающее рак.

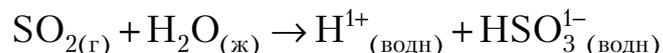
Таким образом, несмотря на то что сжигание топлива первоначально кажется безвредным, оно может привести к образованию ряда загрязняющих соединений углерода.

Кроме того, загрязнение воздуха могут вызвать вещества, входящие в состав топлива. Наиболее распространенной примесью в ископаемом топливе является сера (S), частично представленная в виде минерала пирита FeS_2 . В некоторых углях может содержаться до 6 % серы, которая превращается при сжигании в SO_2 :

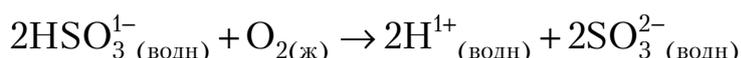


В топливе присутствуют и другие примеси, но сера всегда считалась наиболее типичным промышленным загрязнителем воздуха. Сажа, CO_2 и SO_2 являются первичными загрязнителями.

Диоксид серы хорошо растворим и поэтому может растворяться в атмосферном воздухе, который конденсируется вокруг частиц, например, дыма:



Следы металлов-загрязнителей железа (Fe) или марганца (Mn) катализируют переход растворенного SO_2 в H_2SO_4 :



Серная кислота обладает большим сродством к воде; поэтому образовавшаяся капелька дополнительно адсорбирует воду. Капельки постоянно растут, и «туман-убийца», влажный смог, сгущается, достигая очень низких значений pH.

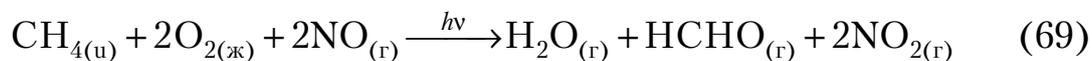
Серное загрязнение, сажа и, конечно, дым в атмосфере городов обусловлены прежде всего стационарными источниками.

Смог Лос-Анджелеса – вторичное загрязнение. Загрязнители воздуха, которые обсуждались до сих пор, поступали из стационарных источников. Переход в XX веке к топливам, получаемым из бензина, привел к возникновению совершенно нового вида загрязнения воздуха, связанного с более высокой летучестью жидких топлив. Автотранспорт как важнейший потребитель жидкого топлива стал основным источником современного загрязнения воздуха. Однако загрязнители, которые действительно вызывают проблемы, сами по себе не выбрасы-

ваются автотранспортом. Они образуются в атмосфере в результате реакций первичных загрязнителей, таких, как NO, с несгоревшим топливом, поступающим непосредственно из автомобилей. Химические реакции, приводящие к образованию вторичных загрязнителей, протекают наиболее эффективно при солнечном свете; поэтому возникающее загрязнение воздуха называется *фотохимическим смогом*.

Фотохимический смог был впервые отмечен в Лос-Анджелесе во время второй мировой войны. Сначала полагали, что он сходен с загрязнением воздуха, наблюдаемым в других местах, но традиционные методы борьбы с дымом не привели к улучшению. В 1950-х стало ясно, что это загрязнение другого рода. А. Хааген-Смит, биохимик, изучавший увядание растительности в бассейне Лос-Анджелеса, пришел к выводу, что смог был вызван реакциями автомобильных выхлопов при солнечном свете.

Озон – это единственный загрязнитель, который наиболее ясно характеризует фотохимический смог. Однако O₃ не выбрасывается автомобилями. Это вторичный загрязнитель. Летучие органические соединения, высвобождаемые благодаря использованию топлив на основе бензина, способствуют превращению NO в NO₂. Эти реакции очень сложные, но их можно упростить, взяв простую органическую молекулу, например CH₄, для описания выхлопов от автотранспорта:



В этой реакции происходят две вещи. Во-первых, образуется NO₂, во-вторых, углеводород топлива окисляется до альдегида. Уравнение упрощено и показывает чистые реакции, протекающие в фотохимическом смоге.

Два газа, характерные для фотохимического смога, – O₃ и оксиды азота – ухудшают дыхание. Озон ослабляет работу легких, тогда как оксиды азота при высоких концентрациях особенно опасны для астматиков. Кислородосодержащие соединения типа альдегидов вызывают раздражение глаз, носа и горла, а также головную боль в периоды смога.

Фотохимический туман (смог)

Фотохимический туман представляет собой многокомпонентную смесь газов и аэрозольных частиц первичного и вторичного происхождения. В состав основных компонентов смога входят: озон, оксиды азота и серы, многочисленные органические соединения перекисной природы, называемые в совокупности фотооксидантами. Фотохимический смог возникает в результате фотохимических реакций при

определенных условиях: наличии в атмосфере высокой концентрации оксидов азота, углеводородов и других загрязнителей, интенсивной солнечной радиации и безветрия или очень слабого обмена воздуха в приземном слое при мощной и, в течение не менее суток, повышенной инверсии. Устойчивая безветренная погода, обычно сопровождающаяся инверсиями, необходима для создания высокой концентрации реагирующих веществ. Такие условия наблюдаются чаще в июне-сентябре и реже зимой. При продолжительной ясной погоде солнечная радиация вызывает расщепление молекул диоксида азота с образованием оксида азота и атомарного кислорода. Атомарный кислород с молекулярным кислородом дают озон. Казалось бы, последний, окисляя оксид азота, должен снова превращаться в молекулярный кислород, а оксид азота – в диоксид. Но этого не происходит. Оксид азота вступает в реакции с олефинами выхлопных газов, которые при этом расщепляются по двойной связи и образуют осколки молекул и избыток озона. В результате продолжающейся диссоциации новые массы диоксида азота расщепляются и дают дополнительные количества озона. Возникает циклическая реакция, в итоге которой в атмосфере постепенно накапливается озон. Этот процесс в ночное время прекращается. В свою очередь, озон вступает в реакцию с олефинами. В атмосфере концентрируются различные перекиси, которые в сумме и образуют характерные для фотохимического тумана оксиданты. Последние являются источником так называемых свободных радикалов, отличающихся особой реакционной способностью. Такие смоги – нередкое явление над Лондоном, Парижем, Лос-Анджелесом, Нью-Йорком и другими городами Европы и Америки.

Т а б л и ц а 1 4

Сравнительная характеристика влажного и фотохимического смогов

Характеристика	Лос-Анжелес	Лондон
1	2	3
Температура воздуха	От 24 до 32 °С	От –1 до 4 °С
Относительная влажность	< 70 %	85 %(+туман)
Тип температурных изменений	Падение на высоте 1000 м	Падение на высоте нескольких сотен метров
Скорость ветра	< 3м·с ⁻¹	Безветренно
Видимость	< 0,8–1,6 км	< 30 м

1	2	3
Месяцы наиболее частого проявления	Август – сентябрь	Декабрь – январь
Основные	Бензин	Уголь и бензин
Основные составляющие	O ₃ ,NO,NO ₂ ,CO, органические вещества	Частички углерода, зола СО, соединения серы
Тип химической реакции	Окислительная	Восстановительная
Время максимального сгущения	Полдень	Раннее утро
Основные воздействия на здоровье	Временное раздражение глаз (ПАН)	Раздражение бронхов, кашель (SO ₂ /копоть)
Повреждающие материалы	Трескается резина (O ₃)	Железо, бетон

**Влияние загрязненного воздуха на здоровье.
Последствия загрязнения воздуха (разрушение зданий,
сооружений, материалов, гибель растений и др.)**

На всех стадиях своего развития человек был тесно связан с окружающим миром. Но с тех пор как появилось высокоиндустриальное общество, вмешательство человека в природу резко усилилось, расширился объём этого вмешательства, оно стало многообразнее и сейчас представляет огромную опасность для человечества. Расход невозобновимых видов сырья повышается, все больше пахотных земель выбывает из экономики, так как на них строятся города и заводы. Человеку приходится все больше вмешиваться в хозяйство биосферы – той части нашей планеты, в которой существует жизнь. Биосфера Земли в настоящее время подвергается нарастающему антропогенному воздействию. При этом можно выделить несколько существенных процессов, любой из которых ухудшает экологическую ситуацию на планете.

Наиболее масштабным и значительным является химическое загрязнение среды не свойственными ей веществами химической природы. Среди них – газообразные и аэрозольные загрязнители промышленно-бытового происхождения. Прогрессирует и накопление углекислого газа в атмосфере. Дальнейшее развитие этого процесса будет

усиливать нежелательную тенденцию в сторону повышения среднегодовой температуры на планете. Вызывает тревогу у экологов и продолжающееся загрязнение Мирового океана нефтью и нефтепродуктами, достигшее уже 1/5 его общей поверхности. Нефтяное загрязнение таких размеров может вызвать существенные нарушения газо- и водообмена между гидросферой и атмосферой. Не вызывает сомнений воздействие химического загрязнения почвы пестицидами и ее повышенной кислотности, ведущей к распаду экосистемы. В целом, все рассмотренные факторы, которым можно приписать загрязняющий эффект, оказывают заметное влияние на процессы, происходящие в биосфере.

Химическое загрязнение атмосферы

Человек загрязняет атмосферу уже тысячелетиями, однако последствия употребления огня, которым он пользовался весь этот период, были незначительны. Приходилось мириться с тем, что дым мешал дыханию и что сажа ложилась черным покровом на потолке и стенах жилища. Получаемое тепло было для человека важнее, чем чистый воздух и незакопченные стены пещеры. Это начальное загрязнение воздуха не являлось проблемой, ибо люди обитали тогда небольшими группами, занимая неизменно обширную нетронутую природную среду. И даже значительное сосредоточение людей на сравнительно небольшой территории, как это было в классической древности, не сопровождалось еще серьезными последствиями. Так было вплоть до начала девятнадцатого века. Лишь за последние сто лет развитие промышленности «одарило» нас такими производственными процессами, последствия которых вначале человек еще не мог себе представить. Возникли города-миллионеры, рост которых остановить нельзя. Все это – результат великих изобретений и завоеваний человека.

