

Н.А. Черных
Ю.И. Баева

2020

Краткий курс экологической химии

Учебник



Н.А. Черных, Ю.И. Баева

КРАТКИЙ КУРС ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебник

Москва
Издательство «Мир науки»
2020

УДК 54: 502.3/.7
ББК 22.37: 24: 26.31
К 786

Рецензент: Левина Сима Гершивна – доктор биологических наук, кандидат химических наук, декан естественно-технологического факультета, профессор кафедры химии, экологии и методики обучения химии, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет.

Черных, Наталья Анатольевна
Баева, Юлия Игоревна

К 786 Краткий курс экологической химии. Учеб. – М.: Мир науки, 2020. – 258 с.

ISBN 978-5-6045532-8-2

В пособии обобщены данные по химическому составу и свойствам литосферы, атмосферы, гидросферы и почвенного покрова в контексте экологических проблем, обусловленных загрязнением окружающей среды. Рассмотрены миграционные и трансформационные процессы, протекающие в биосфере, круговороты биогенных элементов и основные биогеохимические циклы. Представлены результаты изучения закономерностей распространения в окружающей среде токсических веществ, а также механизмов их воздействия на живые организмы. Проведена оценка естественных и техногенных уровней содержания тяжелых металлов и радионуклидов в компонентах биосферы, а также определен вклад различных источников в суммарное загрязнение. Значительное внимание уделено экологическим аспектам нефтяного загрязнения экосистем, а также загрязнения компонентов биосферы стойкими органическими соединениями. Освещен широкий спектр вопросов, возникающих при накоплении, переработке и утилизации отходов производства и потребления. Систематизированы данные по воздействию на экосистемы удобрений и химических мелиорантов, применяемых в сельскохозяйственном производстве.

Издание предназначено для студентов и преподавателей биологических, экологических и сельскохозяйственных специальностей вузов, научных и практических работников, а также специалистов в области экологии, рационального природопользования и охраны природной среды.

ISBN 978-5-6045532-8-2

© Черных Наталья Анатольевна
© Баева Юлия Игоревна
© ООО Издательство «Мир науки», 2020

Оглавление

Введение	6
Раздел I. Химия сфер земли	8
Глава 1. Атмосфера	8
1.1. Химический состав и свойства атмосферы	8
1.2. Основные химические процессы в атмосфере	11
1.3. Экологические последствия загрязнения атмосферы	13
Список литературы к главе 1	21
Глава 2. Литосфера	22
2.1. Строение и химический состав литосферы	22
2.2. Закономерности накопления и распределения химических элементов в литосфере	25
2.3. Процессы выветривания горных пород и минералов	29
2.4. Антропогенное перераспределение химических элементов в верхних слоях литосферы	31
Список литературы к главе 2	33
Глава 3. Гидросфера	34
3.1. Общие сведения о гидросфере Земли	34
3.2. Химический состав и свойства природных вод	36
3.3. Классификация природных вод по химическому составу	43
3.4. Показатели качества воды	44
3.5. Химия континентальных и океанических вод	48
3.6. Химические аспекты эвтрофирования водоемов	53
3.7. Экологические проблемы загрязнения природных вод	55
Список литературы к главе 3	56
Глава 4. Педосфера	58
4.1. Роль химических процессов в почвообразовании	59
4.2. Химический состав и свойств почвы	60
4.3. Уровни содержания химических элементов в почвах	67
4.4. Экологические последствия загрязнения почв	68
Список литературы к главе 4	70
Контрольные вопросы к разделу I	71
Раздел II. Химические процессы в биосфере	73
Глава 5. Миграция химических элементов в природных средах	73
5.1. Понятие о биосфере	73
5.2. Миграционные процессы в биосфере	75
5.3. Виды загрязнений окружающей среды	81
5.4. Классификации загрязняющих веществ	82
Список литературы к главе 5	83

Глава 6. Циклы биогенных элементов в биосфере	85
6.1. Круговорот углерода	87
6.2. Круговорот кислорода	89
6.3. Круговорот азота	90
6.4. Круговорот водорода	92
6.5. Круговорот фосфора	92
6.6. Круговорот серы	93
Список литературы к главе 6	94
Глава 7. Химические элементы в живых организмах	96
7.1. Химический состав и уровни содержания	96
7.2. Функции химических элементов в организме	98
7.3. Общие аспекты токсичности металлов	103
7.4. Химический состав биосферы и здоровье человека	107
Список литературы к главе 7	114
Контрольные вопросы к разделу II	115
Раздел III. Химическое загрязнение биосферы	116
Глава 8. Тяжелые металлы в окружающей среде	116
8.1. Краткая характеристика ряда тяжелых металлов	118
8.2. Загрязнение экосистем тяжелыми металлами	147
8.3. Миграция тяжелых металлов в почвах и сопредельных средах	152
8.4. Накопление и распределение тяжелых металлов в растениях	160
Список литературы к главе 8	170
Глава 9. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде	174
9.1. Состав и свойства сырой нефти	175
9.2. Источники поступления нефти и нефтепродуктов в природные среды	177
9.3. Экологические последствия нефтяного загрязнения	180
9.4. Изменение состояния водных экосистем	181
9.5. Деградация почвенного покрова	183
9.6. Живые организмы в условиях нефтяного загрязнения	189
Список литературы к главе 9	192
Глава 10. Загрязнение окружающей среды токсичными органическими веществами	194
10.1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ) 2001 года	197
10.2. Пестициды	199
10.3. Диоксины	207
10.4. Полихлорированные бифенилы	211
10.5. Полиароматические углеводороды	216
Список литературы к главе 10	218

Глава 11. Отходы производства и потребления	222
11.1. Виды и классификация отходов	222
11.2. Твердые коммунальные отходы	227
11.3. Радиоактивные отходы	229
11.4. Медицинские отходы	233
11.5. Экологические проблемы обращения с отходами	236
Список литературы к главе 11	241
Глава 12. Экологические аспекты использования удобрений и химических мелиорантов в сельском хозяйстве	243
12.1. Удобрения	244
12.2. Химические мелиоранты	247
12.3. Загрязнение экосистем при применении удобрений и химических мелиорантов..	
249 Список литературы к главе 12	253
Контрольные вопросы к разделу III	254
Темы рефератов по всему курсу экологической химии	257

Введение

В результате сложнейшего эволюционного процесса на Земле сформировалась особая оболочка – биосфера, которую Владимир Иванович Вернадский определил как «область жизни, включающую живые организмы и среду их обитания; особую оболочку Земли, в пределах которой проявляется геологическая деятельность живого населения планеты». Существование и развитие биосферы обусловлены тремя группами факторов, тесно взаимосвязанными между собой: развитием нашей планеты как космического тела и протекающих в ее недрах химических преобразований, биологической эволюции живых организмов и развитием человеческого общества. Живое вещество оказывает непрерывное воздействие на неживую природу, создавая целостную динамическую систему.

Основу всей совокупности процессов, протекающих в биосфере, составляют химические, физико-химические и химико-биологические превращения компонентов окружающей среды.

В условиях крайне напряженной экологической ситуации в связи с быстрым изменением материального состава окружающей среды появилась насущная необходимость в глубоком изучении химических соединений, накопление которых в природной среде в высоких концентрациях непосредственно связано с деятельностью человека. В настоящее время в окружающей среде циркулирует огромное количество высокотоксичных ксенобиотиков техногенного происхождения. Из органических соединений это, прежде всего, хлор- и фосфорсодержащие пестициды, полихлорированные диоксины, дибензофураны и бифенилы, полиароматические углеводороды, нитрозамины и др., а из неорганических – тяжелые металлы и радионуклиды. В биогеохимическом круговороте многих токсичных для человека веществ антропогенные факторы сопоставимы с природными, а порой и превосходят их.

Усиливающееся с каждым годом использование природных ресурсов вызвало существенные изменения циклов большинства химических элементов – изменились направления и темпы миграции данных элементов, переместились зоны их выноса и накопления. Так, для металлов в природной среде в принципе не существует механизмов самоочищения – они лишь перемещаются из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различными категориями живых организмов и оставляя негативные последствия этого взаимодействия. При этом следует отметить тот факт, что многие элементы в зависимости от концентрации могут оказывать либо положительное, либо отрицательное воздействие на живые организмы. Например, понятия «микроэлементы» и «тяжелые металлы» часто относятся к одним и тем же элементам, но используются в разных значениях. Термин «микроэлементы» характеризует концентрацию элементов в природных средах и применяется при фоновых уровнях содержания. Термин «тяжелый металл» принято использовать в тех случаях, когда речь идет об опасных уровнях концентрации металлов, то есть при загрязнении.

Серьезной экологической проблемой в настоящее время стала добыча, переработка и транспортировка нефти и природного газа. Опасность загрязнения нефтью в значительной степени обусловлена канцерогенным действием на живые организмы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), входящих в ее состав. Разливы нефти уничтожают практически все живое, о чем свидетельствуют высохшие леса, приуроченные к местам скопления нефти. В результате аварийных потерь нефти и нефтепродуктов происходит загрязнение почвенного покрова и водоемов на больших территориях. Так, при разливах нефть проникает в глубокие слои почвы вплоть до грунтовых вод, что приводит к резкому ухудшению свойств почв, вплоть до полной деградации. При высокой степени загрязнения земли полностью теряют свою продуктивность. Несмотря на многочисленные научные исследования, воздействия нефти и нефтепродуктов на экосистемы изучены слабо, особенно вопросы отдаленных последствий.

В разных регионах мира содержание и соотношение техногенных токсикантов подвержены значительным колебаниям, поэтому приоритеты реабилитации системы

жизнеобеспечения следует определять с учетом конкретной экологической ситуации, складывающейся в различных регионах, для чего необходимо проведение экологического мониторинга состояния почв, вод, растительного покрова, животного мира и здоровья человека.

Только четкое понимание того, как ведут себя и какие испытывают превращения те или иные вещества, попадающие в биосферу, позволит оценивать, прогнозировать и регулировать последствия антропогенного воздействия на природные среды. В связи с этим на первый план выходит необходимость изучения химических механизмов взаимодействия между человеком и средой обитания, что и определяет основу отдельного направления исследований на стыке различных научных дисциплин (химии, геохимии, биологии, экологии и др.). В результате формируется комплексная наука о химических процессах и взаимодействиях в окружающей среде, а также о последствиях таких взаимодействий – экологическая химия. Это научное направление рассматривает процессы миграции и трансформации химических соединений природного и антропогенного происхождения в различных компонентах биосферы – атмосфере, литосфере, педосфере и гидросфере, с целью получения достоверной оценки изменений химического состава окружающей среды и прогнозирования возможных экологических последствий таких изменений.



<https://pixabay.com/ru/>

*«Мир изменился. Я чувствую это в воде,
чувствую это в земле, ощущаю в воздухе...
Многое из того, что было – ушло.
И не осталось тех, кто помнит об этом».
Джон Рональд Руэл Толкин («Властелин Колец»)*

Раздел I. Химия сфер земли

Глава 1. Атмосфера

1.1. Химический состав и свойства атмосферы

Атмосферой Земли (от греч. *atmos* - пар и *sphaira* - шар) называется газовая оболочка, окружающая Землю. Масса атмосферы составляет $(5,1-5,3) \cdot 10^{15}$ т, что составляет примерно одну миллионную часть массы Земли. Плотность атмосферного воздуха на уровне моря в среднем равна $1,275 \text{ г/дм}^3$, среднее давление атмосферы у поверхности Земли (на уровне моря) составляет 760 мм рт. ст. С высотой давление убывает по закону, близкому к экспоненциальному, так что на высотах в несколько десятков километров плотность атмосферы уже очень мала.

Атмосфера обладает рядом особенностей, отличающих ее от других компонентов биосферы, а именно высокой подвижностью, изменчивостью компонентного состава, своеобразием физико-химических процессов.

Атмосфера Земли состоит примерно на 78% из азота, на 21% из кислорода и на 0,9% из аргона. На долю всех остальных компонентов приходится менее 0,1%, но их роль в общей динамике состояния атмосферы очень велика (табл. 1.1). При этом объемные концентрации азота, кислорода, аргона, неона, гелия, криптона, ксенона и водорода практически неизменны до высоты 100 км. Содержание других газов и аэрозолей меняется в зависимости от сезона, географического положения и высоты над уровнем моря.

Состав атмосферы находится в состоянии динамического равновесия, поддерживаемого деятельностью живых организмов и геохимическими процессами. При этом азот практически не участвует в геохимических процессах и поэтому накапливается в атмосфере; количество кислорода в атмосфере, активно циркулирующего в различных компонентах биосферы, в значительной степени определяется скоростью химических реакций и фотосинтеза.

В атмосфере выделяют пять оболочек: тропосферу, стратосферу, мезосферу, термосферу и экзосферу.

Таблица 1.1

Состав незагрязненного воздуха [2]

Газ	Концентрация, %; ppm (10^{-6})
Азот (N_2)	78,084 %
Кислород (O_2)	20,946 %
Аргон (Ar)	0,934 %
Вода (H_2O)	0,5 - 4 %
Оксид углерода (IV) CO_2	360 ppm
Оксид углерода (II) CO	Следы
Водород (H_2)	0,5 ppm
Неон (Ne)	18,18 ppm
Гелий (He)	5,24 ppm
Ксенон (Xe)	0,087 ppm
Криптон (Kr)	1,14 ppm
Метан (CH_4)	1,7 ppm
Озон (O_3) летом	< 0,07 ppm
Озон (O_3) зимой	< 0,02 ppm
Оксид азота (I) N_2O	0,5 ppm
Оксид азота (II) NO	Следы
Оксид азота (IV) NO_2	< 0,02 ppm
Аммиак (NH_3)	Следы
Оксид серы (IV) SO_2	< 1 ppm
Сероводород (H_2S)	Следы

По мере удаления от поверхности Земли воздух становится все более разреженным, атмосферное давление при этом снижается.

Самый ближний к поверхности Земли слой называют **тропосферой**. Мощность тропосферы составляет 8-10 км в полярных областях и 16-18 км у экватора; на нее приходится 80% массы атмосферного воздуха [1]. Температура в тропосфере опускается с высотой – примерно на 60 на каждый километр. Верхний ее слой, в котором снижение температуры с высотой прекращается, называют тропопаузой (средняя температура в тропопаузе примерно 220 К). В тропосфере сильно развиты турбулентность и конвекция, сосредоточена преобладающая часть водяного пара, возникают облака, формируются и атмосферные фронты, развиваются циклоны и антициклоны, а также другие процессы, определяющие погоду и климат. Происходящие в тропосфере процессы обусловлены, прежде всего, конвекцией.

Стратосфера расположена над тропосферой до высоты 50 км и делится на две зоны: нижнюю (до 25 км) с температурой, характерной для тропопаузы, и верхнюю (до 50 км), называемую областью инверсии [9]. В этой области температура начинает возрастать и, достигнув на высоте 40 км значения около 273 К, остается неизменной до высоты 55 км. Эта область постоянной температуры называется стратопаузой и является границей между стратосферой и мезосферой. На стратосферу приходится около 19% массы атмосферного воздуха; его плотность в стратосфере в десятки и сотни раз меньше, чем на уровне моря. Именно в стратосфере на высотах 20-45 км располагается слой **озоносферы** («озоновый

слой»)), который определяет верхний предел жизни в биосфере. Озон (O_3) образуется в результате фотохимических реакций, наиболее интенсивно этот процесс происходит на высоте 30 км. Высокое содержание озона и вызывает повышение температуры в стратосфере, так как поглощает ультрафиолетовые лучи Солнца.

Над стратосферой начинается *мезосфера*, достигающая высоты 80 км. В мезосфере происходит понижение температуры и на ее верхней границе (мезопауза) достигает около 180 К. В мезосфере могут появляться серебристые облака (рис.1.1).



Рисунок 1.1. *Серебристые облака в мезосфере* (<https://pixabay.com/ru/photos/>)

Выше мезопаузы температура вновь начинает возрастать. Эта область атмосферы выше 80-85 км и мощностью [по данным разных авторов – 1, 2, 8, 9] около 700-900 км называется *термосферой* (или ионосферой). В ее верхней части температура может достигать 1000 и даже 2000 К в зависимости от солнечной активности. Причиной такого повышения температуры является поглощение ультрафиолетового излучения Солнца на высотах 150-300 км, обусловленное ионизацией атмосферного кислорода. В нижней части термосферы рост температуры в значительной степени обусловлен энергией, выделяющейся при объединении (рекомбинации) атомов кислорода в молекулы (при этом в энергию теплового движения частиц превращается энергия солнечного УФ - излучения, поглощённая ранее при диссоциации молекул O_2). На высоких широтах появляется еще один важный источник теплоты в термосфере – тепло, выделяемое электрическими токами магнитосферного происхождения. Этот источник вызывает значительный, но неравномерный разогрев верхней атмосферы в приполярных широтах, особенно во время магнитных бурь.

В термосфере можно видеть полярные сияния (рис.1.2).

Над термосферой расположена самая внешняя часть атмосферы Земли с низкой концентрацией нейтральных атомов - *экзосфера*. Это область диссипации атмосферных газов. Диссипация - это процесс преодоления атомами и ионами поля притяжения Земли, то есть процесс рассеивания веществ в космосе. Экзосфера Земли состоит из ионизированного газа (плазмы); у её основания отношение концентраций заряженных и нейтральных частиц близко к 1, в верхней части экзосферы газ почти полностью ионизирован. Нижняя и средняя части

экзосферы в основном состоят из атомов О и N, с увеличением же высоты быстро растет относительная концентрация лёгких газов, особенно ионизированного водорода.

Протяжённую экзосферу планеты часто называют короной; она состоит из атомов водорода, «улетучивающихся» из верхней атмосферы. Корона Земли (геококона) распространяется вплоть до высот порядка 100 тыс. км.



Рисунок 1.2. Полярное сияние в термосфере (<https://pixabay.com/ru/>)

Следует отметить, что в реальных условиях границы оболочек атмосферы не являются строго фиксированными и меняются в достаточно больших пределах, однако профили температур в этих слоях остаются неизменными.

1.2. Основные химические процессы в атмосфере

Фотохимические реакции - это химические реакции, протекающие под действием света. Основным источником радиации, поступающей на Землю, является Солнце. Лучистая энергия представлена в виде потока световых квантов или фотонов, испускаемых источником радиации (Солнца) и распространяющихся со скоростью света. При столкновении фотона с атомом или молекулой его энергия передается встреченной частице, которая идет на увеличение внутренней энергии атомов или молекул, поглощающего и ослабляющего радиацию. Поглощение фотона с длиной волны $\lambda \approx 100 - 1500$ нм, чему соответствует энергия 0,8 - 12,4 эВ (80-1200 кДж/моль), вызывает квантовый переход молекулы вещества из основного электронного состояния в одно из возбужденных состояний. Возбужденные молекулы имеют высокую реакционную способность и вступают в химические реакции, первичные продукты которых (ионы, радикалы, изомеры) чаще всего нестабильны. Врем жизни возбужденного состояния, как правило, не превышает $10^{-8} - 10^{-9}$ с.