В основном существуют три основных источника загрязнения атмосферы: промышленность; бытовые котельные; транспорт. Доля каждого из этих источников в общем загрязнении воздуха различна, в зависимости от исследуемого места. Сейчас общепризнано, что наиболее сильно загрязняет воздух промышленное производство. Источники загрязнений – теплоэлектростанции, которые вместе с дымом выбрасывают в воздух сернистый и углекислый газ; металлургические предприятия, особенно цветной металлургии, которые выбрасывают в воздух окислы азота, сероводород, хлор, фтор, аммиак, соединения фосфора, частицы и соединения ртути и мышьяка; химические и

цементные заводы. Вредные газы попадают в воздух в результате сжигания топлива для нужд промышленности, отопления жилищ, работы транспорта, сжигания и переработки бытовых и промышленных отходов. Атмосферные загрязнители разделяют на первичные, поступающие непосредственно в атмосферу, и вторичные, являющиеся результатом превращения последних.

Аэрозольное загрязнение атмосферы

Аэрозоли – это твердые или жидкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в воздухе. Твердые компоненты аэрозолей в ряде случаев особенно опасны для организмов, а у людей вызывают специфические заболевания. В атмосфере аэрозольные загрязнения воспринимаются в виде дыма, тумана, мглы или дымки. Значительная часть аэрозолей образуется в атмосфере при взаимодействии твердых и жидких частиц между собой или с водяным паром. Средний размер аэрозольных частиц составляет 1–5 мкм. В атмосферу Земли ежегодно поступает около 1 куб. км пылевидных частиц искусственного происхождения. Большое количество пылевидных частиц образуется также в ходе производственной деятельности людей. Сведения о некоторых источниках техногенной пыли приведены ниже:

Производственный процесс выброса пыли, млн т/год:

1. Сжигание каменного угля – 93,60.
2. Выплавка чугуна – 20,21.
3. Выплавка меди (без очистки) – 6,23.
4. Выплавка цинка – 0,18.
5. Выплавка олова (без очистки) – 0,004.
6. Выплавка свинца – 0,13.
7. Производство цемента – 53,37.

Основными источниками искусственных аэрозольных загрязнений воздуха являются ТЭС, которые потребляют уголь высокой зольности, обогатительные фабрики, металлургические, цементные, магнезитовые и сажевые заводы. Аэрозольные частицы от этих источников отличаются большим разнообразием химического состава. Чаще всего в их составе обнаруживаются соединения кремния, кальция и углерода, реже – оксиды металлов: железа, магния, марганца, цинка, меди, никеля, свинца, сурьмы, висмута, селена, мышьяка, бериллия, кадмия, хрома, кобальта, молибдена, а также асбест. Еще большее разнообразие свойственно органической пыли, включающей алифатические и ароматические углеводороды, соли кислот и образующейся при сжигании остаточных нефтепродуктов, в процессе пиролиза на нефтеперера-

батывающих, нефтехимических и других подобных предприятиях. Постоянными источниками аэрозольного загрязнения являются промышленные отвалы – искусственные насыпи из переотложенного материала, преимущественно вскрышных пород (вскрышные породы или пласты, удаляемые при открытой разработке полезного ископаемого.), образуемых при добыче полезных ископаемых или же из отходов предприятий перерабатывающей промышленности, ТЭС. Источником пыли и ядовитых газов служат массовые взрывные работы. Так, в результате одного среднего по массе взрыва (250–300 тонн взрывчатых веществ) в атмосферу выбрасывается около 2 тыс. куб. м. условного оксида углерода и более 150 т пыли. Производство цемента и других строительных материалов также является источником загрязнения атмосферы пылью. Основные технологические процессы этих производств – измельчение и химическая обработка шихт, полуфабрикатов и получаемых продуктов в потоках горячих газов – всегда сопровождаются выбросами пыли и других вредных веществ в атмосферу. К атмосферным загрязнителям относятся углеводороды – насыщенные и ненасыщенные, включающие от 11 до 13 атомов углерода. Они подвергаются различным превращениям, окислению, полимеризации при взаимодействии с другими атмосферными загрязнителями после возбуждения солнечной радиацией. В результате этих реакций образуются перекисные соединения, свободные радикалы, соединения углеводородов с оксидами азота и серы часто в виде аэрозольных частиц.

Все имеющиеся на Земле органические и неорганические вещества могут поступать в атмосферу в виде аэрозолей и газов. Так называемыми основными вредными веществами считаются диоксид серы, оксиды азота (окислители), угарный газ (монооксид углерода) СО, углеводороды и пыль. Основными их называют потому, что они поступают в атмосферу в очень больших количествах. Определение их как вредных веществ оправданно, так как они в локальных или региональных масштабах обнаруживаются в воздухе в таких концентрациях, которые приводят к вредным воздействиям на организм человека как в острой опосредованной форме, так и в процессе непосредственного воздействия.

Эмиссия в атмосферу – это поступление в нее газов, аэрозолей и пылевидных веществ, обуславливающее ее активное загрязнение.

Иммиссия – это накопление этих вредных веществ после их поступления из источника эмиссии, которое приводит к установлению определенной устойчивой концентрации их в воздухе.

Антропогенная эмиссия вредных веществ в воздух, как правило, происходит локально, так что вследствие быстрого перемешивания в атмосфере и малой длительности выбросов вредных веществ вредные имиссионные концентрации наблюдаются в основном вблизи источника эмиссии.

Источники эмиссии представлены в табл. 15. Среди них главные источники эмиссии SO_2 – электростанции, пыли – промышленность, а NO_x , летучих органических соединений и CO – автотранспорт.

Т а б л и ц а 15

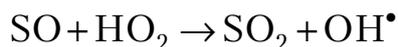
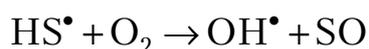
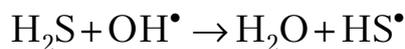
Глобальные величины эмиссий основных «активных газов» в атмосфере из естественных и антропогенных источников

Вид эмиссии	Природные источники, млн т/год	Деятельность человека	
		млн т/год	% от общей эмиссии
1	2	3	4
CO_2	600000	22000	3,5
CO	3800	550	13
Аэрозоли, включая субмикронные частицы	3700	246	6
Углеводороды (без CH_4)	2600	90	3
CH_4	1600	110	6
NH_3	1200	7	0,6
NO, NO_2 (в расчете на NO_2)	770	53	6,5
N_2O	145		3
Соединения серы в пересчете на SO_2 (сумма):	304	150	33
из них SO_2	20	150	88

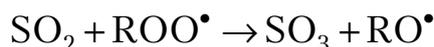
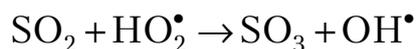
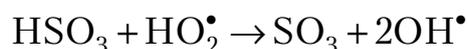
Для антропогенных химических веществ, находящихся в атмосфере, отношение газообразных и связанных в аэрозоли форм колеблется в пределах от 0 до 100 %. Естественное значение рН дождя вследствие наличия в атмосфере углекислого газа равно 5,6. Дожди с меньшим значением рН называют кислотными дождями. Понижение рН связано с появлением в атмосфере SO_2 и NO_x . Из всего количества кислот, выпавших с дождями над территорией Центральной Европы, в среднем 2/3 приходится на серную кислоту, а 1/3 – на азотную.

С увеличением расстояния от уровня моря концентрация SO_2 в воздухе резко уменьшается. На высоте 1000 м концентрация SO_2 в 2 раза меньше, чем в приземном слое атмосферы (в приземном слое воздуха

промышленных районов концентрации SO_2 и сульфат-иона составляют соответственно 4,0 и 1,7 мкг/м^3), а на высоте 3000 м становится незначительной из-за процессов фотохимического окисления, происходящих в основном под действием свободных радикалов. Например, сероводород последовательно окисляется до SO_2 по следующему наиболее вероятному механизму:



Получающийся в результате фотохимического окисления SO_2 , как и диоксид серы, выделяющийся из антропогенных источников, окисляется далее:

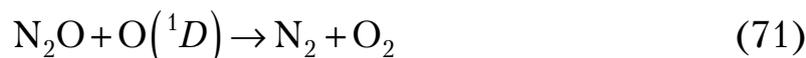


Скорость трансформации SO_2 в воздухе при средней концентрации свободных радикалов составляет около 0,1 % (час^{-1}), что соответствует времени пребывания SO_2 в атмосфере, равному 5 суткам.

Основные процессы вывода N_2O из атмосферы связаны с протеканием реакции фотодиссоциации



или реакциями взаимодействия с метастабильными атомами кислорода:



Реакции (71), (72) протекают примерно с одинаковыми скоростями (при 298 К константы скорости $k_1 = 7,4 \cdot 10^{-11}$, а $k_2 = 8,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$). Концентрации метастабильных атомов $\text{O}(^1D)$ в тропосфере и квантов света с длиной волны меньше 250 нм незначительны; поэтому молекулы гемииоксида азота являются устойчивыми.