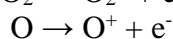
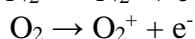
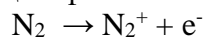
Другим источником протекания фотохимических реакций является космическое излучение, представленное потоками гамма- и рентгеновского излучения, корпускулярной

радиации с высокой энергией, с высокой проникающей способностью, пронизывающими всю толщу атмосферы. Ионизируя атомы и молекулы атмосферных газов, они вызывают вторичное космическое излучение, которое содержит все виды радиации [9].

К основным типам фотохимических реакций относятся следующие реакции:

Фотоионизация - ионизация молекул и атомов под действием света. В результате отрыва электрона под действием энергии фотонов коротковолнового излучения происходит образование катион-радикалов. Она происходит при энергиях фотонов, равных или превышающих энергию ионизации. Фотоионизация жесткими фотонами (гамма- и рентгеновское излучение) происходит с отрывом от атомов электронов, входящих в глубокие (внутренние) оболочки; при фотоионизации оптическими фотонами происходит отщепление от атома внешних электронов.

Примеры наиболее важных реакций фотоионизации:



Кроме того, иногда имеют место процессы **фотонейтрализации**, при которых происходит отрыв избыточных электронов от отрицательно заряженных ионов.

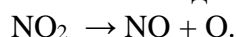
Фотодиссоциация - распад молекулы по какой-либо связи на радикалы, атомы или ионы под действием энергии фотонов.

В качестве примеров можно привести следующие реакции:

- распад молекулы воды на радикалы водорода и гидроксила:

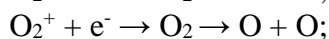


- распад молекулы диоксида азота на оксид азота и атомарный кислород:

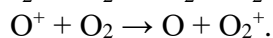
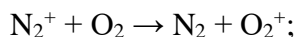


Реакции ионов в атмосфере включают диссоциативную рекомбинацию, перенос заряда, реакции обмена [4].

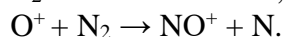
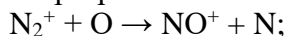
Диссоциативная рекомбинация - взаимодействие иона с электроном с образованием нейтральной молекулы, которая в разряженных условиях верхних слоев атмосферы быстро диссоциирует. Например:



Перенос заряда - взаимодействие иона с нейтральной частицей, сопровождающееся фотопереносом электрона:



Реакции обмена сопровождается разрывом химической связи:



В результате протекания фотохимических реакций образуется большое количество свободных радикалов, которые существуют, как правило, очень короткое время, но обладают высокой химической активностью. Они возникают тогда, когда внутри исходных молекул межатомные связи уже разорвались, а новые связи еще не образовались. После своего возникновения свободные радикалы сразу же соединяются друг с другом или вступают в дальнейшие превращения. Благодаря своей высокой химической активности свободные радикалы в значительной степени определяют характер множества химических, радиационно-химических и биохимических процессов.

1.3. Экологические последствия загрязнения атмосферы

Химическое загрязнение атмосферы можно рассматривать как изменение естественной концентрации химических веществ в атмосферном воздухе и/или поступление в атмосферу новых, нехарактерных для него химических соединений.

Каждый год 7-8 миллионов человек во всем мире умирают в результате загрязнения атмосферного воздуха и воздуха в помещениях [11].

В Китае ежегодно по этим причинам погибает около 0,5 млн человек. В Европе, где более 95% городского населения все еще подвержены воздействию загрязнения воздуха на уровне выше рекомендаций Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), этот фактор снижает среднюю продолжительность жизни на 9 месяцев и является причиной более 0,4 млн случаев преждевременной смерти [6].

Все источники загрязнения атмосферы делятся на две группы:

➤ **Природные** - естественные загрязняющие вещества минерального, растительного или микробиологического происхождения, к которым относят извержения вулканов, лесные и степные пожары, пыль, выделения животных и др.);

➤ **Антропогенные** - вещества, поступающие в атмосферу в результате хозяйственной деятельности человека.

Источниками загрязнения атмосферы могут служить тепловые электростанции и теплоцентрали, сжигающие органическое топливо; автотранспорт; черная и цветная металлургия; машиностроение; химическое производство; добыча и переработка минерального сырья; сельскохозяйственное производство, строительство, жилищно-коммунальное хозяйство. Интенсивное загрязнение атмосферы обусловлено работой промышленных предприятий черной и цветной металлургии, химических и нефтехимических комбинатов, строительной индустрии, энергетической и целлюлозно-бумажной промышленности. Так, при работе тепловых электростанций в атмосферу поступают углекислый и сернистый газы. Металлургические заводы выбрасывают в атмосферу сероводород, оксиды азота, фтор, хлор, аммиак, соединения фтора, мышьяка, тяжелых металлов и др. Большое количество опасных газов поступают в атмосферу вследствие сжигания топлива для потребностей промышленности и отопления помещений, в результате работы двигателей транспортных средств и т.д. (табл. 1.2). Основной вклад в загрязнение атмосферного воздуха в городах вносят автотранспорт, промышленность, сжигание угля и других видов твердого топлива на электростанциях и котельных.

Таблица 1.2

Источники поступления загрязняющих веществ в атмосферу

Примеси	Источники	
	Естественные	Антропогенные
Пыль	Вулканические извержения, пылевые бури, лесные пожары	Сжигание топлива в промышленных и бытовых условиях
Оксиды азота	Лесные пожары	Промышленность, автотранспорт, теплоэлектростанции
Оксиды углерода	Лесные пожары, природный метан	Автотранспорт, испарение нефтепродуктов
Диоксид серы	Вулканические извержения, окисление серы и сульфатов, рассеянных в море	Сжигание топлива в промышленных и бытовых установках
Летучие углеводороды	Лесные пожары, природный метан	Автотранспорт, испарение нефтепродуктов
Полициклические ароматические углеводороды	-	Автотранспорт, химические и нефтеперерабатывающие заводы

Химическое загрязнение подразумевает загрязнение воздуха газообразными летучими веществами и аэрозолями. В настоящее время наиболее опасными из загрязняющих воздух веществ являются озон, твердые частицы, в том числе мелкодисперсные, диоксид серы, диоксид азота, окись углерода, аммиак, метан, сажа, диоксины, бензапирен и соединения тяжелых металлов. Наличие двуокиси серы и окислов азота в атмосфере приводит к формированию кислотных дождей, которые оказывают серьезное негативное воздействие на здоровье человека, состояние дикой природы и водных объектов. Только от загрязнения приземного воздуха твердыми частицами и озоном ежегодно умирают 1,7 млн человек, а при сохранении нынешних тенденций эта цифра может вырасти до 4,4 млн к 2050 г. [12].

По имеющимся оценкам, при сохранении сложившихся тенденций концентрация твердых частиц в атмосфере крупных городов к 2050 г. будет расти. Лишь для небольшой доли городского населения в середине века концентрация твердых частиц будет соответствовать рекомендациям ВОЗ. Концентрация озона будет расти во всех регионах мира.

Оксиды азота (NO , NO_2). Оксиды азота образуются во всех процессах горения, при этом чем выше температура, тем интенсивнее идет их образование. Другим источником выбросов оксидов азота являются предприятия, производящие азотные удобрения, азотную кислоту, анилиновые красители и т.д. По масштабам выбросов оксидов азота в атмосферу транспорт занимает первое место (55 %), затем следуют предприятия топливно-энергетического комплекса – 28 %, крупные промышленные предприятия – 14 %; оставшиеся 3% приходятся на мелкие предприятия и бытовой сектор.

Оксиды углерода (CO , CO_2). Оксид углерода CO («угарный газ») образуется в результате неполного сгорания ископаемого топлива (угля, газа, нефти) в условиях недостатка кислорода и при низкой температуре. При вдыхании угарный газ за счёт имеющейся в его молекуле двойной связи образует прочные комплексные соединения с гемоглобином крови человека и тем самым блокирует поступление кислорода в кровь. Оксид углерода CO_2 (углекислый газ) является продуктом полного окисления углерода.

Аммиак (NH_3) попадает в воздух в составе выбросов производства аммиака, азотной кислоты, азотных удобрений, металлургических предприятий, различных химических производств.

Диоксид серы (SO_2) образуется, главным образом, в процессе сгорания серосодержащих ископаемых видов топлива, в основном угля, а также при переработке сернистых руд. Диоксид серы играет большую роль в формировании кислотных дождей. Длительное его воздействие на человека приводит к заболеваниям органов дыхания и серьезным нарушениям работы сердечно-сосудистой системы.

Сероводород (H_2S) и сероуглерод (CS_2). Основными источниками выброса являются предприятия по изготовлению искусственного волокна, сахара, коксохимические, нефтеперерабатывающие, а также нефтепромыслы. В атмосфере при взаимодействии с другими загрязнителями подвергаются медленному окислению до серного ангидрида (SO_3).

Соединения фтора. Фторсодержащие вещества поступают в атмосферу преимущественно в виде фторида натрия и кальция. Источники загрязнения - предприятия по производству алюминия, эмалей, стекла, керамики, стали, фосфорных удобрений.

Соединения хлор. В атмосфере встречаются, как правило, в виде смеси молекул хлора и паров соляной кислоты. Поступают в атмосферу в результате деятельности химических предприятий, производящих соляную кислоту, хлоросодержащие пестициды, органические красители, хлорную известь, соду и т.д.

Озон (O_3) относят к наиболее токсичным из загрязняющих воздух примесей. Этот газ является более сильным окислителем, чем кислород. В нижнем атмосферном слое озон образуется в результате фотохимических процессов с участием диоксида азота и летучих органических соединений.

Углеводороды - химические соединения углерода и водорода. К ним относят тысячи различных загрязняющих атмосферу веществ, образующихся в результате работы

предприятий энергетики, химической промышленности, при добыче, транспортировке и переработке нефти, содержащихся в выбросах автотранспорта и т.д.

Фотохимический смог

В настоящее время различают два основных вида смога:

➤ смог, связанный с загрязнением атмосферы дымом, содержащим диоксид серы ("лондонский смог"). Загрязнение воздуха городов происходило с давних времен в результате сгорания угля. При полном сжигании углеводородов образуются, как правило, малотоксичный углекислый газ и вода. Ситуация становится опасной, если сжигание происходит при недостатке кислорода. В этом случае в качестве продуктов получают СО (угарный газ) и сажа. При низких температурах могут образоваться также полициклические ароматические углеводороды, например, бензпирен. В результате возникает аэрозоль, состоящий из смеси дыма, тумана и пыли. Это явление называют смогом. Впервые его наблюдали в Лондоне еще в средние века и поэтому называют первичным или «лондонским».

➤ фотохимический смог, вызванный загрязнением воздуха автомобильными выхлопными газами (газовыми отходами производства), содержащими оксиды азота. Этот смог был впервые зафиксирован над Лос-Анджелесом (США) в 50-х годах прошлого века, в связи с чем и получил название «лос-анджелесский смог». Для образования такого типа смога необходимо протекание фотохимических реакций.

В смоге лондонского типа практически не образуется каких-либо новых веществ, а его токсичность полностью зависит от исходных загрязняющих веществ. Возникает он в виде сплошного тумана в результате сжигания больших количеств топлива.

В смоге лос-анджелесского типа в результате реакций, протекающих под действием солнечного света в смеси углеводородов и оксидов азота, образуются новые вещества, значительно превышающие по своей токсичности исходные атмосферные загрязнения. При этом фотохимический туман образуется при значительно меньших выбросах в атмосферу по сравнению с "лондонским" смогом, и для него характерна желто-зеленая или сизая сухая дымка, а не сплошной туман.

Основной причиной фотохимического смога являются выхлопные газы автомобилей (табл. 1.3). Так, при реакции оксидов азота с не полностью сгоревшими углеводородами из автомобильных выхлопов под действием солнечного света получается озон и пероксиацетилнитрат (ПАН), крайне токсичные для живых организмов вещества:

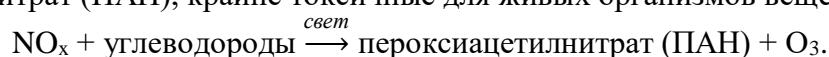


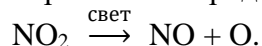
Таблица 1.3

Состав отработанных газов двигателей [9]

Вещество	Содержание, объем. %	
	Бензиновый	Дизель
O ₂	0,05-0,8	2-18
CO ₂	5-12,5	1-12
H ₂ O	3-13	0,5-10
N ₂	74-77	76-78
NO _x	0,05-0,5	0,1-1
CO	0,1-10	0,01-0,5
C _x H _y	0,2-2	0,01-0,5
Альдегиды	< 0,2	< 0,05
Сажа, мг/м ³	< 100	< 20 000
SO ₂ , мг/м ³	< 0,003	< 0,015
Бензпирен, мкг/м ³	25	10

Ниже приведены уравнения химических реакций, приводящие к образованию фотохимического смога.

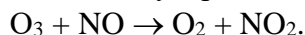
В ясные дни солнечная радиация вызывает расщепление молекул диоксида азота с образованием монооксида азота и атомарного кислорода (фотолиз):



Образовавшийся активный атомарный кислород при взаимодействии с молекулярным кислородом может образовывать озон, при этом необходимо присутствие инертных частиц М:



В близких к поверхности Земли слоях воздуха озон быстро реагирует с NO, окисляя его до NO₂, и при этом превращаясь вновь с молекулярный кислород:



Далее диоксид углерода вновь разлагается на NO и O. Так реакции идут в отсутствие углеводородов. Эти процессы обратимы, в связи с чем концентрации оксидов азота не достигают опасного уровня и нет значительного накопления озона.

Однако в присутствии углеводородов NO реагирует с ними, что приводит, с одной стороны, к образованию очень токсичного органического соединения пероксиацетилнитрата (ПАН), а с другой стороны, к накоплению озона. Озон накапливается в силу того, что NO связывается в результате взаимодействия с углеводородами и тем самым не может вступать в реакцию взаимодействия с озоном.

Озон с свою очередь взаимодействует с углеводородами с образованием альдегидов, соединений, представляющих опасность для здоровья человека и животных. Кроме этого, в фотохимическом смоге присутствует также и монооксид углерода (CO) - продукт неполного сгорания бензина.

Как следует из приведенного выше материала, в фотохимическом смоге, помимо исходных загрязняющих веществ, присутствуют и вторичные загрязнители: озон, ПАН, альдегиды и др. При этом особую роль в образовании смога лос-анджелесского типа играют оксиды азота, которые дают начало цепи превращений в компоненты смога.

Кислотные дожди

При сжигании горючих ископаемых (угля, газа, нефти) в составе выделяющихся газов всегда присутствуют оксиды серы и азота, количество которых определяется видом и составом топлива. Диоксид серы и оксиды азота относятся к так называемым кислотообразователям, то есть они взаимодействуют с атмосферным кислородом и водой с образованием кислот. Предприятия топливно-энергетического комплекса являются самыми весомыми поставщиками кислых окислов в атмосферу - на них приходится 55% всех выбросов диоксида серы и 37% всех выбросов оксидов азота. Вклад промышленности составляет 44% и 13% соответственно, а на транспорт приходится 1% и 50%. Природные источники поступления этих газов - это, преимущественно, вулканы и лесные пожары.

К кислотным выбросам в атмосферу, помимо диоксида серы и оксидов азота, можно отнести соляную кислоту (HCl). Выбросы HCl носят локальный характер. Источником соляной кислоты в атмосфере являются производства эмалей, фарфора, сжигание отходов и др. В промышленно развитых регионах около 60% кислотности дождя и снега определяет серная кислота. Вклад в кислотность осадков азотной кислоты составляет около 30%, соляной кислоты - 5%, углекислого газа - 2%, а оставшиеся 3% кислотности дают другие примеси.

Даже незагрязненная дождевая вода имеет слабокислую реакцию из-за наличия в воздухе диоксида углерода. Диоксид углерода, растворяясь в каплях воды, образует слабую угольную кислоту H₂CO₃. Поэтому условия равновесия углекислого газа с влагой атмосферы определяют значение pH дождевой воды, которое составляет 5,6 для концентрации CO₂ в чистом воздухе 350 ppm (350 частей на миллион) и является естественным показателем чистой воды. В реальной жизни показатель кислотности дождевой воды в одной местности может отличаться от показателя кислотности дождевой воды в другой местности. Это, прежде всего, зависит от состава газов, содержащихся в атмосфере той или иной местности, таких как оксид серы и оксиды азота.

Если значения рН атмосферных осадков ниже 5, то осадки считаются кислыми. В среднем кислотность осадков, выпадающих в основном в виде дождей в Западной Европе и Северной Америке на площади почти около 10 млн. кв. км, составляет 4,5-5, а туманы здесь нередко имеют рН, равный 3-2,5. Так, в промышленных районах Западной Европы среднее значение рН осадков составляет 4,1, а на периферии континента над сельскохозяйственными районами Португалии или Ирландии - 4,9. Однако в Европе зафиксированы случаи выпадения сильнокислых осадков с рН 2,4-3,5 [7]. Специфическая особенность кислотных дождей – их трансграничный характер, обусловленный переносом кислотообразующих выбросов воздушными течениями на большие расстояния. Сейчас эта проблема существует во всем индустриальном мире, и приобрела особое значение в связи с возросшими техногенными выбросами оксидов серы и азота. За несколько десятилетий размах этого бедствия стал настолько широк, а отрицательные последствия столь велики, что в 1982 г. в Стокгольме состоялась специальная международная конференция по кислотным дождям, в которой приняли участие представители 20 стран и ряда международных организаций. В настоящее время острота этой проблемы сохраняется, она постоянно находится в центре внимания национальных правительств и международных природоохранных организаций.

Кислотные дожди наносят существенный урон объектам биосферы, причем это касается в равной степени состояния почвенного покрова, растительного и животного мира, водных объектов. Так, при повышении кислотности почв ускоряется вымывание питательных веществ, гибнут полезные микроорганизмы, в том числе азотфиксирующие: среднее количество клубеньков на корнях бобовых растений при снижении рН почвенного раствора с 6 до 3,2 уменьшается почти втрое. Наиболее сильное негативное влияние понижения рН почв отмечается вблизи крупных промышленных центров и проявляется в усыхании и гибели деревьев и травяного покрова. Действие кислотных дождей ярче всего проявляется в угнетении и уменьшении видового разнообразия у низших растений по сравнению с высшими.

Для пресных природных вод характерны значения рН в диапазоне от 6,5 до 8, так как они всегда содержат катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Этот состав воды пресноводных водоемов благоприятен для жизнедеятельности всех обитателей рек и озер - от бактерий и водорослей до рыб. При многократном выпадении кислых осадков вода первое время сохраняет нейтрально-слабощелочную реакцию благодаря своим естественным буферным свойствам. Однако постепенно пресноводные водоемы начинают подкисляться, что изменяет условия обитания всех гидробионтов.

Выделяют три стадии воздействия кислотных дождей на водоёмы:

➤ Первая стадия - начальная. С увеличением кислотности воды водные растения начинают погибать, лишая других животных водоёма пищи, уменьшается количество кислорода в воде, начинают бурно развиваться водоросли (буро-зеленые). Это первая стадия эвтрофирования (заболачивания) водоема. Так, даже при небольшом понижении значения рН - до 6, начинают погибать пресноводные креветки;

➤ Вторая стадия - кислотность повышается до рН 5,5 - быстро сокращается численность и видовое разнообразие живых организмов. Погибают некоторые виды донных бактерий, разлагающих органические вещества и листья, и органический мусор начинает скапливаться на дне. Затем гибнет планктон, который составляет основу пищевой цепи водоема и питается веществами, образующимися при разложении бактериями органических веществ;

➤ Третья стадия - кислотность достигает рН 4,5 - происходит массовая гибель рыбы и теряется способность их к размножению. Погибает большинство лягушек и насекомых.

Однако при подкислении воды бурно развиваются кислотолюбивые мхи, грибы и нитчатые водоросли, которые заглушают всю остальную водную растительность.

Первая и вторая стадии изменения состояния водоемов, в отличие от третьей, обратимы при прекращении воздействия кислотных дождей на водоем.

Следует отметить также, что повышенная кислотность атмосферных осадков, попадающих в водоемы и на поверхность суши, способствует увеличению подвижности

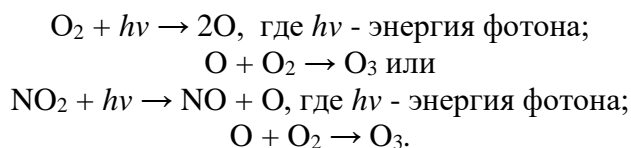
большинства тяжелых металлов, что приводит к выщелачиванию их из донных отложений и почв. В результате этого увеличивается риск поступления данных металлов, представляющих опасность для здоровья человека, в источники водоснабжения населения.

Разрушение озонового слоя

Как известно, в стратосфере на высоте около 20-45 км расположен озоновый защитный слой Земли. Озоновая оболочка предохраняет поверхности Земли от жесткого ультрафиолетового излучения Солнца. Стратосферный озон регулирует поток ультрафиолетовых квантов, задерживая наиболее опасную часть радиации Солнца с длинами волн менее 285 нм и значительно ослабляя излучение в диапазоне 285-315 нм. Кроме этого, экзотермическое разложение озона приводит к нагреванию стратосферы, возникновению инверсионного слоя и тем самым препятствует выхолаживанию нижних слоев атмосферы из-за конвективного переноса теплоты [9]. Озон относится к малым газовым компонентам атмосферы и в наибольшей степени подвержен влиянию антропогенных факторов.

Озона в атмосфере очень мало, его объемная доля составляет всего около $4 \cdot 10^{-7}\%$. Если собрать весь озон атмосферы в один слой, то при нормальных условиях (при давлении 1 атм. и температуре 273°C) он будет иметь толщину всего лишь около 0,3 см. Однако озон распределен в атмосфере до высоты примерно 100 км в соответствии с барометрическим законом, согласно которому давление падает с высотой по экспоненте. А так как молекулы озона образуются в самой атмосфере, их высотное распределение такое же как у воздуха - вверх мало, внизу много.

Образование молекул озона в атмосфере по упрощенной схеме можно представить в виде следующих реакций:



Химические связи в озоне менее прочны, чем в кислороде, и оптически активны: $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$. Поэтому он легко разрушается под действием многих физических и химических факторов и очень активно вступает в различного рода реакции.

Более детальный механизм образования озона в атмосфере, учитывающий появление различных промежуточных состояний кислорода как в молекулярной, так и в атомарной форме, был предложен выдающимся английским геофизиком С. Чепменом в 1930 г. Суть этого механизма состоит в том, что на высотах 20-45 км молекулярный кислород распадается на атомы под действием солнечного ультрафиолета (фотодиссоциирует). Образующиеся атомы взаимодействуют с молекулами кислорода с образованием озона. Быстрее всего этот процесс идет на высотах 35-45 км, а максимальная концентрация озона наблюдается ниже - на высотах 20-25 км. Это объясняется тем, что вверху велика и скорость разрушения озона, внизу она меньше. Таким образом, накопление или убыль количества озона в атмосфере определяется соотношением процессов образования и разрушения молекул озона.

После разрушения озонового слоя стратосфера станет охлаждаться, а приземные слои воздуха и поверхность Земли - нагреваться. Гласная угроза при этом - усиление ультрафиолетового излучения. Существует две гипотезы появления "озоновых дыр": первая гипотеза объясняет разрушение озонового слоя естественными процессами, вторая - техногенными причинами.

В 1974 году американские ученые Ш. Роуланд и М. Молина сообщили о своем открытии, согласно которому хлорфторуглероды (ХФУ) способствуют разрушению молекул озона в атмосфере. В 1995 году совместно с П. Крутценом (Германия) они были удостоены Нобелевской премии за цикл исследований, посвященных образованию и распаду озона в земной атмосфере. Они показали, что под действием солнечных лучей синтетические галоидированные углеводороды разлагаются с выделением атомарного хлора и брома,

разрушающих озоновый слой. К числу таких озоноразрушающих веществ, или ОРВ, в первую очередь относятся хлорфторуглероды (ХФУ, согласно международной классификации – CFC).

Хлорфторуглероды не горючи, малотоксичны и летучи, что является их как положительным, так и отрицательным свойством для озонового слоя. Производство и хранение этих веществ не создает особых проблем, поэтому они получили очень широкое распространение. Сначала ХФУ использовали преимущественно в качестве хладагентов для холодильников и кондиционеров. Затем их стали применять как распылители аэрозолей (пропелленты). Уже в середине 40-х годов прошлого столетия такие наиболее распространенные ХФУ, как бромхлордифторметан (галон-1211) и бромтрифторметан (галон-1301) эффективно использовались для тушения пожаров. Галон-1301 широко применяется пожарными службами многих стран и по сей день.

Более двух тысяч лет общее количество озона в земной атмосфере изменялось незначительно. Об этом свидетельствует реконструкция газового состава атмосферы, сделанная по результатам анализа пузырьков воздуха из антарктических ледовых кернов [3]. Исследуя концентрацию озона в земной атмосфере, ученые обратили внимание на снижение в начале 80-х гг. XX-го века общего содержания стратосферного озона (ОСО). Оказалось, что каждой весной в течение 1985–1991 гг. ОСО над Антарктидой было в среднем на 30–40% ниже, чем за период 1967–1971 гг., а в 1993 г. этот показатель снизился более чем на 60%. В 1987 и в 1994 гг. было зафиксировано рекордно низкое содержание озона: почти в 4 раза меньше нормы. В январе ОСО над скандинавскими странами и северо-западными районами России бывает обычно на 20–25% ниже, чем над Северо-Восточной Сибирью и Камчаткой. В январе 1995 г. снижение ОСО на 15–20% было зарегистрировано над Западно-Сибирской равниной и Средне-Сибирским плоскогорьем, в то время как над северо-западными районами России ОСО было ниже нормы на 10–15%. С конца марта до середины мая 1997 г. отмечалось аномально низкое – на 30% меньше обычного – содержание озона над Арктикой и значительной частью Восточной Сибири. Диаметр этой «озоновой дыры» составил около 3000 км. Таким образом, в 70-80-х гг. снижение концентрации озона над территорией России происходило лишь эпизодически. Но со второй половины 90-х гг. «озоновые дыры» в зимнее время стали наблюдаться над обширными районами России уже регулярно.

Время от времени над той или иной территорией, например, над Швейцарией или озером Иссык-Куль, обнаруживают очередные «озоновые дыры» с разной продолжительностью жизни. Несмотря на усилия ученых, многое еще остается неясным относительно появления этих дыр в отдельных участках земной атмосферы. Одна из возможных причин – некоторые виды человеческой деятельности. Например, при запуске космических ракет и других летательных аппаратов возникают «озоновые дыры» диаметром до нескольких сотен километров, которые сохраняются в стратосфере несколько недель и могут перемещаться в другие места.

За последние десятилетия предпринимались многочисленные попытки математического моделирования различных вариантов убыли стратосферного озона в зависимости от масштабов производства хлорфторуглеродов (ХФУ). Оказалось, что для получения реальной картины необходим учет большого количества реакций с участием около 50 реагентов на фоне сложных и слабо изученных процессов динамики стратосферы. В результате произошло значительное (в 5-10 раз) несовпадение итогов расчетов различных групп ученых-теоретиков. Вместе с тем наблюдалось углубление знаний химии стратосферного озона, в силу чего прогнозы становились все более реалистичными и менее драматичными.

В 1987 г. в Монреале был выработан и подписан представителями 43 стран Протокол об озоноразрушающих веществах, предусматривающий замораживание и последующее сокращение производства наиболее опасных для озонового слоя соединений. В 1990 г. в Лондоне был подписан Протокол, который предполагает полное прекращение производства и использования ХФУ с 2000 г.

Таким образом, уменьшение толщины озонового слоя Земли связано как с развитием естественных процессов выбросов в атмосферу озоноразрушающих веществ, так и с хозяйственной деятельностью человека. При этом степень вины человека в образовании "озоновых дыр" пока до конца не ясна, Антропогенное влияние, при всей его разрушительности в локальном плане, в планетарном масштабе ничтожно.

Парниковый эффект

Парниковый эффект - эффект разогрева приземного слоя воздуха, вызванный тем, что атмосфера поглощает длинноволновое излучение земной поверхности. Это совместный эффект прозрачности атмосферы для части солнечного излучения и поглощения в атмосфере большинства отражаемого Землей излучения (главным образом молекулами воды и углекислого газа). Главной причиной усиления этого природного процесса служит обогащение атмосферы газами, поглощающими тепловое излучение. Чем выше концентрация этих газов, тем заметнее парниковый эффект.

Парниковые газы - это газы, создающие в атмосфере экран, задерживающий инфракрасные лучи, которые в результате и нагревают поверхность Земли и нижний слой атмосферы. К парниковым газам можно отнести водяной пар, углекислый газ, метан, хлорфторуглероды, монооксид азота и др. Эти газы прозрачны для солнечного света, но не пропускают и поглощают тепловое инфракрасное излучение земной поверхности. Главную роль в поглощении ИК-лучей играет водяной пар. В среднем содержание паров воды примерно в 70 раз выше содержания CO_2 . Кроме того, вода обладает очень высокой теплоемкостью. Вклад паров воды, выступающих в качестве парникового газа, по некоторым оценкам составляет до 90-95% [5].

Парниковое "одеяло" из газов создает на Земле условия, пригодные для органической жизни. При отсутствии в атмосфере парниковых газов средняя температура земной поверхности упала бы до минус 19°C , и Земля была бы покрыта слоем льда. Поступление в атмосферу углекислого газа, метана и монооксида азота антропогенного происхождения усиливает природный парниковый эффект. Выбросы CO_2 создают около 60-64% дополнительного парникового эффекта, CH_4 - около 20%, N_2O - в среднем 6-7%, другие соединения углерода - еще 10-14% [9].

Абсолютные количества метана, хлорфторуглеводородов и оксидов азота, поступающие в атмосферу, невелики по сравнению с углекислым газом. Однако их вклады в парниковый эффект довольно значимы. Из расчета «молекула на молекулу» метан примерно в 20 раз более эффективно поглощает энергию, чем углекислый газ, а некоторые хлорфторуглероды более чем в 12 тыс. раз [10].

Антропогенный парниковый эффект на 57% обусловлен добычей и потреблением энергии, на 9% - исчезновением лесов, на 14% - сельскохозяйственной деятельностью и на 20% - остальным промышленным производством, не связанным с энергетическим циклом [2].

Углекислый газ атмосферы находится в состоянии постоянного обмена с водами морей и океанов, почвенным покровом и живыми организмами. При подсчете баланса углекислоты учитывают, с одной стороны, поглощающую способность океана и способность растений ассимилировать CO_2 , с другой стороны, углекислоту, выделяющуюся при сжигании топлива. Таким образом, выбросам углекислого газа в атмосферу противостоят процессы его фиксации водами морей и океанов, а также фотосинтез растений. В процессе фотосинтеза используется не только весь CO_2 , выделенный в атмосферу в процессе дыхания и разложения организмов (около 100 млрд. т в год), но и около 2/3 количества CO_2 , содержащегося в антропогенных выбросах. При этом поступивший в атмосферу углекислый газ остается в ней в среднем 2-4 года [9].

Как было отмечено выше, метан по своей способности усиливать парниковый эффект в 20 раз превосходит углекислый газ. Молекула метана химически довольно устойчива, и ее нелегко вывести из атмосферы. В основе вывода метана из тропосферы лежит механизм

химических превращений метана (90%). Итогом исчезновения одной молекулы метана в атмосфере является появление 3,5 молекул озона, 1,75 молекулы воды, 0,5 радикала OH^* и 1 молекула углекислого газа. Другие механизмы вывода метана из атмосферы не велики, их вклад составляет не более 10%.

Основные источники поступления метана в атмосферу - биогенные. Однако человек в процессе своей хозяйственной деятельности повышает концентрацию метана в атмосфере. Разложение органического мусора и органических веществ в водах очистных сооружений, увеличение поголовья скота и площадей выращивания риса приводит к усилению микробной деятельности и способствует образованию увеличению содержания метана в атмосфере. Его содержание в атмосфере за прошедшие два столетия удвоилось и оценивалось к началу XXI века в 4000 - 5000 млн т.

Список литературы к главе 1

1. Белопухов, С.Л. Химия окружающей среды [Текст] : учебное пособие / С.Л. Белопухов, Н.К. Слюняев, М.В. Тютюнькова; под общ. ред. проф. С.Л. Белопухова. - М.: Изд-во "Проспект", 2016. - 240 с.
2. Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды [Текст] : учебник / Л.Ф. Голдовская. - 3-е изд. - М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - 295 с.
3. Кароль, И.Л. Озонсфера Земли в опасности / И.Л. Кароль, А.А. Киселев // Экология и жизнь, 1996. № 1. С. 19.
4. Кипрушева, Н.С. Техногенные загрязнители окружающей среды [Текст] : учебное пособие / Н.С. Кипрушева. – Ухта: Изд-во Института управления, информации и бизнеса, 2004. - 56 с.
5. Мешалкин, А.В. Экологическое состояние атмосферы / А.В. Мешалкин, Т.В. Дмитриева, И.Г. Шемель, И.В. Маньшина; под общ. ред. А.П. Коржавого. – Калуга: Изд-во научн. лит. Н.Ф. Бочкаревой, 2006. - 224 с.
6. Об экологическом развитии Российской Федерации в интересах будущих поколений [Текст] : Доклад Госсовету РФ. - М., 2016.
7. Окружающая среда [Текст] : энциклопедический словарь-справочник: пер. с нем. - М. : Прогресс, 1993. - 640 с.
8. Топалова, О.В. Химия окружающей среды [Текст] : учебное пособие / О.В. Топалова, Л.А. Пимнева. – СПб: Изд-во "Лань", 2013. – 160 с.
9. Трифонов, К.И. Физико-химические процессы в техносфере [Текст]: учебник / К.И. Трифонов, В.А. Девисилов. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Форум : ИНФРА-М, 2015. - 256 с.
10. Улахович, Н.А. Экоотоксиканты [Текст] : учебно-методическое пособие для лекционного курса "Химия в экологии" / Н.А. Улахович, М.П. Кутырева, Э.П. Медянцева, С.С. Бабкина. - Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 2010. – 56 с.
11. Healthy Environment, Healthy People. Thematic report Ministerial policy review session. Second session of the United Nations Environment Assembly of the United Nations Environment Programme [Электронный ресурс] - Nairobi, 23–27 May 2016. - Режим доступа: <http://reliefweb.int/sites/reliefweb.int/files/resources/K1602727%20INF%205.pdf>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. англ.
12. OECD Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction - Key Facts and Figures [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.oecd.org/env/indicators-modelling-outlooks/oecdenvironmentaloutlookto2050theconsequencesofinaction-keyfactsandfigures.htm>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. англ.



<https://pixabay.com/ru/>

Глава 2. Литосфера

2.1. Строение и химический состав литосферы

Литосфера - внешняя твердая оболочка Земли, которая включает всю *земную кору* с частью *верхней мантии* Земли, до *астеносферы*. Нижняя граница литосферы нечеткая и определяется резким уменьшением вязкости пород, изменением скорости распространения сейсмических волн и увеличением электропроводности пород. Мощность литосферы в разных областях Земли изменяется от 20 до 150-200 километров и более. В целом под континентами она толще, чем под океанами.

Под литосферой располагается *астеносфера*, составляющая внешнюю часть мантии. Астеносфера ведёт себя как перегретая и чрезвычайно вязкая жидкость, где происходит понижение скорости сейсмических волн, свидетельствуя об изменении пластичности пород.

В строении литосферы выделяют подвижные области (складчатые пояса) и относительно стабильные платформы. Блоки литосферы - *литосферные плиты* - двигаются по относительно пластичной астеносфере. Литосферные плиты отделены друг от друга глубокими разломами. Выделяют семь очень крупных и несколько более мелких литосферных плит, которые постоянно, но медленно перемещаются со средней скоростью около 5 сантиметров в год. Некоторые плиты полностью океанические, но большинство имеют разные типы земной коры.

Литосферные плиты движутся относительно друг друга в разных направлениях: или отодвигаются, или, наоборот, сближаются и сталкиваются. В составе литосферных плит перемещается и их верхняя часть - земная кора. Благодаря движению литосферных плит

меняется расположение на поверхности Земли материков и океанов. Материки то сталкиваются между собой, то отодвигаются друг от друга на тысячи километров.

Земная кора - это верхняя часть твёрдой Земли, отделенная от мантии границей с резким повышением скоростей сейсмических волн - *границей Мохоровичича* (или в упрощенном виде *границей Мохо*). На материках граница Мохо обычно располагается на глубинах от 30 до 80 км, а на дне океанов - от 5 до 15 км. Наибольшая мощность коры (до 75-80 км) характерна для участков континентальных горных хребтов.

Масса земной коры оценивается в $2,8 \cdot 10^{19}$ тонн, что составляет лишь 0,5 % общей массы Земли.

Выделяют два основных типа земной коры:

- *континентальная* (материковая) кора;
- *океаническая* кора.

Земная кора под океанами и континентами значительно различается. Континентальная кора составляет более половины массы коры в целом. Она содержит меньше железа, кальция и магния, нежели океаническая кора, но намного больше кремния, алюминия, натрия и калия, то есть более легких элементов. Земная кора под континентами состоит из осадочного, гранитного и базальтового слоев. Земная кора под океанами сильно обеднена легкоплавкими редкими элементами, а гранитный слой полностью отсутствует.