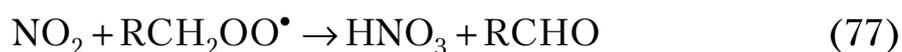
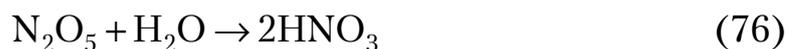
Основные каналы окисления NO в тропосфере:



Важной частью атмосферного цикла соединений азота является образование азотной кислоты. До половины ее количества появляется в реакции



Остальное количество азотной кислоты образуется преимущественно в следующих реакциях, причем вклад их примерно одинаков:



Среди нитратов, присутствующих в атмосфере, основную массу составляет нитрат аммония, который, как и в случае сульфата аммония, образуется при взаимодействии аэрозолей соответствующих кислот с аммиаком и его аэрозолями. Среднее содержание газообразного NH_3 в приземном слое воздуха составляет около $0,05 \text{ мг/м}^3$.

При некоторых погодных условиях могут образовываться особо большие скопления вредных газообразных и аэрозольных примесей в приземном слое воздуха. Обычно это происходит в тех случаях, когда в слое воздуха непосредственно над источниками газопылевой эмиссии существует инверсия – расположение слоя более холодного воздуха под теплым, что препятствует перемещению воздушных масс и задерживает перенос примесей вверх. В результате вредные выбросы сосредотачиваются под слоем инверсии, содержание их у Земли резко возрастает, что становится одной из причин образования ранее неизвестного в природе фотохимического тумана-смога. По своему физиологическому воздействию на организм человека смоги крайне опасны для дыхательной и кровеносной системы и часто бывают причиной преждевременной смерти городских жителей с ослабленным здоровьем.

Последствия загрязнения воздуха диоксидом серы и серной кислотой сказываются на процессах преждевременного разрушения зданий из природных камней, например из известняка:



Образующийся гипс имеет меньшую плотность, а следовательно, материал разрывается изнутри. Кроме того, гипс является водорастворимым соединением и вымывается водой (снег, дожди и др.).

Кислотные дожди (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2CO_3) опасны для растений, проявляются при закислении почв, водоемов, чрезвычайно опасны для

гидробионтов. Коррозия металлических сооружений – железных трубо-, газопроводов, медных, бронзовых и позолоченных конструкций и др. – наносит зачастую огромный ущерб народному хозяйству.

Содержание в воздухе приземного озона опасно для полимерных, синтетических и резинотехнических изделий, так как озон активно разрушает двойные и тройные связи (трескается резина автомобилей, полимерные конструкции зданий, сооружений, полимерные и металло-полимерные трубопроводы и др.).

Оксиды азота и озон отличаются высокой окислительной способностью. Они окисляют и обесцвечивают краски (воздух картинных галерей), ткани, металлические изделия.

5.3. Антропогенное действие на литосферу

Химические элементы, необходимые для роста и развития растений, вносятся в почву в виде органических (навоз, торф и др.) и минеральных (продукты химической переработки минерального сырья) удобрений. К минеральным удобрениям относят фосфатные (простой и двойной суперфосфаты и преципитаты), азотные (сульфат аммония, аммиачная селитра, кальциевая и магниевая селитры), калийные (хлористый калий и смешанные калийные соли), борные, магниевые, марганцевые (соединения и соли, содержащие эти элементы).

Суперфосфат – это смесь гипса с первичным фосфатом ($\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), легкорастворимая в почвенной воде. Преципитат – это $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$, или CaHPO_4 , нерастворимый в воде, но легко растворяющийся в кислотах, имеющихся в почве. Перспективными считаются сложные минеральные удобрения: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, называемые аммофосными, и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$, называемые «нитрофоск».

Заслуживают внимания химические соединения, используемые в качестве дефолиантов, гербицидов и инсектицидов. *Дефолианты* – вещества, вызывающие опадение листьев растений, что способствует машинной уборке урожая. Такими соединениями являются некоторые хлораты, и в первую очередь NaClO_3 , $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$. В больших концентрациях эти вещества способствуют уничтожению сорняков и называются *гербицидами*. *Инсектицидами* называют химические вещества, способствующие уничтожению вредных насекомых. К ним относятся соединения мышьяка, в частности соли мышьяковистой и мышьяковой кислот (K_3AsO_3 , K_3AsO_4). Их применение основано на сильном физиологическом действии мышьяка почти на все раститель-

ные и животные организмы. Широкое использование в качестве инсектицидов, а также *фунгицидов* (вещества, применяемые для борьбы с болезнями растений) находят такие соединения органического характера, как гексахлоран $C_6H_6Cl_6$ и дихлордифенилтрихлорметилметан, известный под названием ДДТ. Широкое распространение получили и другие ядохимикаты, такие, как хлорофос, тиофос, карбофос.

Антропогенная деятельность по своим последствиям может выходить далеко за пределы одного какого-либо геологического региона и принимать глобальный характер. В этой связи достаточно привести следующие примеры.

1. Подземные ядерные взрывы вызывают сейсмические явления. Хотя мощность ядерных взрывов примерно на два порядка меньше мощных землетрясений, тем не менее они фиксируются как сейсмические явления на различных континентах.

2. Сейсмические явления может вызывать гидротехническое строительство. Сейчас зарегистрированы уже десятки землетрясений во многих странах мира, вызванные строительством водохранилищ в сейсмически активных зонах. Это так называемые «возбуждённые землетрясения». Один из первых таких случаев был зарегистрирован в Алжире при заполнении водохранилища во время строительства гравитационной плотины высотой 100 м.

Впоследствии землетрясения в связи с заполнением водохранилищ были зафиксированы в США, Австралии, Индии, Франции, Швейцарии, Италии, Японии, Греции. Хотя механизм этого явления до конца не ясен, тем не менее имеются основания утверждать, что нагрузка воды способствует разрядке уже накопившихся напряжений в земной коре. Такие землетрясения имеют достаточно высокую балльность: 7–8 баллов.

3. В результате проседания земной поверхности при добыче полезных ископаемых (угля, нефти) под поверхностью Земли создаются огромные по объёму пустоты. Оседание поверхности в ряде случаев достигает нескольких метров, а если учесть, что уровень грунтовых вод на большинстве месторождений находится на глубине 0,5–1,5 м, то локальные понижения поверхности вызывают соответственно повышение зеркала грунтовых вод и увеличение заболоченности и заозёрности, а отсюда и изменение микроклиматических условий.

Нельзя не отметить, что интенсивное использование подземных вод для водоснабжения и технических целей также приводит к опусканию земной поверхности вследствие образования больших депрессионных воронок. Известно, что г. Мехико за 80 лет осел на 7 м, а скорость оседания отдельных районов Токио достигает нескольких сантиметров в год.

Антропогенное проседание поверхности Земли, вызванное различной инженерно-геологической деятельностью, проявляется на всех континентах в разных геологических регионах и природных зонах. Антропогенное проседание земной поверхности можно отождествить с колебательными движениями земной коры, подобно тому, как антропогенные сейсмические явления по своей природе сходны с природными сейсмическими явлениями.

Глобальная природообразующая деятельность вызвала на сегодня гигантское перераспределение вещества планеты – добычу и концентрацию одних элементов и рассеяние других. Геологическая деятельность направлена сегодня на добывание и переработку огромных количеств руд цветных и редких металлов. При этом рассеиваются гигантские количества соединений калия, фосфора, азота и др. В местах переработки руд и сброса промышленных отходов накапливается множество элементов, обладающих токсическими свойствами: Hg, Pb, As, Zn, Cd, Cr, Cu, Co, Ni. Эти элементы концентрируются в почве, растениях, грунтовых водах в количествах, намного превышающих допустимые пределы. Так или иначе они вследствие круговорота попадают в организмы растений и животных. Было отмечено, например, что в растениях, растущих вдоль дороги, по которой перевозятся свинцовые руды, накапливается значительно больше свинца, чем его обнаруживается в почве. В местах скоплений токсичных химических элементов возникают своеобразные вторичные (антропогенные) месторождения химических элементов. В геологии даже появилось новое понятие – «техногенная геохимическая аномалия», характеризующее собой локальный или региональный участок с техногенно повышенным или пониженным содержанием химических элементов против среднего (кларка).

Не вызывает сомнений и возможность опасного воздействия антропогенных факторов на подземную гидросферу. Всё возрастающий объём промышленного и сельскохозяйственного производства обуславливает загрязнение не только поверхностных, но и подземных вод. Основными путями попадания антропогенных загрязнителей в подземные воды являются миграция из открытых водоёмов при наличии гидравлической связи их с подземными водами, фильтрация через грунт шламохранилищ полей фильтрации, а также на водозаборах с искусственным использованием подземных вод за счёт поверхностных.

Загрязнение подземных вод является лишь одним фактором отрицательного влияния антропогенных воздействий. Второй фактор – это угроза истощения подземных ресурсов пресной воды. Во многих районах большая часть подземных запасов воды, накопленная за

прошедшие века, либо совсем не пополняется, либо пополняется значительно медленнее, чем расходуется. Имеются данные, свидетельствующие о том, что в некоторых районах планеты ископаемая вода кончится раньше ископаемого топлива. Это особенно относится к регионам, где экономика основана на комбинации ископаемой воды с горючими ископаемыми (которые необходимы, чтобы выкачивать воду).