Верхняя часть континентальной земной коры представляет собой прерывистый слой, состоящий из осадочных и вулканических горных пород (*верхний слой*). Ниже расположен гранитный слой (*средний слой*), состоящий из гнейсов и гранитов, под которым находится базальтовый слой (*нижний слой*), сложенный метаморфическими горными породами, базальтами и габбро. Земная кора под океанами также подразделяется на несколько слоёв. Верхний слой (осадочный), мощностью в среднем около 0,5 км, состоит преимущественно из тонких металлоносных осадков с наиболее высокой концентрацией оксидов железа (*верхний слой*). Средняя часть рассматриваемого слоя часто сложена карбонатными осадками, и лишь иногда в разрезах встречаются вулканогенные отложения [1]. Ниже расположен второй слой (*средний слой*), состоящий, главным образом, из серпентинита, базальта и имеющий мощность 1-2,5 км. Под ним находится *нижний слой*, сложенный преимущественно габбро; мощность данного слоя в среднем составляет 2-5 км.

Мантия составляет 67,8 % массы Земли и около 89 % её объёма (без учёта атмосферы). Она простирается от границы с земной корой (на глубине 5-80 километров) до границы с ядром на глубине около 2900 км. Мантия занимает огромный диапазон глубин, и с увеличением давления в веществе происходят фазовые переходы, при которых минералы приобретают всё более плотную структуру.

Согласно современным представлениям, в составе мантии преобладает сравнительно небольшая группа химических элементов: Si, Mg, Fe, Al и O (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Средний химический состав мантии [1]

Соединение	% по массе	Соединение	% по массе
SiO ₂	43-46	Na ₂ O	0,3-0,6
MgO	37-42	Cr ₂ O ₃	0,4-0,5
FeO	6-8,2	NiO	0,2-0,3
Al ₂ O ₃	3,7-5,1	MnO	0,13-0,14
CuO	2,5-3,0	K ₂ O	0,10-0,13
Fe ₂ O ₃	0,4-1,5	CaO	около 0,01
TiO ₂	0,3-0,7		

Мантия Земли включает в себя две оболочки: верхнюю мантию и нижнюю мантию.

Нижняя граница *верхней мантии* проходит на глубине 670 км. Верхняя мантия имеет хорошо фиксирующийся внутренний сейсмический раздел, проходящий на глубине 410 км. При переходе этой границы сверху вниз сейсмические скорости резко возрастают, как и на

нижней границе верхней мантии, происходят существенные минеральные преобразования. Согласно современным научным представлениям, состав земной мантии считается похожим на состав каменных метеоритов, в частности хондритов. Около 40% верхней мантии приходится на оливин, 30% на пироксены, 10-12% - на железо-никелевый сплав, а оставшаяся часть - на плагиоклазы и троилит.

Граница *нижней мантии* с ядром проходит на глубине 2900 км, то есть нижняя мантия заключена между глубинами 670 и 2900 км. В настоящее время полагают, что в ее составе преобладают оксиды: периклаз, стишовит, корунд, вюстит, шпинели, Хотя возможно присутствием гранатов.

Агрегатное состояние мантии обусловлено воздействием температур и сверхвысокого давления. Из-за давления вещество почти всей мантии находится в твёрдом кристаллическом состоянии, несмотря на высокую температуру. Исключение составляет лишь астеносфера, где действие давления оказывается слабее, чем температуры, близкой к точке плавления вещества. Из-за этого эффекта, по-видимому, вещество здесь находится либо в аморфном состоянии, либо в полурасплавленном.

Ядро - центральная, наиболее глубокая часть Земли, сфера, находящаяся под мантией и, предположительно, состоящая из железо-никелевого сплава с примесью других *сидерофильных элементов*. Глубина залегания ядра - 2900 км; средний радиус сферы около 3470 км. Температура в центре ядра Земли достигает 6000 °С, давление - до 360 ГПа (3,5 млн атмосфер).

Ядро разделяют на две оболочки: твёрдое внутреннее ядро радиусом около 1225 км и жидкое внешнее ядро радиусом около 2250 км. В табл. 2.2 и 2.3 приведены общая структура и характеристика оболочек Земли.

Таблица 2.2

Общая структура планеты Земля [7]

Глубина, км	Название оболочки, ядра
0 - 60	<i>Литосфера</i> (местами варьируется от 5 до 200 км)
0 - 30	<i>Земная кора</i> (местами варьируется от 5 до 70-80 км)
30 - 670	<i>Мантия верхняя</i>
670 - 2900	<i>Мантия нижняя</i>
2900 - 5146	<i>Внешнее ядро</i>
5146 - 6371	<i>Внутреннее ядро</i>

Таблица 2.3

Характеристика оболочек и ядра Земли [1]

Название оболочки, ядра	Объем, $\times 10^{27}$ см ³	Средняя плотность, г/см ³	Масса, $\times 10^{27}$ г	Масса, %
Атмосфера (включая стратосферу)	$\approx 0,008$	$1,2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$	0,000005	0,00009
Гидросфера (в среднем)	0,00137	1,03	0,00141	0,024
Литосфера	0,015	2,8	0,043	0,7
Мантия	0,892	4,5	4,054	67,8
Ядро	0,175	10,7	1,876	31,5
Земля в целом	1,083	5,527	5,974	100

Таким образом, из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что Земля достаточно резко разделяется на две части - богатую железом (ядро) и силикатную (мантия и ядро). Масса ядра и мантии составляют более 99% общей массы Земли; при этом на литосферу приходится

0,7%, а на земную кору - менее 0,5%. По объему и массе пород лидирует мантия, превосходя ядро и литосферу. По химическому составу мантия ближе к литосфере.

Сравнительная оценка содержания химических элементов, по данным Г. Вашингтона и А.Е. Ферсмана (табл. 2.4), показывает сходство количественного содержания элементов. Существенные различия получены только для серы, кобальта и марганца.

Таблица 2.4

Общий химический состав Земли, % по массе [6]

Элемент	По Г. Вашингтону	По А. Ферсману	Элемент	По Г. Вашингтону	По А. Ферсману
Fe	39,76	39,90	Na	0,39	0,52
O	27,71	28,55	Cr	0,20	0,26
Si	14,53	14,47	Co	0,23	0,06
Mg	8,69	11,03	P	0,11	0,12
Ni	3,16	2,96	K	0,14	0,15
S	0,64	1,44	Ti	0,02	-
Ca	2,52	1,38	Mn	0,07	0,18
Al	1,79	1,22			

2.2. Закономерности накопления и распределения химических элементов в литосфере

Как было показано выше, строение земной коры имеет неравномерный характер - горные системы чередуются с равнинами на материках. Материки, в свою очередь, представляют собой приподнятые над уровнем моря участки земной коры. В значительной степени это связано со строением и составом земной коры в пределах континентальной и океанической ее частей. Океаническая кора богата базальтами, а континентальная - гранитами. Гранитные породы содержат больше кремниевой кислоты и меньше железа, чем базальтовые.

Земная кора сложена горными породами. *Горная порода* - любая масса или агрегат одного или нескольких минеральных видов или органического вещества, являющихся продуктами природных процессов. Вещество может быть твердым, консолидированным или мягким, рыхлым. Горные породы - плотные или рыхлые агрегаты, слагающие земную кору, состоящие из однородных или различных минералов, либо минералов и обломков других горных пород. Состав, строение и условия залегания пород находятся в причинной зависимости от формирующих их геологических процессов, происходящих внутри земной коры или на её поверхности. С геохимической точки зрения горные породы - естественные агрегаты минералов, состоящих преимущественно из *петрогенных элементов* (главных химических элементов порообразующих минералов).

Минерал - однородное природное твёрдое тело, находящееся или бывшее в кристаллическом состоянии [3].

Горные породы представляют собой ту основу, на которой сформировались почвы, растительные и животные организмы. Они же являются постоянными источниками химических элементов, поступающие в верхние части ландшафтов.

По происхождению выделяют следующие типы горных пород:

➤ *Магматические горные породы* – это породы, образовавшиеся в результате медленного остывания и затвердения магмы в земной коре или на земной поверхности. Магматические горные породы по своему происхождению делятся на *эффузивные* и *интрузивные*. Эффузивные (вулканические) горные породы образуются при изливании магмы на поверхность Земли. Интрузивные горные породы, напротив, возникают при изливании магмы в толще земной коры. Большая часть земной коры состоит из магматических пород. Чаще всего они покрыты другими породами и отложениями, и на поверхность выходят редко.

Самые распространённые примеры горных пород: базальт, гранит, диабаз, андезиты, диорит, габбро, сиенит, вулканический туф, обсидиан, пемза и др.;

➤ *Осадочные горные породы* - это породы, образовавшиеся в результате разрушения других пород или из остатков жизнедеятельности организмов. Примеры осадочных горных пород: гравий, песок, галька, глина, известняк, соль, торф, горючий сланец, каменный и бурый уголь, песчаник, фосфорит и др.;

➤ *Метаморфические горные породы* – это породы, опустившиеся в недра Земли и изменившие свои свойства, строение и вид под воздействием высоких температур и давления. Примеры метаморфических пород: кварцит, мрамор, гнейс, и др.

Общий химический состав земной коры определяют немногие химические элементы. Всего лишь восемь элементов - O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg и K - распространены в земной коре в весовом количестве более 1% (табл. 2.5). Наиболее распространенным элементом земной коры, является кислород, составляющий примерно 47% ее массы и около 90% ее объема.

Таблица 2.5

Наиболее распространенные химические элементы, % по массе [2]

Вселенная	Земля	Земная кора	Океан	Атмосфера	Биосфера
H - 77	Fe - 35	O - 46,6	O - 85,8	N - 78,08	O - 53
He - 21	O - 29	Si - 29,5	H - 11	O - 20,95	C - 39
O - 0,8	Si - 14	Al - 8,2	Cl - 1,94	Ar - 0,93	H - 6,6
C - 0,3	Mg - 14	Fe - 5,0	Na - 1,05	C - $9,3 \cdot 10^{-3}$	N - 0,5
Ne - 0,2	S - 2,9	Ca - 3,6	Mg - 0,13	Ne - $1,3 \cdot 10^{-3}$	Ca - 0,4
Fe - 0,1	Ni - 2,4	Na - 2,8	S - 0,09	Kr - $0,45 \cdot 10^{-3}$	K - 0,2
Si - 0,07	Ca - 2,1	K - 2,6	Ca - 0,041	He - $72 \cdot 10^{-6}$	Si - 0,1
N - 0,06	Al - 1,8	Mg - 2,1	K - 0,039	Xe - $40 \cdot 10^{-6}$	P - 0,1
Mg - 0,06	Na - 0,3	Ti - 0,57	Br - 0,007	H - $23 \cdot 10^{-6}$	Mg - 0,1
S - 0,04	P - 0,2	H - 0,22	C - 0,003	S - $70 \cdot 10^{-9}$	S - 0,07

Распространенность химических элементов в земной коре неравномерна и повторяет в определенной мере космическую распространенность. Преобладают легкие элементы четырех порядковых номеров, составляющих первые четыре периода таблицы Д.Н. Менделеева. Преобладание кислорода среди химических элементов земной коры определяет ведущее значение распространения минералов, в состав которых он входит.

Первичная дифференциация элементов осуществлялась по их химическому сродству к железу, так как железо составляет около 35% массы Земли. В.М. Гольдшмидт разделил элементы на 4 группы:

- *Сидерофилы* - восстанавливаются железом;
- *Литофилы* - не восстанавливаются железом и склонны к образованию окислов;
- *Халькофилы* - не восстанавливаются железом и образуют сульфиды;
- *Атмофилы* - улетучившиеся в атмосферу элементы.

Сидерофильные элементы в ходе дифференциации образовали земное ядро. Редокс-потенциал их равен или выше, чем у железа. Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mo, W, Re, Au, Ge, Sn составляют большую часть полиметаллических руд.

Литофильные элементы (54 элемента) образовали земную кору и верхнюю мантию. Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Al, Sc, Y, редкоземельные элементы, Si, Ti, Zr, Hf, Th, P, V, Nb, Ta, Cr, U, F, Cl, Br, I, Mn входят в состав силикатных, алюмосиликатных горных пород, образуют сульфатные, карбонатные, фосфатные, боратные и галогенидные минералы.

Халькофильные элементы (19 элементов) обладают сродством к сере, селену, теллуру и сосредоточены в нижней мантии. Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, Tl, As, Sb, Bi, S, Se, Te образуют многочисленную группу сульфидных и теллуридных минералов. Могут встречаться также в самородном состоянии.

Инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) относятся к атмофильной группе.

В настоящее время выделяют еще одну группу элементов - *биофильные элементы*. Их называют "элементами жизни" и разделяют на *макробиогенные* (H, C, N, O, Cl, Br, S, P, Na, K, Mg, Ca) и *микробиогенные* (V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, B, Si, Mo, F).

Первой объективной количественной геохимической характеристикой земной коры стало *среднее содержание химических элементов, показывающее, какой процент от массы земной коры составляет масса данного элемента*. Эти величины впервые были определены в 1869 г. Ф.У. Кларком для десяти наиболее распространенных химических элементов: кислорода, кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана и фосфора. Позже, в 1908 г. он опубликовал более данные по среднему содержанию для более полного перечня элементов. При этом в массу земной коры были включены гидросфера и атмосфера. Так как последние в сумме составляют очень малую часть массы твердой коры (см. табл. 2.3), то установленные средние содержания элементов практически и отражают состав именно земной коры. Академик А.Е. Ферсман, учитывая большие заслуги Ф.У. Кларка по установлению первых количественных геохимических характеристик земной коры, предложил называть *среднее содержание химического элемента как в земной коре в целом, так и в ее самостоятельных крупных частях, кларком*.

Главная особенность распространённости элементов – это огромный разброс значений их кларков. Почти половина твёрдой земной коры состоит из одного элемента – О, на втором месте стоит Si, на третьем – Al. В сумме они составляют от 80 до 85% (по данным разных исследователей) массы земной коры. Если к этому числу добавить Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, то получим 98 - 99,5 %, то есть почти всю земную кору (табл. 2.6). Эти девять элементов называют *породообразующими*. Остальные 80 элементов составляют менее 1%. Широко употребляются также термины *микроэлементы* – элементы, содержащиеся в данной системе в малых количествах (менее 0,01 %) и *макроэлементы*, содержащиеся в сравнительно больших количествах (от 0,01 % до десятков %). Так, Al – микроэлемент в организмах и макроэлемент в силикатных породах.

Таблица 2.6

**Среднее содержание химических элементов в земной коре по оценкам
разных исследователей [1]**

Элемент	Порядковый номер элемента	Распространенность по массе, %		
		Ф. Кларк и Г. Вашингтон	А.П. Виноградов	С.Р. Тейлор
Ag	47	$n \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Al	13	7,51	8,05	8,23
Ar	18	-	-	-
As	33	$n \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Au	79	$n \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
B	5	0,001	0,0012	0,001
Ba	56	0,047	0,065	0,0425
Be	4	0,001	0,00038	0,00028
Bi	83	$n \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Br	35	$n \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
C	6	0,087	0,023	0,02
Ca	20	3,29	3,96	4,15
Cd	48	$n \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ce	58	-	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Cl	17	0,19	0,017	0,013
Co	27	0,01	0,0018	0,0025
Cr	24	0,033	0,0083	0,01
Cs	55	$n \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Cu	29	0,01	0,0047	0,0055
Dy	66	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Er	68	-	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Eu	63	-	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
F	9	0,027	0,066	0,0625
Fe	26	4,70	4,65	4,63
Ga	31	-	0,0019	0,0015
Gd	64	-	$8 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Ge	32	-	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
H	1	0,88	-	-
He	2	-	-	-
Hf	72	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Hg	80	$n \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Ho	67	-	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
In	49	-	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
I	53	$n \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
K	19	2,4	2,5	2,09
Kr	36	-	-	-
La	57	-	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Li	3	0,004	0,0032	0,002
Lu	71	-	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Mg	12	1,94	1,87	2,33
Mn	25	0,08	0,1	0,095
Mo	42	$n \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
N	7	0,03	0,0019	0,002
Na	11	2,64	2,5	2,36
Nb	41	-	0,002	0,002
Nd	60	-	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Ne	10	-	-	-
Ni	28	0,018	0,0058	0,0075
O	8	49,52	47	46,4
P	15	0,12	0,093	0,105
Pb	82	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Pr	59	-	$9 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
Rb	37	$n \cdot 10^{-3}$	0,015	0,009
Re	75	-	$7 \cdot 10^{-8}$	-
S	16	0,048	0,047	0,026
Sb	51	$n \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Sc	21	$n \cdot 10^{-5}$	0,001	0,0022
Se	34	$n \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Si	14	25,75	29	28,15
Sm	62	-	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Sn	50	$n \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Sr	38	0,017	0,034	0,0375
Ta	73	-	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Tb	65	-	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Th	90	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Ti	22	0,58	0,45	0,57
Tl	81	$n \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
Tu	69	-	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
U	92	$8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
V	23	0,016	0,009	0,0135
W	74	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Xe	54	-	-	-
Y	39	-	0,002	0,0033
Yb	70	-	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Zn	30	0,004	0,0083	0,007
Zr	40	0,023	0,017	0,0165

Массовые кларки, показывающие процентное содержание элементов в земной коре от ее общей массы, получили очень широкое распространение. Однако, при некоторых процессах в земной коре идет взаимодействие атомов, а их число не соответствует массовым кларкам. В этих случаях удобнее пользоваться *атомными кларками*, показывающими, какой процент составляют атомы данного элемента от их общего числа в земной коре. Эти определения были введены А.Е. Ферсманом и П.Н. Чирвинским. Кроме того, для литосферы были определены *объемные кларки*, показывающие, какой процент в объемном выражении занимает данный элемент в объеме всей литосферы. Так, массовый кларк ведущего химического элемента земной коры – кислорода – определяется в пределах 46–49,5 %, атомный – 53,4 %, а объёмный – 92 %. Это позволяет считать земную кору кислородной сферой.

2.3. Процессы выветривания горных пород и минералов

Выветривание - это совокупность сложных процессов разрушения и изменения горных пород и слагающих их минералов под влиянием различных факторов. Различают три типа выветривания: физическое, химическое и биологическое.

Физическое выветривание - это процессы механического раздробления горных пород без изменения химического состава образующих их минералов.

Химическое выветривание - это совокупность процессов химического разрушения горных пород и минералов и образования новых соединений. Это процессы, протекающий под влиянием химического воздействия на породы главным образом кислорода, воды и углекислоты и приводящий к изменению размеров и химического состава отдельных частиц выветривающихся пород. Все минералы, образующиеся в земной коре, представлены химическими соединениями разной степени сложности. Процессы физического выветривания, вызывая измельчение горных пород и минералов, увеличивают площадь соприкосновения их с водой и воздухом. Это приводит к ускорению интенсивности протекания химических реакций, так как скорость химических реакций увеличивается прямо пропорционально площади соприкосновения.

В процессе химического выветривания происходят следующие реакции:

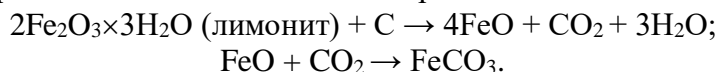
➤ **Растворение** происходит под действием воды, стекающей по поверхности выхода горной породы или просачивающейся через её трещины и поры. При этом она избирательно выносит (выщелачивает) из породы только некоторые вещества. Сильнее всего растворяются хлориды (галит, сильвин), далее сульфаты (гипс), карбонаты (известняки, доломиты). В зависимости от величины частиц, на которые распалось вещество горной породы, различают 2 типа растворов: истинные и коллоидные. В первом типе раствора вещество распадается до молекул и ионов. В таком растворе молекулы или ионы растворённого вещества обладают такой же подвижностью, что и молекулы растворителя - воды, что обеспечивает равномерное распределение вещества во всей массе растворителя (диффузию). Особенностью данного типа растворов является то, что при определённом насыщении растворённое вещество выпадает из них в осадок в твёрдом кристаллическом состоянии, то есть превращается в минерал. Во втором типе раствора вещество распадается лишь до частиц, превышающих размеры молекул. Эти частицы представляют собой сочетание многих молекул или мелкие обломки кристаллических решёток минералов размером 1 - 100 нм. Коллоиды могут быть жидкие, вязкие и студнеобразные. Коллоиды способны свёртываться (коагулировать) под влиянием электролитов. Под влиянием электролитов частицы коллоида слипаются в хлопья и комочки, которые начинают осаждаться, образуя *гель*. Образование коллоидных растворов зависит от сложного сочетания физико-химических факторов и подчиняется иным закономерностям, нежели обычное растворение. Именно в форме коллоидных растворов выносятся огромное количество продуктов химического выветривания, способствуя тем самым разложению минералов.

➤ *Окисление* – процесс передачи электронов от атомов, входящих в минерал, к кислороду. Реакция идёт преимущественно в водной среде. Часто этот процесс идёт ступенчато, с образованием промежуточных минералов.

Чаще всего окисляются соли металлов, особенно железа. Например, пирит при взаимодействии с кислородом и водой претерпевает следующие изменения:



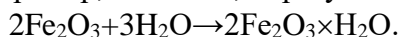
➤ *Восстановление* минералов в условиях биосферы – относительно редкий процесс, так как протекает при отсутствии свободного кислорода. Такие условия иногда возникают в донных отложениях и почвенных горизонтах. Восстановление контролируется главным образом наличием органического вещества и бактериальной деятельностью:



➤ *Гидролиз* – химическая реакция взаимодействия вещества с водой, при которой происходит разложение этого вещества и воды с образованием новых соединений. Это один из наиболее распространённых процессов изменений минералов в биосфере – реакция между ионами воды (H^+ и OH^-) и ионами минералов. Например, гидролиз полевых шпатов с образованием каолинита:

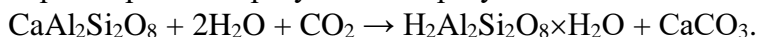


➤ *Гидратация* – присоединение молекул воды к молекулам или ионам. В отличие от гидролиза гидратация не сопровождается образованием водородных или гидроксильных ионов. Это процесс присоединения воды к химическому соединению в результате вхождения ее в кристаллическую решетку или адсорбции поверхностью частиц. Гидратация часто происходит одновременно с процессами окисления, карбонатизации и т.д. При гидратации окисных соединений железа, например, гематита, образуется лимонит:



➤ *Дегидратация* – процесс, обратный гидратации, протекающий обычно в условиях недостатка или отсутствия воды.

➤ *Карбонатизация* – процесс взаимодействия ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- с минералами с образованием карбонатов. Карбонатизацию труднорастворимых силикатов можно рассмотреть на примере анортита – в результате образуются каолинит и кальцит:



➤ *Диализ* – процесс разделения раствора на коллоидный и истинный. В природных условиях своеобразными мембранами при разделении служат поверхности самих глинистых частиц. При этом ионы металлов из коллоидов глинистых минералов могут отделяться в виде истинных растворов. Процессы диализа распространены в мелководных пресных водоёмах с большими объёмами глинистого геля. В результате всех этих процессов разрушаются ранее существовавшие минералы и образуются новые, более устойчивые в условиях биосферы. При этом часть составлявших их элементов переходит в другие формы: водные растворы, коллоидную, биогенную, газовую [5].

Минералы, подвергающиеся химическому выветриванию, называются *первичными*. К ним относятся как простые соли, так и основная часть минералов магматических пород. *Вторичные минералы* — продукты химического выветривания первичных минералов. Они могут быть как простыми, так и сложными соединениями. К наиболее распространенным вторичным минералам относятся:

- минералы простых солей: кальцит, магнезит, галит, гипс, сода и др.;
- минералы окислов и гидроокислов – аморфный кремнезем, гидроокислы: алюминия, железа, гидроокиси марганца;
- глинистые минералы – каолин, галлуазит, монтмориллонит, гидрослюды (иллит) и др.

При *биологическом выветривании* организмы извлекают из породы необходимые для построения своего тела минеральные вещества и аккумулируют их в поверхностном горизонте породы, создавая условия для формирования почвы. Корни растений и микроорганизмы

выделяют во внешнюю среду углекислый газ и различные кислоты (щавелевую, яблочную, янтарную и др.), которые разрушают минералы и усиливают процесс выветривания. Большая роль в биологическом выветривании монолитных пород принадлежит лишайникам, которые разрушают породы как химически, так и механически, проникая гифами внутрь минералов и трещин горных пород. Животные в значительно меньшей степени, чем растения, влияют на горные породы. Однако и они разрушают их путем механического разрыхления и выделения продуктов жизнедеятельности.

2.4. Антропогенное перераспределение химических элементов в верхних слоях литосферы

Наиболее распространенной косной (неживой) природной формой нахождения химических элементов в литосфере являются минералы. Наибольшее число минералов (более 1500 тыс.) образовано при участии кислорода, более 1000 минералов содержит водород и более 500 - кремний. Еще 16 элементов (Ca, Mg, S, Fe, Al, Na, Cu, Pb и др.) входят в состав более чем 100 минералов (каждый). В то же время более 10 элементов (Rh, Os, Ru и др.) образуют всего несколько собственных минералов. При этом необходимо отметить, что распространенность элементов обусловлена не только их способностью к образованию самостоятельных минералов. Так, среднее содержание свинца в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-3}\%$, а количество собственных минералов равно 199; для галлия соответствующие значения равны $1,9 \cdot 10^{-3}\%$ и 2 [3].

Химические элементы, составляющие минералы, активно используются живыми организмами. При этом элементы становятся доступными для организмов как в процессе, так и после разрушения минералов. Кроме этого, минералы широко используются человеком - в настоящее время нет ни одной отрасли промышленности, в которой не применялись бы минералы как в природном виде, так и после соответствующей обработки. Без минерального сырья невозможно развитие топливно-энергетического комплекса, современного сельскохозяйственного производства. При этом потребность человечества в минералах неуклонно растет с каждым годом, что приводит к увеличению масштабов добычи минеральных ресурсов. А это, в свою очередь, влечет за собой к увеличению миграционных процессов как самих минералов, так и слагающих их химических элементов. Такая техногенная миграция часто приводит к резкому возрастанию содержания определенных элементов и к появлению не характерных для природных условий ассоциаций химических элементов на отдельных территориях. Складывающаяся экологическая обстановка при разработке и эксплуатации месторождений становится все более отличной от природной, и площади её распространения, как правило, увеличиваются. Кроме этого, все возрастающая потребность в минеральном сырье приводит к тому, что богатые месторождения быстро отрабатываются, начинается разработка месторождений хотя и с более низким содержанием определённых минералов, но с большими их суммарными запасами. Это, в свою очередь, вызывает необходимость перемещать всё большие массы, так называемой, пустой породы, также состоящей из минералов. В итоге, на все больших площадях меняются минералогическо-геохимические условия, к которым за многие годы адаптировались все живые организмы этих районов. Поскольку сами изменения происходят очень быстро, то часто многие животные и растительные организмы погибают, не успевая приспособиться к новым условиям.

В настоящее время значительная часть редких и рассеянных элементов добывается из изоморфных смесей. *Изоморфные смеси в минералах* – закономерные замещения аналогичных элементов друг другом в кристаллических решётках - широко встречаются в верхних слоях земной коры. Возможности изоморфных примесей как источника многих химических элементов (часто даже добываемых попутно) чрезвычайно велики. Однако отработка руд с развитым изоморфизмом часто способствует специфическому загрязнению территорий, прилегающих к рудникам, обогатительным фабрикам, металлургическим комбинатам. При существующих в настоящее время методиках извлечения «попутных элементов» значительная

часть этих элементов уходит в отвалы, улетучивается с дымом из труб, сбрасывается с промышленными стоками. Будучи освобождёнными из кристаллических решёток, изоморфные примеси начинают самостоятельную миграцию в биосфере. Поэтому в районах рудников, обогатительных фабрик, металлургических комбинатов почвы, воды, растения имеют повышенные концентрации многих элементов, не извлекаемых из руд. Явление изоморфизма необходимо учитывать при использовании удобрений, так как основная часть минеральных удобрений изготавливается из природных фосфатов и апатитов, в которых в виде изоморфных примесей содержится ряд редких и редкоземельных элементов. Несовершенные технологии приводят к накоплению этих элементов в удобрениях, с которыми они в дальнейшем поступают в почвы, воды, растения, а также в организм животных и человека [5].

Значительные нарушения земной поверхности связаны с горным производством, при этом наибольшие изменения происходят при открытом способе разработке полезных ископаемых. Работа предприятий горно-добывающей и горно-перерабатывающей отраслей производства часто приводят к уничтожению почвенного покрова и растительности, к возникновению техногенных форм рельефа, к деформации участков земной коры (особенно при подземном способе добычи полезных ископаемых) (рис. 2.1). Локальные прогибы земной коры в районах добычи угля зафиксированы в Польше, США, Великобритании, Японии, России, Украине и других странах.



Рисунок 2.1. Основные типы воздействия горного производства на окружающую природную среду [4]

Добывая в огромном количестве и поднимая на поверхность множество минералов, человек существенно изменяет компонентный состав земной коры а также природные закономерности распространения химических элементов. С увеличением объема и темпов добычи полезных ископаемых не только поверхность Земли, но и земная кора все больше становится объектом использования и воздействия.

Список литературы к главе 2

1. Алексеенко, В.А. Экологическая геохимия [Текст] : учебник / В.А. Алексеенко. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
2. Белопухов, С.Л. Химия окружающей среды [Текст] : учебное пособие / С.Л. Белопухов, Н.К. Слюняев, М.В. Тютюнькова; под общ. ред. проф. С.Л. Белопухова. - М.: Изд-во "Проспект", 2016. - 240 с.
3. Бетехтин, А. Г. Минералогия и понятие о минерале [Текст] : курс минералогии / А.Г. Бетехтин. - 3-е изд., исправленное и дополненное. - М.: Кн. дом Университет, 2014. - С. 11-13.
4. Войткевич, Г.В. Основы учения о биосфере [Текст] : учебное пособие для студентов вузов / Г.В. Войткевич, В.А. Вронский. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Феникс», 1996. – 480 с.
5. Мачулина, Н.Ю. Геохимия окружающей среды [Текст] : учебное пособие / Н.Ю. Мачулина. - Ухта: УГТУ, 2015. – 154 с.
6. Чертко, Н.К. Геохимия [Текст] : учебное пособие / Н.К. Чертко. - Минск: Изд-во Брестского гос. ун-та, 2008. – 170 с.
7. Structural geology of the Earth's interior. Proceedings National Academy of Science, 1979. - 76 (9): 4192–4200.



<https://pixabay.com/ru/>

Глава 3. Гидросфера

3.1. Общие сведения о гидросфере Земли

Гидросфера (водная оболочка Земли) - совокупность всех вод Земли, включая воды, находящиеся в жидком, твердом и газообразном состояниях.

Главный источник всей воды на Земле - дегазация вещества мантии Земли. (*Мантия Земли - это оболочка Земли, которая находится между ядром и земной корой*).

Гидросфера включает в себя Мировой океан (океаны и моря), озера, реки, влагу атмосферы, воду, содержащуюся в грунтах и земной коре, воду, заключенную в ледниках.

Мировой океан - непрерывная водная оболочка Земли, окружающая все материки и острова и обладающая общностью солевого состава.

Воды Земли с содержащимися в них твердыми, жидкими и газообразными веществами называют **природными водами**.

Воду, находящуюся на поверхности суши в виде различных водных объектов, называют **водой природной поверхностной**.

Воду, содержащуюся в толще горных пород верхней части земной коры в жидком, твердом и парообразном состояниях, называют **водой природной подземной**. Она образуется в результате конденсации парообразных вод почвы и грунта и инфильтрации поверхностных вод.

К **водным объектам** относят водоемы, водотоки, водохранилища, пруды, болота, ледники и др. В общем случае к водным объектам причисляют также моря и океаны. При этом любую водную поверхность Земли называют **акваторией**.

Общий объем гидросферы Земли по данным разных авторов составляет: около 1,4 - 1,5 млрд км³ [2, 11, 12, 15]. Наибольший объем гидросферы (94 - 96,5%) составляют моря и океаны; 2 - 4% - подземные воды; 1,7 - 2% - ледники; 0,02% занимают поверхностные воды суши - озера, реки, болота (рис. 3.1). Океаны покрывают около 71 % земной поверхности (361 млн км²).

Любой водный объект может быть описан с помощью набора следующих гидрологических характеристик:

1. Форма и размер объекта: длина, ширина, глубина, площадь зеркала (поверхности воды) и т. д.;

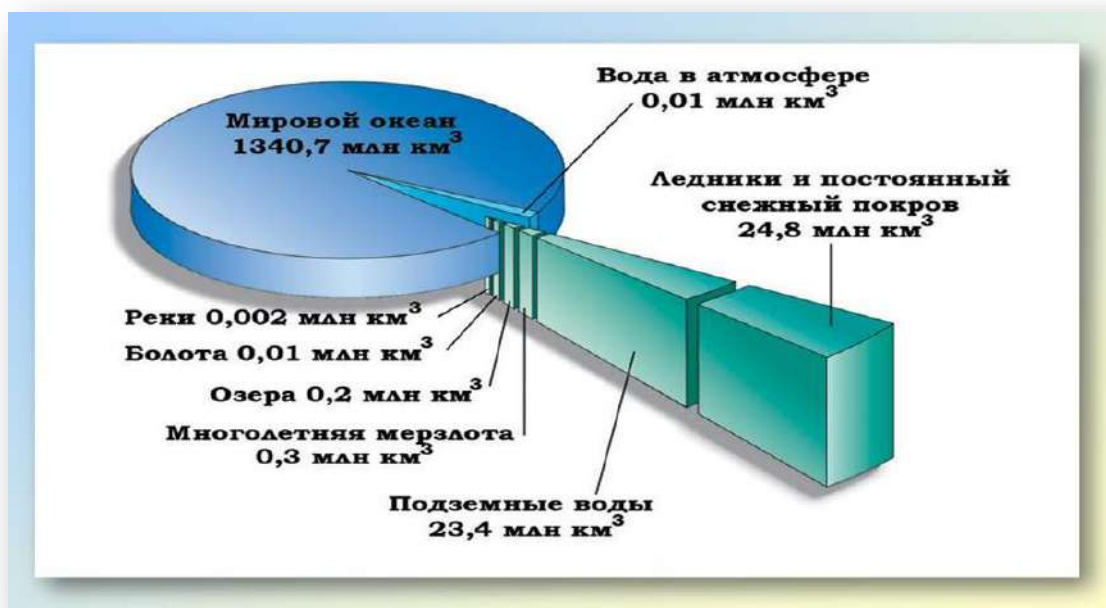


Рисунок 3.1. Мировые запасы воды

2. Водный режим: уровень воды, скорость течения, расход, уклон и т. д.
3. Тепловой режим: температура воды, снега, теплоёмкость и т. д.
4. Ледовый режим: сроки замерзания, ледостава, вскрытия, очищения ото льда, толщина ледяного покрова и т. д.
5. Режим наносов: количество наносов, распределение частиц наносов по фракциям и т. д.

Для описания водных объектов используют также гидрохимические характеристики: минерализация (солесодержание) и солёность; концентрации отдельных ионов, газов и т. д.; гидрофизические характеристики: плотность воды в водном объекте, вязкость и т. д.; гидробиологические характеристики: состав и численность живых организмов, их биомасса и т. д.

Совокупность закономерно повторяющихся во времени гидрологических характеристик объекта формирует его гидрологический режим, а совокупность изменений гидрохимических характеристик – соответственно, гидрохимический режим.

Значение **круговорота воды** на Земле невозможно переоценить, так как он не только объединяет части гидросферы, но и связывает между собой все оболочки Земли: атмосферу, гидросферу, литосферу и биосферу. С движением воды связаны эрозионно-аккумулятивные процессы, перенос растворенных и взвешенных веществ; кроме этого, живые организмы, населяющие биосферу, не могут существовать без воды. Вода во время круговорота может быть в трех состояниях: жидком, твердом, газообразном. Она переносит огромное количество веществ, необходимых для жизни на Земле. Круговорот воды или влагооборот осуществляется в глобальном, региональном и местном масштабе.

Под действием солнечной радиации вода нагревается, испаряется и, поднимаясь вверх, вступает в единый процесс круговорота тепла и влаги на Земле. В течение года во влагообороте участвует 0,036-0,037% всей гидросферы; полное обновление гидросферы происходит примерно за 1800 лет. Ежегодно с поверхности Земли испаряется 524,5 тыс. км³ влаги, более 86% этого объема испаряется с поверхности Мирового океана [2]. Большая часть испарившейся влаги конденсируется над океаном и в виде осадков возвращается обратно, образуя **малый круговорот воды (влагооборот)**. Другая часть испарившейся влаги воздушными течениями переносится на материки, где конденсируется и в виде осадков выпадает на землю. Пролившиеся на землю осадки частично испаряются, а частично

просачиваются в грунт или собираются реками. Речные воды, стекая в Мировой океан, завершают **большой круговорот воды (влагооборот)**.

Необходимо отметить особую роль в круговороте воды биологических процессов (транспирации, фотосинтеза), а также потребления воды животными и человеком.

Существенную роль в круговороте воды в природе в современном мире играет деятельность человека. Развитие промышленности, уничтожение лесов, распашка огромных территорий, осушение и орошение земель, создание гигантских водохранилищ и плотин, расходование воды на различные хозяйственные нужды - все это в значительной степени изменило гидрологические процессы на Земле. И хотя хозяйственная деятельность мало повлияла на общий объем гидросферы, она заметно влияет на отдельные ее части. Сток одних рек уменьшился, других — увеличился, изменилось внутригодовое распределение стока. В результате изъятия воды из вод суши во многих районах мира возросло испарение. Часть воды, которую потребляет человек и которая входит в состав производимой им продукции, надолго выпадает из всеобщего круговорота. Большие объемы воды после использования человеком сбрасывается в водоемы в виде сточных вод. Они загрязнены и приводят в негодность во много раз больший объем чистой воды. Именно угроза загрязнения водных ресурсов представляет сейчас большую опасность, сравнимую с угрозой физической нехватки воды.