Факторы антропогенного характера оказывают отрицательное влияние и на почву. Полевые растения обычно изымают из почвы в пределах определённого периода времени больше биогенных веществ, чем возвращают в почву. Традиционное сельское хозяйство компенсирует потери питательных элементов внесением минеральных солей, большей частью прямо не используемых растениями. При отсутствии микроорганизмов, способных трансформировать эти вещества в биологически доступную форму, почва постепенно становится бесплодной. Бесплодию почвы способствует и чрезмерное использование ядохимикатов. Необходимо знать, что в тропических зонах процесс нитрификации протекает почти в 20 раз быстрее, чем в зонах умеренного климата, и что аммиачный азот сохраняется в почве, несмотря на обилие дождей, а соли азотной кислоты удаляются вследствие вымывания дождями. В этом отношении традиционные методы удобрения почвы из-за обилия дождей применяться здесь не могут. В Индии с дождями выпадает почти 20 кг разбавленной азотной кислоты на гектар почвы в год. Ливни вносят азотную кислоту в почву тропиков и вместе с тем выносят фосфорную кислоту, калий, медь, марганец, молибден и т.д. Кстати, недавно стало известно, что в состав по крайней мере ряда ферментов, участвующих в процессе фиксации азота из воздуха с помощью микроорганизмов, входит молибден.

В настоящее время существуют серьёзные проблемы, связанные с нитратами. В связи с этим возник настоящий «нитратный бум». Созданы даже специальные индикаторы нитратов, которые внедряются в обиход. Широко распространено мнение, что причиной накопления нитратов в овощных культурах является применение азотных удобрений. Конечно, нет сомнений в том, что внесение высоких доз азота может приводить к загрязнению этих культур, но это не единственная причина загрязнения. Существует целый ряд факторов, влияние которых на накопление нитратов в растениях не меньше, а иногда и больше, чем действие азотных удобрений. К ним относятся видовые и сортовые особенности, фаза развития растений, уровень освещённости, обеспеченность почвы, кроме азота, и другими питательными веществами и т.д. Так, например, на накопление нитратов в растениях весьма существенно влияет освещённость, и, как показывает опыт, овощные культуры,

выращенные в теплицах, как правило, отличаются более высоким содержанием нитратов, чем выращенные на открытом грунте. Увеличение содержания нитратов в овощных культурах при пасмурной погоде, загущённости посевов, выращивании в тени или под кронами деревьев связано с недостатком солнечной энергии. Размер накопления нитратов в значительной степени определяется фазой развития. Овощные культуры с коротким периодом вегетации, а также на ранних стадиях развития могут накапливать большее количество нитратов. Поэтому ранние культуры отличаются более высоким содержанием нитратов. Что касается азотных удобрений, то имеется множество факторов, когда в овощах, выращенных без внесения азота, наблюдается высокое содержание нитратов. При достаточном уровне освещённости, а также при благоприятно складывающихся других факторах избыточное количество нитратов не накапливается в овощах даже при внесении высоких доз азотных удобрений. Замена минеральных удобрений органическими не кажется перспективной, поскольку азот навоза довольно быстро превращается в нитраты и часто на почвах, удобренных навозом, получают овощи с высоким содержанием нитратов.

Специалисты указывают, что проблема избыточного накопления нитратов в овощеводстве является сложной, требующей дальнейшего тщательного изучения. Для того чтобы получать растительную продукцию, человек обрабатывает приблизительно 10 % суши, и полагают, что расширить эту площадь почти невозможно. Методы обработки почвы, при которых она оставалась оголённой в долгие сухие периоды, позволили ветрам унести гумус вместе с поверхностным слоем почвы. В регионах с умеренным климатом, особенно в пересечённой местности, главной причиной эрозии почв является речной сток. Единственным средством борьбы с водной эрозией служит постоянный растительный покров. Следует отметить, что физическая эрозия не обязательно возникает сразу после разрушения растительного покрова, химические же изменения в почве, напротив, проявляются очень быстро. Наблюдения, проведённые в США, показали, что вырубка леса нарушает круговорот питательных солей (нитратов калия и кальция). Через 5–6 месяцев после вырубки концентрация минеральных элементов в значительной мере увеличилась в дренажных водах на экспериментальном участке, в то время как на контрольном, лесистом, участке не изменилась. Сравнительные наблюдения проводились при чрезмерном употреблении пестицидов. Разрушая значительную часть микрофлоры, они становятся причиной нарушений круговорота питательных элементов почвы. Более того, водами речного стока они переносятся и в другие экосистемы.

Совершенно очевидно, что техногенез как совокупность геоморфологических процессов, вызванных производственной деятельностью человека, всё больше и больше охватывает верхнюю часть литосферы, являющейся составной частью биосферы. Отсюда вполне естественно, что на сегодня всё чаще и чаще оперируют такими понятиями, как «геологическая среда» и «охрана геологической среды». По принятому на сегодня определению под геологической средой понимаются любые горные породы и почвы, слагающие верхнюю часть земной коры, которые рассматриваются как многокомпонентные системы, находящиеся под воздействием инженерно-хозяйственной деятельности человека.

Контрольные вопросы

1. Особо опасные органические соединения антропогенного происхождения. Нефть и продукты ее переработки.
2. Особо опасные органические соединения антропогенного происхождения. Полиароматические углеводороды, бензпирены, пестициды: источники, пути миграции в биосфере.
3. Антропогенные источники загрязнения атмосферы.
4. Соединения тяжелых металлов (ТМ) в окружающей среде, пути поступления в биосферу. Процессы химической трансформации и миграции ТМ в биосферных комплексах.
5. Токсичные соединения в быту. Источники поступления токсичных соединений в воздух жилых и общественных зданий.
6. Ледяной смог: общая характеристика, химизм процесса образования.
7. Токсичные примеси в питьевой воде и продуктах питания. Источники поступления суперэкоотоксикантов в организм человека. Токсиканты в составе чистящих и дезинфицирующих веществ, растворителей, красок, товаров бытовой химии.
8. Антропогенное влияние на гидросферу.
9. Микрокомпонентные примеси и время их пребывания в атмосфере.
10. Формирование состава и кислотности атмосферных осадков.
11. Образование фотохимического смога: причина и меры борьбы.
12. Особенности состава городской атмосферы.
13. Влияние загрязненного атмосферного воздуха на здоровье людей.
14. Аэрозольное загрязнение атмосферы.
15. Антропогенное действие на литосферу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хохлова, О.Н. Введение в химическую экологию. Химия окружающей среды [Текст]: учеб. пособие / О.Н. Хохлова. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2008. – 68 с.

2. Николайкин, Н.И. Экология [Текст]: учеб. для вузов / Н.И. Николайкин, Н.Е. Николайкина, О.П. Мелехова. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: Дрофа, 2005. – 622 с.

3. Плахов, А.М., Химия окружающей среды [Текст]: учеб. пособие / А.М. Плахов, Ю.М. Федорчук. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 128 с.

КРАТКИЙ ТОЛКОВЫЙ СЛОВАРЬ

Абиотические компоненты – это компоненты экосистемы, которые включают различные физические и химические факторы. К важным физическим факторам относятся: солнечный свет; тень; испарение; ветер; температура; водные течения; питательные элементы и их соединения.

Абсолютная влажность – это величина, показывающая, какое количество паров воды содержится в заданном объеме воздуха.

Автотрофы – организмы, синтезирующие органические соединения из неорганических.

Адсорбция – повышение концентрации компонента в поверхностном слое вещества (на границе раздела фаз) по сравнению с ее значением в каждой объемной фазе.

АДФ (аденозиндифосфат) – нуклеотид, состоящий из аденина, рибозы и двух остатков фосфорной кислоты. АДФ образуется в результате переноса концевой фосфатной группы АТФ. АДФ участвует в энергетическом обмене во всех живых организмах.

Азотфиксация – фиксация молекулярного атмосферного азота, диазотрофия. Процесс восстановления молекулы азота и включения её в состав своей биомассы прокариотными микроорганизмами. Важнейший источник азота в биологическом круговороте. В наземных экосистемах азотфиксаторы локализуются в основном в почве.

Аккумуляция – процесс накопления рыхлого минерального материала и органических остатков на поверхности суши и на дне водоемов. Аккумуляция происходит у подножия склонов, в долинах и других отрицательных формах рельефа различного размера: от карстовых воронок до крупных прогибов и впадин тектонического происхождения, где аккумулялирующиеся отложения образуют мощные толщи, постепенно превращающиеся в осадочные горные породы.

Альбедо – характеристика отражательной (рассеивающей) способности поверхности. Значение альбедо для данной длины волны или диапазона длин волн зависит от спектральных характеристик отражающей поверхности, поэтому альбедо отличается для разных спектральных диапазонов (оптическое, ультрафиолетовое, инфракрасное альбедо) или длин волн (монохроматические альбедо).

Аминокислоты – класс органических соединений, объединяющих в себе свойства кислот и аминов, т.е. содержащих наряду с карбоксильной группой $-\text{COOH}$ и аминогруппу $-\text{NH}_2$.

Аммонификация – процесс разложения содержащих азот органических веществ с выделением аммиака.

Анаэробные условия – условия без кислорода; встречаются (создаются) под землей, в гниющем субстрате и др.

Анион – отрицательно заряженный ион. Характеризуется величиной отрицательного электрического заряда; например, Cl⁻ – однозарядный анион, а SO₄²⁻ – двузарядный анион. В электрическом поле анионы перемещаются к положительному электроду – аноду.

Антропогенные факторы – разнообразные формы деятельности человеческого общества, которые приводят к изменению среды обитания других видов или непосредственно сказываются на их жизни.

Атмосфера – газовая оболочка (геосфера), окружающая планету Земля.

Атмофильные элементы – группа химических элементов, выделенная на основании преобладающей роли их газообразных соединений в геохимических процессах и накопления многих из них в атмосфере. К ним относят H, B, C, N, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, которые либо сами в свободном состоянии являются газами (N₂, He и т.п.), либо образуют устойчивые в геол. обстановке газообразные соединения (CO₂, H₂O и др.).