Количество воды на Земле не является неизменной величиной. Полагают, что в настоящее время из недр Земли поступает около $0,5 - 1 \text{ км}^3$ воды в год; с метеоритами и космической пылью попадает в виде льда около $0,5 \text{ км}^3$ в год и примерно столько же рассеивается в космическое пространство. Кроме того, происходит периодическое перераспределение воды в пределах гидросферы.

Оценить объем переносимой воды, исследовать соотношение между количеством испаряемой с поверхности Мирового океана влаги с ее количеством, возвращающимся обратно в Мировой океан, позволяет **водный баланс Земли**.

Водный баланс основан на том, что соотношение между количеством воды, поступившей в Мировой океан, море, озеро, реку или любой другой водный объект, и убывшей из него, соответствует увеличению или уменьшению количества воды внутри этого водного объекта. В Мировой океан вода поступает в виде атмосферных осадков и материкового стока - это **приходная часть водного баланса**. Расходуется влага на испарение, что составляет **расходную часть водного баланса**. Для суши состав приходной и расходной частей водного баланса иной: в приходной части остаются лишь осадки, а сток, уносящий воду с суши, переходит в расходную часть, присоединяясь к испарению.

Для любого водного объекта может быть написано уравнение водного баланса, в общем случае имеющее вид:

$$x + y_1 + w_1 - y_2 - w_2 - z = \pm \Delta u,$$

где x – поступление воды с атмосферными осадками, y_1 и y_2 – соответственно приток и отток воды с поверхностными водами, w_1 и w_2 – соответственно приток и отток воды с подземными водами, z – убыль воды вследствие испарения, $\pm \Delta u$ – изменение количества воды в пределах водного объекта, которое может быть как положительным, так и отрицательным. Баланс выражается в единицах массы, объема или высоты слоя воды [4].

3.2. Химический состав и свойства природных вод

Формирование химического состава природных вод

Природные воды представляют собой сложные растворы различных веществ. Под химическим составом природных вод подразумевают весь набор растворенных газов, минеральных солей и органических соединений.

Средний состав природных вод близок к составу океанической воды. В океанической воде обнаруживаются почти все химические элементы, но 99,78 % массы приходится всего на 8 элементов (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Средний элементный состав воды гидросферы [6]

Элемент	О	Н	Cl	Na	Mg	S	Ca	К
% (мас.)	85,7	10,8	1,93	1,03	0,18	0,09	0,04	0,39

Гидросфера постоянно взаимодействует с атмосферой, литосферой и биосферой. По характеру своего воздействия факторы, обуславливающие формирование химического состава природных вод, делятся на следующие группы:

- физико-географические (рельеф, климат, выветривание, почвенный покров);
- геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия);
- физико-химические (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, смешение вод и катионный обмен);
- биологические (деятельность живых организмов);
- антропогенные (деятельность человека).

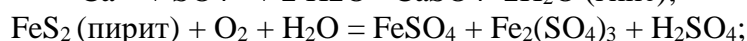
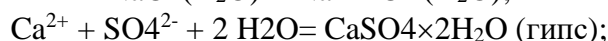
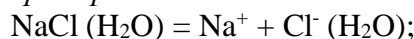
Вследствие полярности молекул вода обладает практически неограниченной способностью расщеплять вещества на ионы и растворять их. В связи с этим в естественных условиях не существует химически чистой воды. Даже при выпаривании одного литра дождевой воды может быть получено до 30 мг сухого остатка. Вода на Земле находится в состоянии непрерывного круговорота, на различных этапах которого претерпевает изменения и испытывает следующие воздействия, формирующие её состав [4]:

■ *Взаимодействие с атмосферой.* При контакте с атмосферой (например, при прохождении атмосферных осадков через толщу воздуха) вода поглощает находящиеся в ней газы и взвешенные частицы (пыль);

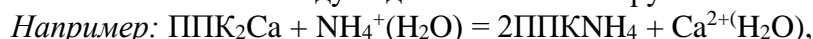
■ *Взаимодействие с поверхностью суши.* Вода, выпавшая на поверхность суши, частично проникает в почвы и грунты, частично движется вдоль поверхности. В последнем случае она формирует плоскостной безрусловый сток и временные потоки, которые устремляются в постоянные водотоки и водоёмы. При движении поверхностные потоки воды, разрушая грунты и горные породы, переносят твёрдые частицы. В результате вода загрязняется взвешенными частицами и органическими веществами как природного, так и антропогенного происхождения;

■ *Прохождение воды через почвы, грунты и горные породы (инфильтрация).* При контакте воды с почвами, грунтами и горными породами происходит целый ряд процессов:

- Механическое удерживание взвешенных и коллоидных частиц;
- Физическая адсорбция, то есть переход растворённых веществ в виде молекул, прежде всего органических, из воды в почвы и грунты;
- Физическая десорбция, то есть переход веществ из почв и грунтов в воду;
- Химическое взаимодействие почв и грунтов с водой и её примесями, включающее процессы растворения, образования малорастворимых соединений, гидролиз, окислительно-восстановительные реакции. *Например:*



Обмен ионов между водой и почвами и грунтами:



где ППК – почвенный поглощающий комплекс;

■ *Образование льда.* При замерзании воды твёрдая фаза (лед) обедняется примесями, а оставшаяся жидкая фаза ими обогащается. При таянии льда получается вода более чистая, чем исходная;

■ *Испарение.* При испарении воды в газовую фазу переходят преимущественно H_2O и легколетучие органические примеси; в оставшейся воде увеличивается содержание солей и

взвешенных частиц. Как следствие, в зонах с засушливым климатом и высокой испаряемостью солёность природных вод в среднем выше, чем в зонах с меньшей испаряемостью и большей влажностью;

▪ **Биохимические процессы.** В воде протекают различные биохимические процессы: фотосинтез, аэробное и анаэробное окисление органических веществ, нитрификация, сульфатредукция и другие.

Растворенные вещества могут находиться в воде в виде молекул (газы), ионов (различные соли), органических низко- и высокомолекулярных соединений (органические вещества), в коллоидном состоянии. 99,3% солевой массы океана находится в виде ионов.

Помимо растворенных, в природных водах присутствуют взвешенные вещества, которые представляют собой нерастворимые в воде частицы, формирующие гетерогенную систему типа «суспензия». К числу взвешенных веществ природного происхождения относятся песок, глинистые частицы, ил. По химической природе взвешенные вещества бывают неорганические (песок, глинистые минералы) и органические (живые и мёртвые гидробионты и др.). Неорганические взвешенные вещества попадают в воду главным образом в результате процессов эрозии и выветривания. Органические взвешенные вещества – это в основном гидробионты, прежде всего планктон, и продукты их отмирания. Присутствие взвешенных веществ в воде влияет на такие её характеристики, как прозрачность и мутность. Концентрация взвешенных веществ в природных водах может колебаться в широких пределах: от 50 мг/л до 1 г/л.

Характеристика основных компонентов химического состава природных вод

Компоненты химического состава природных вод условно разделяют на следующие группы [2, 12, 18]:

- **Главные ионы.** Эта группа веществ, главным образом, определяет величину минерализации;
- **Растворенные газы** (кислород, азот, двуокись углерода, сероводород и др.);
- **Биогенные вещества** - соединения азота, фосфора, кремния, железа;
- **Микроэлементы** (группа рассеяния);
- **Растворенные органические вещества;**
- **Токсичные загрязняющие вещества.**

Содержание основных компонентов и примесей в природных водах выражают в различных единицах измерения: промилле ‰ (тысячная доля), г/л, мг/л, мкг/л, моль/л, мг·экв/л, мг/дм³ и др.

Главные ионы

К числу главных (содержащиеся в наибольшем количестве) ионов в природных водах относятся: **анионы** (ионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}) и **катионы** (ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), которые образуют основную часть их минерального состава. Главные ионы называют макрокомпонентами. Концентрация главных ионов может изменяться от нескольких г/л в пресных водах до сотен г/л в рассолах.

Основными природными источниками поступления иона **хлора** в природные воды являются: хлорсодержащие минералы (галит NaCl , сильвин KCl и др.) в горных породах и почвах; атмосферные осадки; вулканические выбросы.

Ионы хлора обладают высокой миграционной способностью. Они не образуют труднорастворимых соединений, не адсорбируются коллоидными системами, не накапливаются биогенным путем. Растворимость хлоридов натрия, калия, кальция и магния очень высокая. В водах с повышенной минерализацией ионы хлора по количественному содержанию занимают первое или второе место, а в высокоминерализованных водах и рассолах ионы хлора преобладают.

Природными источниками **сульфат-ионов** являются различные осадочные породы, в состав которых входит гипс и ангидрит. В качестве источника сульфатов могут выступать солончаки, содержащие мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Важное значение при обогащении вод сульфат-ионами имеют широко распространенные в земной коре процессы окисления сульфидов.

Сульфатные ионы обладают хорошей миграционной способностью, но уступают в этом отношении хлоридным. Содержание в природных водах ионов SO_4^{2-} ограничивается наличием в воде ионов кальция, которые образуют с сульфат-ионами сравнительно малорастворимый сульфат кальция CaSO_4 .

В анаэробной среде сульфаты восстанавливаются под действием сульфатредуцирующих бактерий до сероводорода. При этом воды обогащаются H_2S и CO_2 , а содержание SO_4^{2-} в них понижается, и появляется сода. Таким образом, при увеличении минерализации природных вод накопление в них сульфат-ионов замедляется.

Значительные количества сульфатных ионов характерны для умеренно минерализованных водах рек и озер. Поверхностные и подземные воды неглубоких горизонтов практически всегда содержат сульфаты, а на больших глубинах при отсутствии кислорода часто залегают бессульфатные воды.

Природными источниками **гидрокарбонат- и карбонат-ионов** в природных водах являются карбонатные породы - известняки, доломиты, мергели и др., карбонатный цемент осадочных пород.

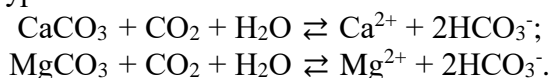
Эти ионы образуют следующую систему динамического химического равновесия:



Распределение ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} , а также CO_2 в растворе обусловлено значением pH. Концентрация гидрокарбонатных ионов при $\text{pH} < 5$ практически равна нулю; в кислых растворах в больших количествах присутствует диоксид углерода (CO_2). Гидрокарбонат-ионы преобладают в нейтральных и щелочных водах в интервале pH от 6 до 10. Карбонатные ионы появляются в водах при значениях $\text{pH} > 8$, а в сильно щелочных водах при $\text{pH} > 10$ становятся преобладающими.

Гидрокарбонатные ионы присутствуют практически во всех водах, кроме кислых. Так как незагрязненные природные воды имеют значения pH в пределах 6,5-7,0, то гидрокарбонат-ион является основной формой угольной кислоты в растворе. Ионы HCO_3^- доминируют над другими анионами, в частности над ионами Cl^- и SO_4^{2-} , в водах низкой и умеренной минерализации. Накопление в водах гидрокарбонат-ионов ограничено присутствием кальция, образующего с HCO_3^- слабо растворимую соль. В связи с этим в водах, содержащих значительные количества кальция, содержание гидрокарбонатных ионов невелико.

В подземных водах высокое содержание диоксида углерода приводит к повышению содержания ионов HCO_3^- . Источником CO_2 в природных водах является воздух, биохимические и магматические процессы. Растворение карбонатов кальция и магния можно описывается следующими уравнениями:



Данные реакции могут идти слева направо только в присутствии диоксида углерода. Таким образом, чем больше CO_2 в воде, тем интенсивнее растворяются карбонаты и тем выше становится содержание HCO_3^- .

Карбонат-ионы из-за низкой растворимости карбонатов кальция и магния присутствуют в природных водах в небольших количествах, и их содержание редко превышает несколько миллиграммов на литр, за исключением содовых щелочных вод, в которых содержание карбонатных и гидрокарбонатных ионов может достигать нескольких граммов и даже несколько десятков граммов на литр. В содовых щелочных водах преобладающим катионом является натрий, а содержание ионов кальция и магния очень низко.

Ионы натрия и калия обладают большим сходством по химическим свойствам и содержанию в земной коре. Они оба образуют легко растворимые соединения с главными

анионами (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}). Но при этом миграционная способность ионов натрия и калия существенно различается. Ионы натрия по распространенности в природных водах среди катионов занимают первое место. Соли натрия обладают высокой растворимостью, поэтому миграционная способность Na^+ очень высока. Он может выводиться из раствора только вступая в реакции обмена с поглощающим комплексом пород. По мере повышения степени минерализации природных вод содержание ионов натрия растет. В природных водах с высокой минерализацией (несколько граммов на литр) во многих случаях Na^+ становится преобладающим катионом. Так, в морской воде ионы натрия составляют около 84% массы всех катионов [18].

В отличие от ионов натрия, ионы калия содержатся в природных водах в незначительных количествах, за исключением атмосферных осадков. Содержание K^+ составляет только от 4 до 10% от содержания Na^+ . Слабая миграционная способность ионов калия обусловлена его высокой биологической потребностью для живых организмов.

Ионы кальция и магния по химическим свойствам и содержанию в земной коре достаточно близки. Однако биологическая активность кальция значительно выше, чем магния. Источниками Ca^{2+} в природных водах являются: известняки, доломиты, известковистый цемент горных пород, гипс, кальцийсодержащие силикаты. Кроме этого после отмирания живых организмов кальций поступает в почву, что приводит к тому, что почвенные растворы содержат большие количества ионов кальция. Природные воды, фильтруясь через почвы, в свою очередь обогащаются ионами кальция.

Ионы кальция являются доминирующими в катионном составе слабоминерализованных вод. С ростом минерализации относительное содержание ионов кальция быстро снижается, что обусловлено образованием слабо растворимых соединений кальция - CaSO_4 и CaCO_3 .

Ионы магния присутствуют практически во всех природных водах, но очень редко в них доминируют.

Растворенные газы

Наиболее распространенными газами в поверхностных природных водах являются кислород и диоксид углерода, в подземных водах - сероводород и метан. При этом во всех водах присутствует азот. Все эти газы участвуют в гидрохимических и гидробиологических процессах, протекающих в природных водах. Газы поступают в природные воды тремя путями:

- растворяются из атмосферы;
- в результате химических, биологических и биохимических процессов, протекающих в воде и донных осадках;
- приносятся стоком.

Из атмосферы растворяются кислород, диоксид углерода, азот и др., поэтому их содержание в воде в значительной степени зависит от состава атмосферы и от способности самих газов растворяться в природных водах.

Растворимость газа - это количество данного газа, которое может раствориться в 1 л воды при данной температуре, минерализации и влажности воздуха, приведенной к нормальным условиям (к температуре 0°C и атмосферному давлению 760 мм рт.ст.). Растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению и увеличивается с понижением температуры и минерализации. Таким образом, холодные воды более насыщены газами, чем теплые, а в пресных водах (при прочих равных условиях) содержится газов больше, чем в соленых.

По величине растворимости в природных водах газы можно разделить на две группы:

- *хорошо растворимые* - углекислый газ (CO_2) и сероводород (H_2S), так как молекулы этих газов при растворении взаимодействуют с водой, образуя различные химические соединения;
- *плохо растворимые* - кислород (O_2), азот (N_2), аргон (Ar) и др.

В результате биохимических процессов в воду поступают диоксид углерода, сероводород, азот, водород, метан и др.

Биологические процессы в основном определяют содержание в воде кислорода и диоксида углерода.

Химические, прежде всего окислительные, процессы оказывают большое воздействие на содержание в водах кислорода.

Содержание **кислорода** в природных водах колеблется в среднем от 0 до 14 мг/л. Наиболее богаты кислородом поверхностные воды. Его содержание в отдельных слоях поверхностных вод может достигать 20-30, а иногда и 40-50 мг/л, что является результатом активно происходящих в них процессов фотосинтеза. Кислород, являясь мощным окислителем, играет огромную роль в формировании и поддержании химического состава природных вод. Присутствие растворенного кислорода в водах определяет возможность существования в них самой жизни.

Основным источником **диоксида углерода** в природных водах (помимо поступления из атмосферы) служат процессы окисления органических веществ и дыхание водных организмов. Диапазон содержания CO_2 в природных водах весьма широк - от долей миллиграмма до 3-4 тыс. мг/л. Минимальные значения концентрации характерны для поверхностных вод (особенно минерализованных), максимальные - для подземных. Так же, как и кислород, диоксид углерода имеет огромное значение для существования жизни. При этом CO_2 активно участвует в гидрохимических процессах, проходящих в природных водах. Увеличивая растворяющую способность природной воды, диоксид углерода служит источником образования в ней гидрокарбонатных и карбонатных ионов.

Источником появления **метана** в природных водах служат биохимические процессы. В поверхностных водах метана практически нет. Максимальные значения его содержания (десятки миллиграммов на 1 л) отмечаются в болотах, а также в глубоких водоносных горизонтах подземных вод, особенно в районах нефтяных и газовых месторождений.

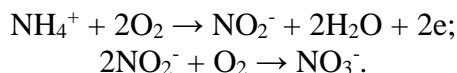
Источник **сероводорода** в природных водах - разложение серосодержащих белковых веществ. Поэтому наибольшие количества сероводорода характерны для придонных слоев водоемов. Так, в нижних слоях глубоких озер и морей часто образуется сероводородная зона. Примером могут служить впадины Балтийского моря. Сероводород всегда присутствует в водах Черного моря, на больших глубинах (1500-2000 м) количество сероводорода может достигать значений 7-7,5 мл/л.

Растворенный **азот** присутствует практически во всех природных водах. Его содержание в водах составляет 10-16 мг/л.

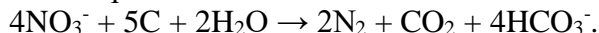
Биогенные вещества

Биогенные вещества в природных водах - это группа содержащихся в воде минеральных соединений: соединений азота, фосфора, кремния и железа. Наличие в воде биогенных элементов является важнейшим условием, определяющим нормальное существование и развитие водных растений. Источники поступления биогенных веществ в природные воды: разложение органических веществ, поверхностный сток, выветривание пород, атмосферные осадки. Основным регулятором количества биогенных веществ в природных водах являются процессы разложения органического вещества и фотосинтез.