АТФ (аденозинтрифосфат) – нуклеотид, играет исключительно важную роль в обмене энергии и веществ в организмах; в первую очередь соединение известно как универсальный источник энергии для всех биохимических процессов, протекающих в живых системах.

Аэробы – организмы, которые нуждаются в свободном молекулярном кислороде для процессов синтеза энергии, в отличие от анаэробов. К аэробам относятся: подавляющее большинство животных, все растения, а также значительная часть микроорганизмов.

Аэрозоль – дисперсная система, состоящая из мелких твёрдых или жидких частиц, взвешенных в газовой среде (обычно в воздухе). Аэрозоли, дисперсная фаза которых состоит из капелек жидкости, называются туманами, а в случае твёрдой дисперсной фазы – дымами; пыль относят к грубодисперсным аэрозольям. Размеры частиц в аэрозольях изменяются от нескольких миллиметров до 10⁻⁷ мм.

Бактериальное разложение – разложение биологических веществ под влиянием бактерий (гниение).

Белки – это высокомолекулярные природные органические вещества, построенные из аминокислот и играющие фундаментальную роль в структуре и жизнедеятельности организмов.

Биогеохимический цикл – круговорот химических веществ из неорганической природы через живые организмы обратно в неорганическую природу.

Биологический круговорот – это поступление химических элементов из почвы, воды и атмосферы в живые организмы, превращение в них поступающих элементов в новые сложные соединения и возвращение их обратно в процессе жизнедеятельности с ежегодным опадом части органического вещества или с полностью отмершими организмами, входящими в состав экосистемы.

Биомасса – совокупная масса растительных и животных организмов, присутствующих в биогеоценозе в момент наблюдения.

Биота – исторически сложившаяся совокупность видов живых организмов, объединённых общей областью распространения в настоящее время или в прошедшие геологические эпохи. В состав биоты входят как представители клеточных организмов (растения, животные, грибы, бактерии, протисты и пр.), так и бесклеточные организмы (например вирусы).

Биотические факторы среды – факторы живой среды, влияющие на жизнедеятельность организмов. Беклемишев В.Н. разделил биотические факторы на 4 группы: топические – по изменению среды (разрывание почвы); трофические – пищевые отношения (продуценты, консументы, редуценты); фабрические – по жилищу (паразитические черви используют организм как среду обитания); форические – по переносу (рак отшельник переносит актинию).

Биофильные элементы – химические элементы, постоянно входящие в состав организмов и выполняющие определенные биологические функции. Элементы и их соединения, требующиеся биоте в больших количествах, называют макробиогенными (С, О, N, H, Са, Р, S), а в малых количествах – микробиогенными.

Броуновское движение – беспорядочное движение малых (размерами в нескольких мкм и менее), взвешенных в жидкости или газе частиц, происходящее под действием толчков со стороны молекул окружающей среды. Открыто Р. Броуном в 1827.

Буферность почвы – свойство почвы препятствовать изменению её реакции (рН) под действием кислот и щелочей. Чем больше в почвенном растворе солей сильных оснований и слабых кислот, тем более буферна почва по отношению к кислым удобрениям; соли слабых оснований и сильных кислот буферны к щелочным удобрениям.

Валентность – способность атома к образованию химических связей. Количественной мерой валентности обычно принято считать

число других атомов в молекуле, с которыми данный атом образует связи.

Влагоемкость почвы – свойство почвы принимать и задерживать в своих волосных скважинах известное количество капельножидкой воды, не позволяя последней стекать.

Водопроницаемость – способность горных пород пропускать воду. Степень водопроницаемости зависит от размера и количества сообщающихся между собой пор и трещин, а также от отсортированности зёрен горных пород. К хорошо проницаемым горным породам относятся галечники, гравий, крупнозернистые пески, интенсивно закарстованные и трещиноватые породы. Практически непроницаемыми (водоупорными) породами являются глины, плотные суглинки, нетрещиноватые кристаллические, метаморфические и плотные осадочные породы.

Водородный показатель – мера активности (в очень разбавленных растворах она эквивалентна концентрации) ионов водорода в растворе, и количественно выражающая его кислотность, вычисляется как отрицательный (взятый с обратным знаком) десятичный логарифм активности водородных ионов, выраженной в молях на один литр.

Вторичный загрязнитель – загрязнитель, возникающий в результате химических реакций между первичными загрязнителями и природными агентами или же в ходе химического разложения загрязнителя первичного.

Выветривание – процесс разрушения и изменения горных пород в условиях земной поверхности под влиянием механического и химического воздействия атмосферы, грунтовых и поверхностных вод и организмов.

Выщелачивание – перевод в раствор (обычно водный) одного или нескольких компонентов твёрдого вещества с помощью водного или органического растворителя, часто при участии газов – окислителей или восстановителей.

Выщелачивание почвы – вымывание из почвы воднорастворимых соединений и передвижение некоторой части коллоидов в нижние горизонты или подпочвенную породу. Процесс происходит под влиянием нисходящего тока воды и затрагивает преимущественно почвы, развивающиеся: в условиях промывного режима увлажнения, когда поступление влаги атмосферных осадков превышает расход её на испарение и транспирацию растительностью.

Геологический круговорот – это многократно повторяющийся процесс совместного, взаимосвязанного превращения и перемещения веществ в природе, имеющий более или менее циклический характер.

Геосфера – географические концентрические оболочки (сплошные или прерывистые), из которых состоит планета Земля. Выделяются следующие геосферы: атмосфера, гидросфера, литосфера, земная кора, мантия и ядро Земли. Ядро Земли делится на внешнее ядро (жидкое) и центральное – субъядро (твёрдое).

Гетерогенные реакции – химические реакции, протекающие с участием веществ, находящихся в различных фазах и составляющих в совокупности гетерогенную систему.

Гетеротрофный ярус – «коричневый пояс» Земли, который представлен почвами и донными осадками в котором происходят процессы разложения мертвых органических остатков растений и животных.

Гетеротрофы – организмы, которые не способны синтезировать органические вещества из неорганических, путём фотосинтеза или хемосинтеза.

Гидратация – присоединение молекул воды к молекулам или ионам. Гидратация является частным случаем сольватации – присоединения к молекулам или ионам веществ молекул органического растворителя. Гидратация в водных растворах приводит к образованию стойких и нестойких соединений воды с растворенным веществом (гидратов); в органических растворителях образуются аналогичные гидратам сольваты. Гидратация обуславливает устойчивость ионов в растворах и затрудняет их ассоциацию.

Гидролиз – один из видов химических реакций сольволиза, где при взаимодействии веществ с водой происходит разложение исходного вещества с образованием новых соединений.

Гидросфера – это водная оболочка Земли, занимающая 3/4 части планеты.

Гипергенез – совокупность процессов химического и физического преобразования минеральных веществ в верхних частях земной коры и на ее поверхности (при низких температурах) под действием атмосферы, гидросферы и живых организмов.

Гомеостаз – способность биологических систем противостоять изменениям и сохранять динамичность, постоянство состава и свойств.

Гомогенные реакции – химические реакции, протекающие полностью в одной фазе.

Горение – физико-химический процесс, при котором превращение вещества сопровождается интенсивным выделением энергии и тепло- и массообменом с окружающей средой.

Горизонт почвы – это один из нескольких однородных слоёв почвы, составляющих почвенный профиль и различающихся между собой по морфологическим признакам, составу и свойствам. Почвенный горизонт – специфический слой почвенного профиля, образовавшийся в результате воздействия почвообразовательных процессов. Почвенные горизонты образуются при формировании почв. Они составляют почвенный профиль – вертикальный разрез почвы.

Гумификация – это процесс образования специфических гумусовых веществ в результате трансформации органических остатков. В широком смысле слова под гумификацией понимают совокупность процессов превращения исходных органических веществ в гуминовые кислоты и в фульвокислоты и процессов, определяющих уровень накопления и соотношения этих кислот в почве.

Денитрофикация – сумма микробиологических процессов восстановления нитратов до нитритов и далее до газообразных оксидов и молекулярного азота. В результате их азот возвращается в атмосферу и становится недоступным большинству организмов. Осуществляется только прокариотами (причём как бактериями, так и археями) в анаэробных условиях и связана с получением ими энергии.

Денудация – совокупность процессов сноса и переноса (водой, ветром, льдом, непосредственным действием силы тяжести) продуктов разрушения горных пород в пониженные участки земной поверхности, где происходит их накопление.

Десквамация – чешуйчатое шелушение (отслаивание) горных пород под влиянием резких колебаний температуры. Обычно наблюдается в пустынях и высокогорных районах.

Деструкция полимеров – разрушение их молекул под действием тепла, кислорода, света, механических напряжений и др. В результате деструкции (происходит при хранении, переработке и эксплуатации) изменяются многие свойства полимеров и часто они становятся непригодными для практического использования.

Диспергирование – тонкое измельчение твёрдых тел или жидкостей, в результате чего получают порошки, суспензии, эмульсии (эмульгирование, или эмульгация). При диспергировании твёрдых тел происходит их механическое разрушение.

Дисперсные системы – это системы, в которых мелкие частицы вещества, или дисперсная фаза, распределены в однородной среде (жидкость, газ, кристалл), или дисперсионной среде.

Диссоциативная рекомбинация – это рекомбинация молекулярных ионов с электроном с последующей диссоциацией.

Диффузия – процесс взаимного проникновения молекул одного вещества между молекулами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму.

Диффундирование – смешивание, просачивание, проникание.

Диэлектрическая проницаемость – величина, характеризующая поляризацию диэлектриков под действием электрического поля.

Донные осадки – минеральные вещества, отложившиеся на дне океанов, морей, озёр, рек в результате физических, химических и биологических процессов. Среди донных осадков выделяются биогенные (известковые, кремнистые), терригенные, вулканогенные и осадки смешанного происхождения (полигенные), к которым относят и глубоководные красные глины.

Дыхание – основная форма диссимиляции у человека, животных, растений и многих микроорганизмов. Дыхание – это физиологический процесс, обеспечивающий нормальное течение метаболизма (обмена веществ и энергии) живых организмов и способствующий поддержанию гомеостаза (постоянства внутренней среды) за счет получения из окружающей среды кислорода (O_2) и отведения в окружающую среду в газообразном состоянии некоторой части продуктов метаболизма организма (CO_2 , H_2O и др.).

Жесткость воды – совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей щёлочно-земельных металлов, главным образом кальция и магния (так называемых «солей жёсткости»).

Звукопроводимость – способность тела, среды проводить звук.

Изотоп – разновидности атомов (и ядер) какого-либо химического элемента, которые имеют одинаковый атомный номер, но при этом разные массовые числа.

Инициирование реакции – возбуждение цепной химической или ядерной реакции в результате внешнего воздействия на систему (удара, света, ионизирующей радиации, потока нейтронов и т. д.).

Инфракрасное излучение – электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между красным концом видимого света (с длиной волны $\lambda = 0,74$ мкм) и микроволновым излучением ($\lambda \sim 1-2$ мм).

Ионизация газа – эндотермический процесс образования ионов из нейтральных атомов или молекул.

Ионный радиус – характерный размер шарообразных ионов, применяемый для вычисления межатомных расстояний в ионных соединениях. Понятие ионный радиус основано на предположении, что размеры ионов не зависят от состава молекул, в которые они входят. На него влияет количество электронных оболочек и плотность упаковки атомов и ионов в кристаллической решётке.

Испарение – процесс перехода вещества из жидкого состояния в газообразное, происходящий на поверхности вещества (пар). Процесс испарения является обратным процессу конденсации (переход из парообразного состояния в жидкое). Испарение (парообразование), переход вещества из конденсированной (твёрдой или жидкой) фазы в газообразную (пар); фазовый переход первого рода.

Канцерогены – химическое (вещество) или физическое (излучение), воздействие которого на организм человека или животного повышает вероятность возникновения злокачественных новообразований (опухолей).

Катализатор – химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции. Количество катализатора, в отличие от реагентов, после реакции не изменяется. Катализатор не участвует в реакции. Он обеспечивает более быстрый путь для реакции, катализатор реагирует с исходным веществом, получившееся промежуточное соединение подвергается превращениям и в конце расщепляется на продукт и катализатор. Затем катализатор снова реагирует с исходным веществом, и этот каталитический цикл многократно повторяется.

Катионный обмен – явление, выражающееся в поглощении из раствора одних и переходе в раствор других катионов, находящихся в составе коллоидных частиц вещества обычно на их поверхностях. Катионный обмен во многом определяет пути миграции и дифференциации химических элементов в зоне гипергенеза. Например, катионный обмен определяет накопление К в почвах и осадочных породах и вынос Na в океан.

Катион – положительно заряженный ион.

Квант света – количество (порция) электромагнитного излучения, которое в единичном акте способен излучить или поглотить атом или другая квантовая система.

Кислотность почв – свойство почвы, обусловленное наличием водородных ионов в почвенном растворе и обменных ионов водорода и алюминия в почвенном поглощающем комплексе.

Клеточное дыхание – совокупность биохимических реакций, протекающих в клетках живых организмов, в ходе которых происходит окисление углеводов, липидов и аминокислот до углекислого газа и воды.

Климат – многолетний режим погоды, свойственный той или иной местности на Земле и являющийся одной из ее географических характеристик. При этом под многолетним режимом понимается совокупность всех условий погоды в данной местности за период в несколько десятков лет; типичная годовая смена этих условий и возможные отклонения от нее в отдельные годы; сочетания условий погоды, характерные для различных ее аномалий (засухи, дождевые периоды, похолодания и прочее).

Коллоидные системы – дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и грубодисперсными системами – взвесями.

Комплексные соединения – частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому комплексообразователем, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами. Теория комплексных соединений (координационная теория) была предложена в 1893 г. А. Вернером.

Конденсация – переход вещества из газообразного состояния в жидкое или твердое вследствие его охлаждения или сжатия.

Консументы – гетеротрофы, организмы, потребляющие готовые органические вещества, создаваемые автотрофами (продуцентами). В отличие от редуцентов, консументы не способны разлагать органические вещества до неорганических. К консументам относят животных, некоторые микроорганизмы, а также паразитические и насекомоядные растения.

Концентрация вещества – отношение числа частиц компонента системы (смеси, раствора, сплава), его количества (молярная концентрация) или массы (массовая концентрация) к объему системы.

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов в результате химического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой. В общем случае это разрушение любого материала, будь то металл или керамика, дерево или полимер. Причиной коррозии служит термодинамическая неустойчивость конструкционных материалов к воздействию веществ, находящихся в контактирующей с ними среде.

Космическое излучение – электромагнитное или корпускулярное излучение, имеющее внеземной источник; подразделяют на первичное

(которое, в свою очередь, делится на галактическое и солнечное) и вторичное. В узком смысле иногда отождествляют космическое излучение и космические лучи.

Кристаллизация – процесс фазового перехода вещества из жидкого состояния в твёрдое кристаллическое с образованием кристаллов.

Круговорот веществ – повторяющийся циклический процесс превращения и перемещения отдельных химических элементов и их соединений. Происходил в течение всей истории развития Земли и продолжается в настоящее время

Литосфера – внешняя сфера «твёрдой» Земли, включающая земную кору и верхний слой мантии (субстрат).

Литофильные элементы – химические элементы горных пород. В их число входит 55 элементов периодической системы: O, Si, Al, Ti, B, C, все щелочные и щёлочно-земельные металлы, галогены и многие редкие элементы.

Мантия Земли – часть Земли (геосфера), расположенная непосредственно под корой и выше ядра. В мантии находится большая часть вещества Земли.

Метаболизм, или обмен веществ, – химические превращения, протекающие от момента поступления питательных веществ в живой организм до момента, когда конечные продукты этих превращений выделяются во внешнюю среду. К метаболизму относятся все реакции, в результате которых строятся структурные элементы клеток и тканей, и процессы, в которых из содержащихся в клетках веществ извлекается энергия.

Миграция элемента – перенос и любое перемещение элемента в результате геохимических процессов, протекающих в земной коре и на ее поверхности (сюда не относится механическая транспортировка терригенных компонентов).

Микроэлементы – химические элементы, присутствующие в организмах в низких концентрациях (обычно тысячные доли процента и ниже).

Минеральные вещества – химические элементы, которые в небольших количествах попадают в организм человека вместе с пищей. Минеральные вещества не имеют энергетической ценности, однако за ними «закреплено» множество важнейших для организма человека функций.

Мировой океан – непрерывная водная оболочка Земли, окружающая материки и острова и обладающая общностью солевого состава. Составляет большую часть гидросферы (94 %) и занимает около 70,8 %

земной поверхности. В понятие «Мировой океан» часто включают подстилающие массу его вод земную кору и мантию.

Молекулярная масса – сумма масс атомов, входящих в состав данной молекулы; выражается в атомных единицах массы (а.е.м.).

Нитрификация – процесс микробиологического превращения аммонийных солей в нитраты – основную форму азотного питания растений. Протекает в почве и воде водоёмов. Нитрификация завершает минерализацию органических соединений азота, начатую аммонификацией, и является показателем плодородия почвы. Вызывается хемосинтезирующими нитрифицирующими бактериями.

Ноосфера – сфера взаимодействия природы и общества, в пределах которой разумная человеческая деятельность становится главным, определяющим фактором развития.

Нуклеиновые кислоты – полинуклеотиды, важнейшие биологически активные биополимеры, имеющие универсальное распространение в живой природе. Содержатся в каждой клетке всех организмов. Нуклеиновые кислоты были открыты в 1868 году швейцарским учёным Ф. Мишером в клеточных ядрах. Различают два главных типа нуклеиновых кислот – дезоксирибонуклеиновые кислоты, или ДНК, содержащиеся преимущественно в ядрах клеток, и рибонуклеиновые кислоты, или РНК, находящиеся главным образом в цитоплазме.

Окислительно-восстановительные реакции – это встречно-параллельные химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Осаждение – это образование твердого осадка в растворе в ходе химической реакции, например, добавлением соответствующих реагентов. По окончании реакции образовавшийся сухой остаток называют преципитатом, а жидкость выше него – супернатантом.

Осмоз – диффузия вещества, обычно растворителя, через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора различной концентрации.

Осмотическое давление – термодинамический параметр, характеризующий стремление раствора к понижению концентрации при соприкосновении с чистым растворителем вследствие встречной диффузии молекул растворённого вещества и растворителя.

Относительная влажность – отношение количества водяного пара, к тому количеству водяного пара, которое воздух может содержать при данной температуре.

Пептоны – продукты неполного гидролиза белков, состоящие главным образом из смесей различных полипептидов; содержат также ди- и

трипептиды, свободные аминокислоты. Пептоны образуются при действии на белки протеолитических ферментов желудочного и панкреатического соков (пепсин, трипсин), а также при осторожном гидролизе растворами кислот и щелочей.