Азот и фосфор входят в состав всех тканей живых организмов, что обуславливает их ведущую роль в развитии жизни в водоемах. В свою очередь содержание этих элементов полностью зависит от интенсивности биохимических и биологических процессов в природных водах. **Азот** присутствует в водах в виде органических и неорганических соединений. В органических соединениях он входит в состав аминокислот и белков тканей организмов и продуктов их распада. Конечным продуктом превращения сложных органических азотсодержащих веществ в неорганические является аммиак. Однако в присутствии кислорода под действием бактерий в процессе нитрификации аммиак окисляется в нитриты и нитраты:



При недостатке кислорода протекает противоположный процесс - денитрификация, приводящий к уменьшению содержания связанного азота в воде:



Таким образом, к числу неорганических ионов азота в природных водах относятся ионы NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^- .

Фосфор, также как и азот, присутствует в природных водах в виде органических и неорганических соединений. Кроме того, он может находиться в виде взвесей различного происхождения. Формы неорганического фосфора обусловлены значениями pH. При значениях $\text{pH} \geq 7$ преобладает форма HPO_4^{2-} (около 90%) с примесью H_2PO_4^- (около 10%). При $\text{pH} < 7$ в водах преобладающей формой является H_2PO_4^- .

Кремний постоянно присутствует в природных водах, однако его содержание в поверхностных водах невелико. В речных водах количество кремния изменяется в пределах 1-20, в морских 0,5-3 мгSi /л. Большое количество кремния вносится в водоемы материковым стоком и ветром.

В растворенном состоянии кремний присутствует в водах в виде кремниевой (H_4SiO_4) и метакремниевой (H_2SiO_3) кислот, в виде коллоидов и некоторого количества дисперсного кристаллического SiO_2 в составе кварца, силикатов и алюмосиликатов.

Высокое содержание растворенных соединений кремния отмечено в углекислотных источниках (50-90 мг/л), а также в водах термальных источников с вулканической деятельностью (120-300 мг/л).

Железо присутствует во всех природных водах в количестве от сотых долей мг/л в верхних слоях поверхностных вод до нескольких мг/л в болотах и грунтовых водах. В группе биогенных элементов железо занимает особое положение, так как входит в состав гемоглобина крови.

В природных водах железо присутствует в форме трехвалентного окисного железа (Fe^{3+}) и двухвалентного закисного железа (Fe^{2+}), легко окисляющегося в окисное. При $\text{pH} = 8$ в воде присутствует преимущественно $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При уменьшении pH изменяется соотношение между разными формами гидроксида железа, повышается доля других форм, в частности свободных ионов железа, по сравнению с недиссоциированной $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Увеличивается растворимость железа. При низких значениях pH встречается в основном двухвалентное железо.

Микроэлементы

В гидрохимии к микроэлементам (микрокомпонентам) относят элементы, среднее содержание которых в водах не превышает 10 мг/л. К их числу относят бром, йод, фтор, барий, молибден, кобальт, стронций, медь, цинк, свинец, никель и др. Формы нахождения микроэлементов в воде многообразны: растворы, коллоиды, взвеси.

Растворенные органические вещества

Все органические вещества, присутствующие в природных водах, представляют собой продукты распада растительных и животных остатков и обмена веществ. Химический состав органических веществ зависит от их происхождения. Основными источниками обогащения природных вод органическим веществом являются:

- продукты жизнедеятельности и останки гидробионтов;
- гумусовые соединения и другие промежуточные продукты распада из иловых отложений на дне водоемов;
- поверхностный сток;
- внутриводный сток.

3.3. Классификация природных вод по химическому составу

Существует несколько подходов к классификации природных вод. Одним из наиболее распространенных способов основан на определении общего количества растворенных минеральных веществ - минерализации (солёности).

Для определения минерализации пробу воды предварительно профильтровывают, затем выпаривают и высушивают до постоянной массы при температуре 105⁰С. Полученная масса сухого остатка и представляет собой величину минерализации.

По величине минерализации выделяют воды (‰) [1]:

- пресные - менее 1;
- солоноватые - 1 - 25;
- солёные - 25 - 50;
- рассолы - более 50.

В классификации П.Р. Таубе и А.Г. Барановой [17] в зависимости от минерализации выделено восемь видов или классов природных вод (табл. 3.2).

Таблица 3.2.

Классификация природных вод по значению минерализации

Минерализация, г/л	Наименование вод
Менее 0,2	Ультрапресные
0,2-1	Пресные
0,5-1	С относительно повышенной минерализацией
1-3	Солоноватые
3-10	Солёные
10-35	С повышенной солёностью
35-50	Переходные к рассолам
50-400	Рассолы

Согласно классификации, предложенной О.А. Алекиным [1], воды можно разделить на три класса в зависимости от типа преобладающего аниона: гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные (к последним относятся воды Мирового океана). Каждый класс делится на группы в зависимости от преобладающего катиона: кальциевые, магниевые и натриевые.

Наиболее подробной классификацией природных вод является геохимическая классификация вод природных ландшафтов А.И. Перельмана [14]. В этой классификации классы вод выделяются в соответствии с сочетанием окислительно-восстановительных и кислотно-основных условий. По окислительно-восстановительным условиям в ландшафтах выделяются воды с окислительной и восстановительной обстановкой. Окислительная обстановка имеет место в водах, содержащих растворенный кислород. Такие воды называются кислородными, они обладают высокой окислительной способностью и содержат химические соединения преимущественно в окисленной форме. Воды с восстановительной обстановкой не содержат растворенного кислорода. В таких водах неорганические вещества находятся в восстановленной форме. Окисление органических веществ происходит в результате жизнедеятельности анаэробных бактерий за счет кислорода неорганических соединений, в результате этих реакций происходит образование сероводорода, аммиака, метана. В зависимости от наличия сероводорода воды с восстановительной обстановкой разделяются на сероводородные (содержащие H₂S, HS⁻ и местами S²⁻) и глеевые (не содержащие сероводорода, гидросульфид- и сульфид-ионов). Для сероводородных вод характерно образование малорастворимых сульфидов железа и ряда других металлов.

По щелочно-кислотным условиям в классификации А.И. Перельмана выделяются воды «сильнокислые» (рН < 3 – 4); «кислые и слабокислые» (рН от 3 – 4 до 6,5); «нейтральные и слабощелочные» (рН от 6,5 до 8,5) и «сильнощелочные» (рН > 8,5). Сильнокислые воды, содержащие серную кислоту, образуются в результате окисления пирита FeS₂ и других дисульфидов, в вулканических районах встречаются и солянокислые воды. Сильнокислые

воды получили довольно большое распространение в техногенных ландшафтах. Кислотность слабокислых вод чаще всего обусловлена разложением органических веществ, приводящим к поступлению в воду углекислого газа, фульвокислот и других органических кислот. Такие воды исключительно широко распространены в гумидных ландшафтах (областях с избыточным увлажнением). Нейтральными и слабощелочными обычно являются воды аридных ландшафтов (областей с малым количеством осадков), воды, находящиеся в контакте с известняками и изверженными породами. Углекислый газ, образующийся в этих водах при разложении органических веществ, полностью нейтрализуется кальцитом (CaCO_3) и другими минералами кальция, а также минералами магния, натрия и калия, которыми богаты почвы и породы. К нейтральным и слабощелочным относятся также воды морей и океанов. Сильнощелочные воды обычно обязаны своей реакцией присутствию гидрокарбоната натрия, реже – карбоната натрия.

В каждом из трех классов вод, выделенным по окислительно-восстановительным условиям, щелочно-кислотные условия могут быть различны. Поэтому с учетом этих двух оснований классификации выделяются всего 12 классов вод (табл. 3.3). При этом в одном и том же ландшафте разные воды могут относиться к различным классам: грунтовые воды – к одному, почвенные – к другому, речные – к третьему и т.д.

Таблица 3.3

Геохимические классы природных вод (по А.И. Перельману)

Класс воды по щелочно-кислотным условиям	Класс воды по окислительно-восстановительным условиям		
	Кислородные воды	Глеевые воды	Сероводородные воды
Сильнокислые воды	1	5	9
Кислые и слабокислые воды	2	6	10
Нейтральные и слабощелочные	3	7	11
Сильнощелочные (содовые)	4	8	12

Внутри геохимических классов классификация вод продолжается далее по ряду признаков:

- По величине общей минерализации выделяются семейства вод от ультрапресных до рассолов;
- По содержанию растворимых органических веществ (РОВ) выделяются, в свою очередь, четыре рода вод: воды, богатые РОВ гумусового ряда (распространены в гумидных ландшафтах); воды, богатые РОВ нефтяного ряда (в ландшафтах достаточно редки), и воды, бедные РОВ (воды аридных ландшафтов, некоторых горных рек и высокогорных озер); воды, промежуточные по содержанию РОВ;
- По ионному составу выделяются три вида вод: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные, которые, в свою очередь, разделяются на типы (по преобладающему катиону) и группы (в соответствии с ионными соотношениями в эквивалентах). Ионный состав определяет, в частности, практическое использование вод – пригодность для водоснабжения, орошения, лечения болезней и т.д. [6].

3.4. Показатели качества воды

Показатели качества воды можно разделить на три основные группы: физические, химические и бактериологические.

К физическим показателям относят запах, вкус и привкус, цветность и прозрачность воды.

К основным химическим показателям качества природной воды относят кислотность, щелочность, жесткость, окисляемость и окислительно-восстановительный (редокс-) потенциал.

Кислотность воды

Степень кислотности воды определяется концентрацией ионов водорода. Отрицательный логарифм концентрации водородных ионов принято обозначать pH. Для химически чистой воды при температуре 22⁰C pH = 7 - нейтральная реакция, pH < 7 - кислая, при pH > 7 - щелочная. По степени кислотности воды делят на 7 групп (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Классификация природных вод по степени кислотности [13]

Тип вод	Значение pH
Сильнокислые	< 3
Кислые	3 - 5
Слабокислые	5 - 6,5
Нейтральные	6,5 - 7,5
Слабощелочные	7,5 - 8,5
Щелочные	8,5 - 9,5
Сильнощелочные	> 9,5

Для различных типов природных вод характерны определённые интервалы значений pH. Для болотных вод характерно значение pH 4,5 – 6, что в значительной мере обусловлено присутствием органических кислот.

Подземные воды весьма разнообразны по составу и концентрации примесей; величина pH в них колеблется в широких пределах - от 5,5 до 7,3. Воды рек и пресноводных озёр имеют водородный показатель, близкий к нейтральному - pH = 6,5 – 8,5. Несколько большие значения pH характерны для морских вод - 7,7 – 8,5, а для вод солёных озёр значения pH доходят до 8,5 – 9.

Щелочность воды

Щелочность природных вод - это способность нейтрализовать ионы водорода. Основными компонентами, ответственными за процессы связывания ионов водорода, в большинстве природных вод являются ионы HCO₃⁻, CO₃²⁻ и OH⁻. Другие ионы, источниками которых служат органические кислоты, фосфаты, бораты и др., вносят лишь незначительный вклад в процессы нейтрализации ионов водорода и начинают играть определённую роль только после связывания гидрокарбонат-ионов.

Различают щелочность карбонатную и общую. **Карбонатная щелочность** - часть общей щелочности, создаваемая карбонатными и гидрокарбонатными ионами. **Общая щелочность** - сумма анионов всех слабых кислот: угольной, борной, фосфорной и др.

В незагрязнённых пресных водах угольная кислота существенно преобладает, поэтому общую щелочность обычно принимают равной карбонатной щелочности. Выражается в мг-экв/л или в ммоль/л.

Щелочность прямо пропорциональна содержанию диоксида углерода и обратно пропорциональна величине pH. В океане щелочность составляет 2,0 - 2,5 мг-экв/л; в водоемах суши изменяется в значительно более широких пределах. Несколько повышена щелочность во внутриконтинентальных морях, где существенно влияние материкового стока, в котором преобладают карбонатные и гидрокарбонатные ионы.

Жесткость воды

Жесткость воды обусловлена присутствием в ней растворённых солей кальция и магния. Под общей жёсткостью понимают суммарную концентрацию Ca²⁺ и Mg²⁺, выражённую в мг-экв/л (или градусах жесткости). Различают **временную жёсткость**, образованную гидрокарбонатами (и карбонатами при pH > 8,3), и **постоянную жёсткость**, обусловленную присутствием в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Это доля общей жесткости, остающаяся после длительного (не менее 1 часа) кипячения воды. Классификации природных вод по величине жесткости представлена в табл. 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5

**Классификация природных вод по величине жесткости
(по О.А. Алекину [1])**

Жесткость, мг-экв/л	Группа воды
< 1,5	Очень мягкая
1,5 - 3	Мягкая
3 - 6	Умеренно жесткая
6 - 9	Жесткая
> 9	Очень жесткая

Таблица 3.6

**Классификация природных вод по величине жесткости
(по А.А. Зенину, Н.В. Белоусовой [8])**

Жесткость, мг-экв/л	Группа воды
< 4	Мягкая
4 - 8	Средней жесткости
8 - 12	Жесткая
> 12	Очень жесткая

Наименьшая жесткость характерна для дождевых вод. Жесткость грунтовых вод, рек, озер, прудов, расположенных на грунтах с легко выщелачиваемыми солями кальция и магния, может превышать 6-7 мг-экв/л. Жесткость морских вод измеряется десятками мг-экв/л.

Окисляемость воды

Окисляемость характеризует общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями. Окисляемость выражают в миллиграммах кислорода, эквивалентного расходу окислителя на 1 литр пробы.

Образующиеся в водоеме и поступающие в него извне органические вещества весьма разнообразны по своей природе и химическим свойствам, в том числе по устойчивости к действию разных окислителей. Соотношение содержащихся в воде легко- и трудноокисляемых веществ в значительной мере влияет на окисляемость воды в условиях того или иного метода ее определения. Перманганатный метод, основанный на окислении веществ, присутствующих в воде, раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении, применим для определения окисляемости питьевых, поверхностных и малозагрязненных сточных вод.

Для определения окисляемости сильнозагрязненных вод, содержащих трудноокисляемые вещества, рекомендуется использовать бихроматный метод. Определенную этим методом окисляемость называют **химическим потреблением кислорода (ХПК)**.

Показатель **биохимического потребления кислорода (БПК)** определяют как количество кислорода, необходимое для окисления органических соединений микроорганизмами в аэробных условиях. В лабораторных условиях наряду с БПК_{полн.} определяется БПК₅ - биохимическая потребность в кислороде за 5 суток.

ХПК и БПК – одни из важных показателей уровня загрязнённости природных и сточных вод органическими соединениями. Величины окисляемости природных вод изменяются в пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов в литре в зависимости от общей биологической продуктивности водоемов, степени загрязненности органическими веществами и соединениями биогенных элементов, а также от влияния органических веществ естественного происхождения, поступающих из болот, торфяников и т.п. Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость по сравнению с подземными (десятые и сотые доли миллиграмма на 1 дм³), исключение представляют воды нефтяных месторождений и грунтовые воды, питающиеся за счет болот. Горные реки и озера

характеризуются окисляемостью 2-3 мг О/дм³, реки равнинные — 5-12 мг О/дм³, реки с болотным питанием — десятки миллиграммов на 1 дм³ [13].

Окисляемость незагрязненных поверхностных вод проявляет довольно отчетливую физико-географическую зональность (табл. 3.7) [16].

Таблица 3.7

Окисляемость природных вод различных природно-климатических зон

Окисляемость	мгО/л	Зона
Очень малая	0 - 2	Высокогорье
Малая	2 - 5	Горные районы
Средняя	5 - 10	Зоны широколиственных лесов, степи, полупустыни и пустыни, а также тундра
Повышенная	15 - 20	Северная и южная тайга

Окисляемость подвержена закономерным сезонным колебаниям, которые зависят в основном от изменения температуры и от исходной концентрации растворенного кислорода. Влияние температуры сказывается через ее воздействие на скорость процесса потребления, которая увеличивается в 2-3 раза при повышении температуры на 10°C. Влияние начальной концентрации кислорода на процесс биохимического потребления кислорода связано с тем, что значительная часть микроорганизмов имеет свой кислородный оптимум для развития в целом и для физиологической и биохимической активности. Суточные колебания величин БПК₅ также зависят от исходной концентрации растворенного кислорода, которая может в течение суток изменяться на 2,5 мг/дм³ в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления. Весьма значительны изменения величин БПК₅ в зависимости от степени загрязненности водоемов (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Величины БПК₅ в водоемах с различной степенью загрязненности [10]

Степень загрязнения (классы водоемов)	БПК ₅
Очень чистые	0,5 – 1,0
Чистые	1,1 – 1,9
Умеренно загрязненные	2,0 – 2,9
Загрязненные	3,0 – 3,9
Грязные	4,0 – 10,0
Очень грязные	> 10,0

Окислительно-восстановительный (редокс-) потенциал

К основным процессам, обеспечивающим жизнедеятельность любого организма, относятся окислительно-восстановительные реакции, то есть реакции, связанные с передачей или присоединением электронов. Во время окислительных или восстановительных реакций изменяется электрический потенциал окисляемого или восстанавливаемого вещества: одно вещество, отдавая свои электроны и заряжаясь положительно, окисляется, другое, приобретая электроны и заряжаясь отрицательно, - восстанавливается. Разность электрических потенциалов между, ними и есть окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) или РЕДОКС-потенциал от англ. redox - REDuction/OXidation.

Окислительно-восстановительный потенциал воды - это показатель ее окислительных (кислотных) либо восстановительных (щелочных) качеств. Он характеризует степень активности электронов в окислительно-восстановительных реакциях, то есть реакциях, связанных с присоединением или передачей электронов. При положительном ОВП - вода захватывает и присоединяет электроны тех веществ, с которыми вступает в реакцию (окисляет), а при отрицательном - отдает электроны (восстанавливает).

Наибольшей окислительной способностью обладает кислород, а восстановительной - водород, но это далеко не единственные окислители и восстановители. Окислительно-восстановительный потенциал зависит от температуры и взаимосвязан с pH .

ОВП обозначается как Eh и выражается в милливольтках (мВ).

Значение ОВП может иметь как положительное, так и отрицательное значение. В природной воде ОВП колеблется от - 400 мВ до + 700 мВ. Когда значение ОВП положительно, то свойства воды окислительные. Такие показатели наиболее часто встречаются в поверхностных водах. Установлено, что наряду с кислородом непременным компонентом-окислителем таких вод является пероксид водорода H_2O_2 .

Когда значение ОВП отрицательно, то свойства воды - восстановительные. Это типично для подземных горных источников. Замена окислительного редокс-потенциала в поверхностных водах на восстановительный приводит к активному развитию сине-зеленых водорослей и гибели рыбной молоди. При этом снижается способность водоема к самоочищению, происходит накопление токсичных веществ и создаются благоприятные условия для размножения патогенной микрофлоры. Изменению характера среды в водоеме от окислительного к восстановительному способствует поступление сточных вод, загрязненных органическими и неорганическими соединениями-восстановителями (спиртами, фенолами, альдегидами, ионами HS^- , S^{2-} , NH_4^+ и др.) [18].