Первичный загрязнитель – загрязнитель, выбрасываемый в окружающую среду непосредственно из источника загрязнения.

Период полураспада – промежуток времени, в течение которого количество радиоактивных ядер в среднем уменьшается вдвое.

Пищевая цепь – ряды видов растений, животных, грибов и микроорганизмов, которые связаны друг с другом отношениями: пища – потребитель (последовательность организмов, в которой происходит поэтапный перенос вещества и энергии от источника к потребителю).

Плавление – это процесс перехода тела из кристаллического твёрдого состояния в жидкое. Плавление происходит с поглощением удельной теплоты плавления и является фазовым переходом первого рода.

Плодородие почв – способность почвы удовлетворять потребность растений в элементах питания, влаге и воздухе, а также обеспечивать условия для их нормальной жизнедеятельности.

Плотность вещества – скалярная физическая величина, определяемая как отношение массы тела к занимаемому этим телом объёму или площади (поверхностная плотность).

Поверхностное натяжение – важнейшая термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз (тел), определяемая как работа обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности.

Подземные воды – воды, находящиеся в толщах горных пород верхней части земной коры в жидком, твёрдом и парообразном состоянии. В зависимости от характера пустот водовмещающих пород подземные воды делятся на поровые – в песках, галечниках и других обломочных породах, трещинные (жильные) – в скальных породах (гранитах, песчаниках) и карстовые (трещинно-карстовые) – в растворимых породах (известняках, доломитах, гипсах и др.).

Полимерные материалы – материалы на основе высокомолекулярных соединений; обычно многокомпонентные и многофазные.

Полипептиды – органические соединения, содержащие от 6 до 80–90 аминокислотных остатков.

Пористость почвы – объем пор и пустот почвы, выраженный в % от объема почвы.

Почва – поверхностный слой литосферы Земли, обладающий плодородием и представляющий собой полифункциональную гетеро-

генную открытую четырёхфазную (твёрдая, жидкая, газообразная фазы и живые организмы) структурную систему, образовавшуюся в результате выветривания горных пород и жизнедеятельности организмов.

Почвообразовательный процесс – развитие почвы из горной породы совершается под влиянием одновременно протекающих на земной поверхности процессов выветривания и почвообразования.

Пресные воды – противоположность морской воды, охватывает ту часть доступной воды Земли, в которой соли содержатся в минимальных количествах.

Продуценты – организмы, способные к фото- или хемосинтезу и являющиеся в пищевой цепи создателями органического вещества, т.е. все автотрофные организмы.

Прозрачность – отношение потока излучения (или – для видимого света – светового потока), прошедшего в среде без изменения направления путь, равный 1, к потоку, вошедшему в эту среду в виде параллельного пучка.

Протон – стабильная элементарная частица, ядро атома водорода.

Радиоактивные элементы – это химические элементы, имеющие нестабильные атомные ядра, которые самопроизвольно распадаются, превращаясь в атомные ядра других элементов и при этом испуская частицы (электроны, протоны, позитроны, нейтроны) и кванты электромагнитного излучения (рентгеновские и гамма-лучи), которые могут вызывать мутагенные, канцерогенные, тератогенные и другие изменения в живых организмах, а также негативные экологические явления.

Растворимость вещества – способность вещества образовывать с другими веществами однородные системы – растворы, в которых вещество находится в виде отдельных атомов, ионов, молекул или частиц. Растворимость выражается концентрацией растворённого вещества в его насыщенном растворе либо в процентах, либо в весовых или объёмных единицах, отнесённых к 100 г или 100 см³ (мл) растворителя (г/100 г или см³/100 см³).

Реакционная способность – характеристика химической активности веществ, учитывающая как разнообразие реакций, возможных для данного вещества, так и их скорость.

Реакция замещения – химическая реакция, при которой атом или группа атомов замещает (обычно в той же самой структурной позиции) другой атом или группу атомов в молекуле или ионе.

Реакция обмена – реакции между двумя соединениями, которые обмениваются между собой своими составными частями.

Реакция разложения – реакции, которые приводят к образованию нескольких соединений из одного сложного вещества

Реакция соединения – реакции, при которых из нескольких реагирующих веществ относительно простого состава получается одно вещество более сложного состава

Редуценты – организмы (сапрофиты), минерализующие мёртвое органическое вещество, т.е. разлагающие его до более или менее простых неорганических соединений; подавляющее большинство редуцентов – микроорганизмы, обитающие в почве, воде.

Рекомбинация – процесс, обратный ионизации. Состоит в захвате ионом свободного электрона. Рекомбинация приводит к уменьшению заряда иона или к превращению иона в нейтральный атом или молекулу. Возможны также рекомбинация электрона и нейтрального атома (молекулы), приводящая к образованию отрицательного иона, и – в более редких случаях – рекомбинация отрицательного иона с образованием двух- или трехкратно заряженного отрицательного иона. Вместо электрона в некоторых случаях могут выступать другие элементарные частицы, например мезоны, создавая мезоатомы или мезомолекулы. На ранних этапах развития вселенной происходила реакция рекомбинации водорода.

Рельеф – совокупность неровностей суши, дна океанов и морей, разнообразных по очертаниям, размерам, происхождению, возрасту и истории развития. Слагается из положительных (выпуклых) и отрицательных (вогнутых) форм.

Рентгеновское излучение – электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением, что соответствует длинам волн от 10^2 до 10^3 Å (от 10^{12} до 10^7 м).

Ресинтез – искусственное восстановление уже существующих видов растений на основе сочетания (комбинаций) разных геномов путем аллополиплоидии при отдаленной гибридизации.

Саморегуляция – свойство биологических систем автоматически устанавливать и поддерживать на определённом, относительно постоянном уровне те или иные физиологические или другие биологические показатели.

Седиментация – оседание или всплывание частиц дисперсной фазы (твёрдых крупинок, капелек жидкости, пузырьков газа) в жидкой или газообразной дисперсионной среде в гравитационном поле или поле центробежных сил. Седиментация происходит, если направленное

движение частиц под действием силы тяжести или центробежной силы преобладает над хаотическим тепловым движением частиц.

Сидерофильные элементы – группа переходных химических элементов, относящихся в основном к VIII группе (3d–5d) периодической системы элементов (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), и некоторые соседние элементы (Mo, Re); иногда к сидерофильным элементам относят также Au, P, As, C, Ge, Ga, Sn, Sb, Cu.

Симбиоз – такое сожительство особей двух видов, при котором оба партнёра вступают в непосредственное взаимодействие с внешней средой; регуляция отношений с последней осуществляется совместно усилиями, сочетанной деятельностью обоих организмов. В широком смысле симбиоз охватывает все формы тесного сожительства организмов разных видов, включая и паразитизм, который в этом случае называется антагонистическим симбиозом.

Смог – сильное загрязнение воздуха в больших городах и промышленных центрах. Два типа: а) густой туман с примесью дыма или газовых отходов производства (например, в Лондоне); б) пелена едких газов и аэрозолей повышенной концентрации (без тумана), возникающая под действием ультрафиолетовой радиации Солнца в воздухе в результате фотохимических реакций, происходящих в газовых выбросах автомашин и химических предприятий (например, в Лос-Анджелесе).

Сорбент – твердые тела или жидкости, избирательно поглощающие (сорбирующие) из окружающей среды газы, пары или растворённые вещества. В зависимости от характера сорбции различают абсорбенты – тела, образующие с поглощённым веществом твёрдый или жидкий раствор, адсорбенты – тела, поглощающие (сгущающие) вещество на своей (обычно сильно развитой) поверхности, и химические поглощители, которые связывают поглощаемое вещество, вступая с ним в химическое взаимодействие.

Спрединг – геодинамический процесс растяжения, выражающийся в импульсивном и многократном раздвигании блоков литосферы океанической коры и в заполнении высвобождающегося пространства магмой, генерируемой в мантии, а также твердыми протрузиями мантийных перидотитов.

Степень окисления – вспомогательная условная величина для записи процессов окисления, восстановления и окислительно-восстановительных реакций, численная величина электрического заряда, приписываемого атому в молекуле в предположении, что электронные пары,

осуществляющие связь, полностью смещены в сторону более электроотрицательных атомов.

Сублимация – переход вещества из твердого состояния непосредственно (без плавления) в газообразное. Сублимация подчиняется общим законам испарения. Обратный процесс – конденсация вещества из газообразного состояния, минуя жидкое, непосредственно в твердое состояние – называется десублимацией.

Теплопроводность – это процесс переноса внутренней энергии от более нагретых частей тела (или тел) к менее нагретым частям (или телам), осуществляемый хаотически движущимися частицами тела (атомами, молекулами, электронами и т.п.). Такой теплообмен может происходить в любых телах с неоднородным распределением температур, но механизм переноса теплоты будет зависеть от агрегатного состояния вещества.

Транспирация – это испарение воды растением. Основным органом транспирации является лист. Вода испаряется с поверхности листьев через клеточные стенки эпидермальных клеток и покровные слои (кутикулярная транспирация) и через устьица (устьичная транспирация).

Трансурановые элементы – радиоактивные химические элементы, расположенные в периодической системе элементов Д. И. Менделеева за ураном, то есть с атомным номером выше 92.

Трансформация веществ – превращения химических соединений в окружающей среде под влиянием химических, физических и биологических факторов.

Удельная теплоемкость – физическая величина, численно равная количеству теплоты, которое необходимо передать телу массой 1 кг для того, чтобы его температура изменилась на 1 кельвин. Удельная теплоемкость обозначается буквой *c* и измеряется в Дж/(кг·К).

Ультрафиолетовое излучение – электромагнитное излучение, занимающее диапазон между фиолетовой границей видимого излучения и рентгеновским излучением (10– 380 нм, $7,9 \cdot 10^{14}$ – $3 \cdot 10^{16}$ Гц).

Фильтрация – движение жидкости (воды, нефти) или газа (воздуха, природного газа) сквозь пористую среду. Фильтрация воды, нефти, газа в грунтах имеет большое значение в строительстве гидротехнических сооружений, в мелиорации, водоснабжении, при добыче нефти и газа.

Фитопланктон – растительная часть планктона, распространенного в слое воды (в Мировом океане составляет в среднем 200 м), по-

лучающем солнечную энергию (эвфотическая зона). Фитопланктон – основной первичный продуцент органические вещества в водоемах, за счет которого существуют водные гетеротрофные организмы.

Фитосфера – синоним биосреды, фитогосферы. Термин введен В.С. Говорухиным (1949).

Флюация – «вливание» воды в какую-либо емкость в породах. Например, в известняках или гипсах в результате выщелачивания в земной поверхности образовалась воронка, которая продолжается вглубь многочисленной системой трубок, каналов, каверн и пустот, иногда даже пещер, тоже выщелоченных водой в породе. Стекающая с дневной поверхности дождевая или талая вода через эту воронку будет проникать в породы путем флюации. Флюация происходит преимущественно под влиянием силы тяжести.

Фотодиссоциация – химическая реакция, при которой химические соединения разлагаются под действием фотонов электромагнитного излучения.

Фотокатализ – ускорение химических реакции, обусловленное совместным действием катализатора и облучения светом. При фотогенерируемом катализе фотокаталитическая активность зависит от способности катализатора создавать пары электрон-дырка, которые генерируют свободные радикалы, способные вступать во вторичные реакции.

Фотон – элементарная частица, квант электромагнитного излучения (в узком смысле – света). Это безмассовая частица, способная существовать только двигаясь со скоростью света. Электрический заряд фотона также равен нулю.

Фотооксиданты – обладающие окислительными свойствами продукты фотохимических реакций, протекающих в загрязненном атмосферном воздухе под влиянием ультрафиолетового излучения Солнца; оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки; входят в состав «смога».

Фотосинтез – процесс образования органических веществ из углекислого газа и воды на свету при участии фотосинтетических пигментов (хлорофилл у растений, бактериохлорофилл и бактериородопсин у бактерий). В современной физиологии растений под фотосинтезом чаще понимается фотоавтотрофная функция – совокупность процессов поглощения, превращения и использования энергии квантов света в различных эндэргонических реакциях, в том числе превращения углекислого газа в органические вещества.

Фреоны – техническое название группы насыщенных алифатических фторсодержащих углеводородов, применяемых в качестве хладагентов, пропеллентов, вспенивателей, растворителей. Кроме атомов фтора фреоны могут содержать атомы хлора или брома.

Халькофильные элементы – химические элементы сульфидных руд по классификации норвежского геохимика В.М. Гольдшмидта. Составляют побочные группы периодической системы элементов. В их число входит 19 элементов: S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Ag, Cd, Ln, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po. Металлы халькофильных элементов обладают специфическим сродством к S, Se, Te. Все халькофильные элементы составляют только 0,046 % массы земной коры, но благодаря способности накапливаться в определённых условиях они образуют рудные месторождения, главным образом гидротермальные жильные. Сульфиды меди, свинца, цинка и частично серебра в осадочных породах образуют стратиформные (пластовые) рудные залежи.

Хелаты – также внутрикомплексные или циклические комплексные соединения – клешневидные комплексные соединения, образуются при взаимодействии ионов металлов с полидентатными (то есть имеющими несколько донорных центров) лигандами. Хелаты содержат центральный ион (частицу) – комплексообразователь – и координированные вокруг него лиганды. Внутренняя сфера хелата состоит из циклических группировок, включающих комплексообразователь.

Хемоавтотрофы – организмы, получающие энергию в результате окислительно-восстановительных реакций и окисляющие химические соединения, богатые энергией.

Щелочность почв – физико-химическое свойство почвы, функционально связанное с содержанием ионов гидроксил-анионов (OH^{1-}). Различают актуальную и потенциальную щелочность почв.

Эволюция – в широком смысле – синоним развития; процессы изменения (преимущественно необратимые) в природе и обществе; в узком смысле в понятие «эволюция» включают лишь постепенные изменения в отличие от революции. Термин «эволюция» чаще всего применяется для обозначения исторического развития живых организмов, определяемого изменчивостью, наследственностью и естественным отбором; сопровождается приспособлением их к условиям существования, образованием и вымиранием видов, преобразованием сообществ организмов и биосферы в целом.

Эвтрофикация – насыщение водоёмов биогенными элементами, сопровождающееся ростом биологической продуктивности водных

бассейнов. Эвтрофикация может быть результатом как естественного старения водоёма, так и антропогенных воздействий. Основные химические элементы, способствующие эвтрофикации, – фосфор и азот. В некоторых случаях используется термин «гипертрофизация».

Экватор – воображаемая линия пересечения с поверхностью Земли плоскости, перпендикулярной оси вращения планеты и проходящей через её центр. Его длина приблизительно равна 40075 км.

Экзотермическая реакция – химическая реакция, сопровождающаяся выделением теплоты.

Экосистема – природный комплекс (биокосная система), образованный живыми организмами (биоценоз) и средой их обитания (косной, например атмосфера, или биокосной – почва, водоём и т.п.), связанными между собой обменом веществ и энергии. Одно из основных понятий экологии, приложимое к объектам разной сложности и размеров.

Электролитическая диссоциация – процесс распада электролита на ионы при его растворении или плавлении.

Электролит – вещество, расплав или раствор которого проводит электрический ток вследствие диссоциации на ионы, однако само вещество электрический ток не проводит. Примерами электролитов могут служить растворы кислот, солей и оснований.

Электромагнитное поле – фундаментальное физическое поле, взаимодействующее с электрически заряженными телами, а также с телами, имеющими собственные дипольные и мультипольные электрические и магнитные моменты. Представляет собой совокупность электрического и магнитного полей, которые могут, при определённых условиях, порождать друг друга, а по сути, являются одной сущностью, формализуемой через тензор электромагнитного поля.

Электрон – элементарная частица с отрицательным электрическим зарядом, входящая в состав всех атомов, а следовательно, и любого обычного вещества. Это самая легкая из электрически заряженных частиц. Электроны участвуют почти во всех электрических явлениях.

Эндотермическая реакция – химические реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты. Для эндотермических реакций изменения энтальпии и внутренней энергии имеют положительные значения ($\Delta H > 0$, $\Delta U > 0$); таким образом, продукты реакции содержат больше энергии, чем исходные компоненты.

Эрозия почвы – разрушение почвы водой и ветром, перемещение продуктов разрушения и их переотложение. Водная эрозия прояв-

ляется на склонах, где стекает дождевая или талая вода; подразделяется на плоскостную (сравнительно равномерный смыв почвы под влиянием стока воды, не успевающей впитаться), струйчатую (образование неглубоких промоин, устраняемых обычной обработкой) и глубинную (размыв потоками воды почв и горных пород). Ветровая эрозия, или дефляция, развивается на любых типах рельефа, в том числе на равнинах; бывает повседневной (ветры малой скорости поднимают в воздух почвенные частицы и относят их на другие участки) и периодической — пыльные бури (сильные ветры поднимают в воздух верхний слой почвы, иногда вместе с посевами, и переносят почвенные массы на большие расстояния).

Ювинильные воды — подземные воды, впервые вступающие из глубин Земли в подземную гидросферу. Термин предложен в 1902 году Э. Зюссом, считавшим, что ювинильные воды связаны с магматическими очагами, откуда они в составе газообразных продуктов выделяются в верхние участки земной коры.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	4
1.1. Цикл кислорода	6
1.2. Цикл углерода	8
1.3. Цикл азота	12
1.4. Цикл серы	17
1.5. Цикл фосфора	20
2. ХИМИЯ АТМОСФЕРЫ	23
2.1. Состав и строение атмосферы	23
2.2. Эволюционные изменения в атмосфере	26
2.3. Функции атмосферы.....	27
2.4. Некоторые химические реакции, протекающие в атмосфере ..	28
3. ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ	46
3.1. Состав гидросферы.....	46
3.2. Химия Мирового океана.....	48
3.3. Химия пресных вод	54
4. ХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ И ПОЧВЫ	65
4.1. Строение и состав литосферы	65
4.3. Кларки важнейших элементов	67
4.4. Почва как важнейший компонент литосферы.....	70
4.5. Процессы выветривания континентальной коры: физическое, химическое (растворение, окисление минеральных веществ) ..	78
4.6. Функции почвы	84
4.7. Почва как среда обитания	85
5. ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ	88
5.1. Антропогенное влияние на гидросферу	88
5.2. Антропогенные источники загрязнения атмосферы.....	90
5.3. Антропогенное действие на литосферу	108
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	114
КРАТКИЙ ТОЛКОВЫЙ СЛОВАРЬ.....	115

Учебное издание

Щепетова Вера Анатольевна

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
Учебное пособие

Редактор М.А. Сухова
Верстка Т.А. Лильп

Подписано в печать 10.05.13. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 7,91. Уч.-изд.л. 8,5. Тираж 80 экз.
Заказ №117.



Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.