3.5. Химия континентальных и океанических вод

В глобальном круговороте воды выделяют два звена: океаническое и материковое. Они действуют по принципу круговорота и связаны между собой переносом водяного пара, поверхностным и подземным стоком с суши в океан. К континентальным водам относят:

- речные воды;
- озерные воды;
- воды искусственных водоемов;
- воды болот;
- подземные воды;
- воды ледников.

Континентальные воды формируются за счет перехвата части океанического круговорота. Далеко не вся вода, принесенная с океана на сушу, выпадает в виде осадков - от 20 до 75% ее проходит над материками транзитом и снова уносится в океаны [15]. Чем крупнее материк и выше на нем горы, тем больше он перехватывает океанической влаги. Поэтому максимальный перехват наблюдается в Евразии, а минимальный - в Австралии.

Реки представляет собой водотоки достаточно крупных размеров, питающиеся атмосферными осадками и подземными водами. К ним, как правило, относят постоянные и относительно крупные водотоки с площадью бассейна не менее 50 км^2 ; водотоки меньшего размера называют **ручьями**.

Речная сеть - это результат сложных тектонических и эрозионно-аккумулятивных процессов, движения ледников, эвстатических колебаний уровня океана и морей и т.д. При этом в реках вода возобновляется намного быстрее, чем в любых других компонентах гидросферы.

Реки весьма разнообразны по размерам, глубинам и скоростям течения. Двадцать крупнейших рек Земли несут около 40% общего континентального стока, из которых на одну Амазонку приходится 15%. В табл. 3.9 приведены основные характеристики десяти самых крупных рек мира [19].

Химический состав рек, озер и грунтовых вод сильно варьирует и контролируется преимущественно тремя факторами:

Таблица 3.9

Основные характеристики крупнейших рек мира

Название	Континент	Длина, км	Площадь бассейна, млн км ²	Расход воды в устье, тыс. м ³ /с
Амазонка (с Мараньоном)	Южная Америка	6437	6,915	200
Миссисипи (с Миссури)	Северная Америка	5971	3,268	18
Нил	Африка	6670	2,870	3
Янцзы	Азия	5800	1,808	34
Обь (с Иртышом)	Азия	5410	2,990	12,8
Хуанхэ	Азия	4845	0,771	1,5
Меконг	Азия	4500	0,810	14,8
Амур	Азия	4440	1,855	10,9
Лена	Азия	4400	2,490	16,9
Конго	Африка	4370	3,820	41

- химией элементов;
- режимами выветривания;
- биологическими процессами.

В табл. 3.10 показано различие между средним содержанием основных элементов в земной коре и в речных водах. Как видно из приведенных данных, ионный состав растворенных веществ в пресной речной воде принципиально отличается от состава веществ в континентальной коре. При этом содержание основных, преобладающих в речных водах, катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+) в растворе ниже их содержания в земной коре.

Таблица 3.10

Средний состав основных катионов в породах континентальной коры и речных вод [19]

Катионы	Содержание, мг/кг	
	Континентальная кора	Речные воды
Al^{3+}	80	0,05
Fe^{3+}	35	0,04
Ca^{2+}	30	13
Mg^{2+}	13	3,4
Na^+	29	5,2
K^+	28	1,3

В подавляющем большинстве рек вода имеет невысокую минерализацию; она пресная или, изредка, солоноватая. Содержание взвешенных веществ в воде может быть весьма различно: оно зависит от поступления взвеси и от её осаждения. Первый процесс определяется в основном геологической деятельностью рек, преобладающими источниками питания, свойствами почв и горных пород, локализованных в области водосбора; второй – режимом движения воды. При прочих равных условиях мутность тем выше, чем выше турбулентность и больше скорость движения воды.

Содержание органических веществ в речных водах может меняться в широких пределах. Относительно высокая концентрация органического вещества обычно характерна для рек, берущих своё начало в заболоченных местностях. В реках, протекающих в твёрдых, слабо подверженных эрозии грунтах и не испытывающих антропогенной нагрузки, оно обычно невелико (около 20 мг/дм³) [4].

Реки являются средой обитания различных гидробионтов: водорослей, бактерий, пресмыкающихся, рыб, млекопитающих. Их количество, состав и продуктивность зависят от состава природных вод и, в свою очередь, вносят свой вклад в его формирование.

Озера - естественные водоемы суши, не имеющие прямой связи с океаном. Для образования озера необходимы два неперенных условия - наличие естественной котловины, то есть замкнутого понижения земной поверхности, и находящегося в этой котловине определенного объема воды.

Наибольшее количество крупных озер с площадью более 100 км² находится в Африке, Азии и Северной Америке. Самое большое по площади озеро на Земле - это солончатое Каспийское море. Из пресных озер самое большое - Верхнее (Северная Америка). Наибольший объем воды сосредоточен в Каспийском море, а среди пресных озер - в Байкале. Кроме этого, Байкал - самое глубокое озеро в мире.

Озера могут иметь воду различной степень минерализации. Наименьшую минерализацию имеют воды зон избыточного и достаточного увлажнения (Ладжское, Байкал), наибольшую - озера засушливых зон (Каспийское море, Мертвое море). Когда концентрация солей в озерах или в отдельных частях озер достигает состояния насыщения, начинается осаждение солей: мирабилита Na₂SO₄·10H₂O (Кара-Богаз-Гол), NaCl (Баскунчак) и др.

Так как интенсивность движения воды в озерах обычно значительно меньше, чем в реках, то в них активно протекают процессы осадкообразования и, следовательно, концентрация взвешенных веществ в водах обычно невелика.

Помимо растворенных солей, вода озер содержит биогенные вещества, такие как соединения азота, фосфора, кремния; растворенные газы, представленные кислородом, азотом, диоксидом углерода и органические вещества.

Растворенный кислород в озерах, как и в других водных объектах, появляется в результате процессов фотосинтеза и абсорбции из воздуха. Содержание O₂ заметно уменьшается с глубиной; в реках аналогичная зависимость выражена гораздо менее резко из-за большего перемешивания воды.

Болота - это избыточно увлажненные с застойным водным режимом участки земной поверхности, в пределах которых происходит накопление органического вещества в виде неразложившихся остатков растительности. Болота образуются двумя путями: заболачиванием суши (основной вид образования болот) и заболачиваем (зарастанием) водоемов.

Органические вещества придают воде желтоватый цвет и характерный «болотный» запах. Вода болот, как правило, имеет значение pH от 4,5 до 6, что обусловлено присутствием органических кислот. Содержание минеральных веществ в воде болот при этом значительно меньше, чем в воде рек и озер той же местности. Биохимические процессы в болотах протекают как в аэробных, так и анаэробных условиях. В анаэробных зонах протекают процессы кислотного и метанового брожения, сульфатредукции и т. д., что приводит к образованию так называемого «болотного газа», основным компонентом которого является метан. Пузырьки болотного газа могут проходить сквозь толщу воды на поверхность и сгорать в воздухе.

Все болота можно разделить на *заболоченные земли* (не имеющие хорошо выраженного слоя торфа) и собственно торфяные болота. К заболоченным землям относятся травяные болота арктической тундры, тростниковые и осоковые болота лесостепи, засоленные болота полупустыни и пустыни и др. *Торфяные болота* в свою очередь в зависимости от условий водно-минерального питания подразделяют на низинные, переходные и верховые. *Низинные болота* (эвтрофные) - тип болот с богатым водно-минеральным питанием, в основном за счёт грунтовых вод. Расположены в поймах рек, по берегам озер, в местах выхода ключей, в низких местах. В районах с умеренным климатом — это часто лесные или травяные болота. *Переходные* (мезотрофные) болота по характеру растительности и умеренному минеральному питанию находятся между низинными и верховыми болотами. *Верховые* (олиготрофные) болота расположены обычно на плоских водоразделах, питаются только за счёт атмосферных осадков, где очень мало минеральных веществ; вода в них резко кислая.

Болота играют важную роль в формировании химического состава речных вод. Так, реки, берущие начало из верховых болот, питающихся преимущественно атмосферными осадками, содержат мало минеральных веществ, но значительно обогащены органическими веществами.

Подземные воды - воды, находящиеся в толще горных пород верхней части земной коры в жидком, твёрдом и газообразном состоянии.

Почвенные воды заполняют часть промежутков между частицами почвы; они могут быть свободными, перемещающимися под влиянием силы тяжести, или связанными, удерживаемыми молекулярными силами.

Грунтовые воды образуют водоносный горизонт на первом от поверхности водоупорном слое. В связи с неглубоким залеганием от поверхности земли уровень грунтовых вод значительно меняется по сезонам года: он то повышается после выпадения осадков или таяния снега, то понижается в засушливое время.

Межпластовые воды - нижележащие водоносные горизонты, заключённые между двумя водоупорными слоями. В отличие от грунтовых, уровень межпластовых вод более постоянен и меньше изменяется во времени. Напорные межпластовые воды полностью заполняют водоносный горизонт и находятся под давлением.

Артезианские воды - напорные подземные воды, заключённые в водоносных пластах горных пород между водоупорными слоями. Обычно встречаются в пределах определенных геологических структур (впадин, мульд, флексур и др.), образуя артезианские бассейны.

Для подземных вод характерно широчайшее разнообразие их состава и свойств. Формирование химического состава подземных вод происходит в результате длительного взаимодействия с грунтами и горными породами при прямом или косвенном участии биохимических процессов. Связь подземных вод с атмосферой затруднена, и тем более, чем ниже залегают эти воды. На подземные воды в гораздо большей степени, чем на поверхностные, влияют происходящие в недрах Земли геологические процессы. При движении вод через грунты и горные породы происходит механическое удерживание взвешенных частиц, поэтому подземные воды обычно характеризуются очень незначительной мутностью. Содержание в подземных водах растворённого кислорода в большинстве случаев невелико, причём при увеличении глубины залегания оно уменьшается. При этом содержание CO_2 иногда настолько значительно, что при выходе на поверхность он выделяется в виде пузырьков. Зоны развития насыщенных углекислотой подземных вод часто приурочены к областям активной геологической деятельности. В результате биохимических анаэробных процессов и поступления из глубин планеты в подземных водах появляется сероводород и метан; высокие концентрации этих газов, особенно CH_4 , часто обусловлены влиянием нефтеносных пластов или вулканической деятельностью [4].

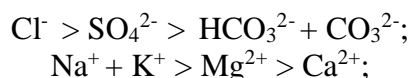
Качество подземных вод имеет очень важное значение для человека, поскольку они являются основным источником питьевой воды. Большие объёмы подземных вод используются в промышленности и сельском хозяйстве, а минеральные воды широко применяются в лечебных целях.

Ледники - естественные массы льда, образованные в результате многолетнего накопления, уплотнения и перекристаллизации снега. Общая площадь современных ледников около 16,3 млн км^2 . Они занимают около 11% площади суши, а их общий объём достигает 30 млн км^3 [15]. В ледниках сосредоточено около 70% мировых запасов пресной воды.

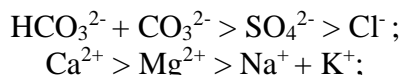
Океанические воды. Мировой океан представляет собой основную часть гидросферы, непрерывную, но не сплошную водную оболочку Земли. Он чрезвычайно плотно связан с сушей - между ними постоянно происходит обмен веществом и энергией. Континенты и большие архипелаги разделяют мировой океан на части (океаны). Большие регионы океанов известны как моря, заливы, проливы и т. п. Средняя глубина толщи воды в Мировом океане - 3 700 метров. Самая глубокая точка находится в Марианском желобе - 11 022 метра.

Химический состав вод Мирового океана сильно отличается от состава пресных вод суши. Эти различия проявляются в следующем:

- *в количественном составе*: в 1 кг океанической воды содержится в среднем 35 г солей, а в 1 кг речной воды - 0,17 г. При этом вкус океанической воды горько-соленый;
- *в качественном составе* - распределение ионов имеет следующие закономерности: воды Мирового океана:



в пресных водах суши:



- *в соотношении главных ионов*: в водах Мирового океана действует **закон постоянства солевого состава**, который проявляется в постоянстве процентного соотношения концентраций главных ионов вне зависимости от их абсолютных содержаний. Эта закономерность называется "закон постоянства солевого состава морских вод" (иногда ее называют "правилом Диттмара").

Это позволяет рассчитывать соленость различных частей вод Мирового океана на основании содержания какой-либо одной соли. Как правило, такого рода расчет производится по концентрации хлоридов, что связано, с одной стороны, с преобладанием их в океанической воде, и, с другой стороны, с легкостью определения их содержания.

В табл. 3.11 и 3.12 приведено среднее содержание различных солей и ионов в морских водах.

Таблица 3.11

Средний химический состав морской воды [19]

Соль	Содержание соли	
	г/кг воды	%
NaCl	27,2	77,8
MgCl ₂	3,8	10,9
MgSO ₄	1,7	4,7
CaSO ₄	1,2	3,6
K ₂ SO ₄	0,9	2,5
CaCO ₃	0,1	0,3
<i>Итого:</i>	34,9	99,8

Таблица 3.12

Катионно-анионный состав морской воды [1]

Содержание анионов		Содержание катионов	
Анионы	‰	Катионы	‰
Cl ⁻	19,35	Na ⁺	10,76
SO ₄ ²⁺	2,7	Mg ²⁺	1,3
HCO ₃ ⁻	0,14	Ca ²⁺	0,41
Br ⁻	0,07	K ⁺	0,39
H ₃ BO ₃ ⁻	0,003	Si ²⁺	0,01
<i>Сумма</i>	22,29	<i>Сумма</i>	12,87
<i>Общая сумма 35,16</i>			

Степень солености океанических вод обусловлена различием между количеством осадков и испаряемостью. Наблюдается общее уменьшение солености по направлению к высоким широтам, связанное как с изменением водного баланса, так и с увеличением материкового стока. Максимальные значения солености в тропических широтах отмечаются в условиях дефицита осадков и повышенного испарения при сильных пассатных ветрах. Напротив, в условиях повышенного количества осадков происходит снижение солености поверхностного слоя воды.

При средней солености вод Мирового океана около 35^{0}_{00} максимальная соленость во всей толще вод характерна для Атлантического океана ($35,4^{0}_{00}$), минимальная - для вод Северного Ледовитого океана (32^{0}_{00}). Воды Индийского океана более соленые, чем Тихого, хотя поверхность Тихого океана имеет несколько более высокую соленость.

Воды внутренних морей в условиях умеренного климата, как правило, обладают меньшей соленостью по сравнению с водами океанов. Например, соленость Балтийского моря составляет $10-12^{0}_{00}$, Черного - $16-18^{0}_{00}$, Азовского - $10-12^{0}_{00}$, что объясняется опреснением вод значительным речным стоком. В результате превышения в солевом балансе пресной составляющей значительно понижена соленость верхних слоев арктических морей. Однако если опреснение невелико, а испарение достигает больших величин, то соленость внутренних морей может заметно увеличиваться: Средиземное море - 39^{0}_{00} , Красное море - 42^{0}_{00} - рис. 3.2.

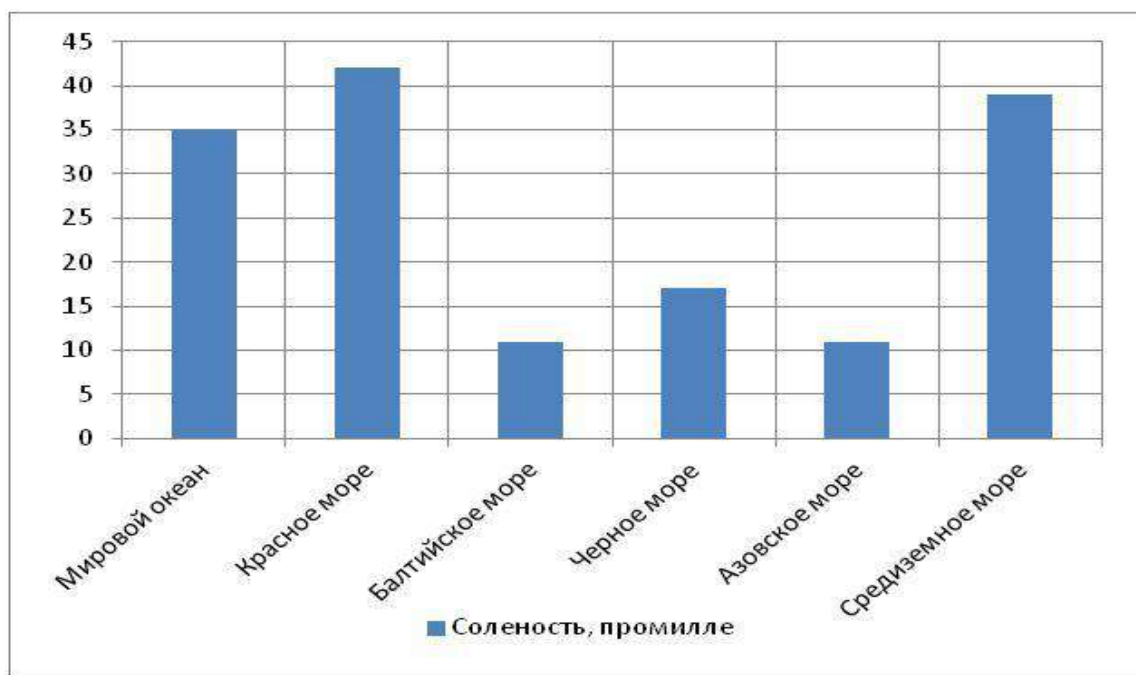


Рисунок 3.2. Соленость вод внутренних морей

Самой высокой соленостью обладает Красное море, так как в него не впадает ни одна река, для данного региона характерны малое количество атмосферных осадков и большие потери воды на испарение. Кроме того, в глубоководных впадинах центральной части красного моря (на глубинах 2020-2050 м) существуют выходы горячих рассолов с соленостью $143-265^{0}_{00}$ [3]. Высокая соленость отмечается в Средиземном море. Для Черного моря свойственно заметное расслоение по солености. Поверхностные слои морских вод имеют меньшую соленость. Его глубины более 150-200 м заполнены водой средиземноморского происхождения с повышенной соленостью, которая практически не смешивается с вышележащими, распресняемыми материковым стоком, слоями. Аналогичная закономерность наблюдается и в Балтийском море, придонные слои которого заполняются соленой водой североморского происхождения.

3.6. Химические аспекты эвтрофирования водоемов

Эвтрофирование (или эвтрофикация) водоемов (др.-греч. εὐτροφία — хорошее питание) - повышение биологической продуктивности водных объектов в результате накопления в воде биогенных элементов под действием антропогенных или естественных (природных) факторов» (ГОСТ 17.1.01-77). Эвтрофирование может быть результатом как

естественного старения водоёма, так и антропогенных воздействий. Основные химические элементы, способствующие эвтрофирования - фосфор и азот.

В 1915 г. Август Фридрих Тинеманн по трофности (питанию) разделил все водоемы на эвтрофные («хорошо питающиеся», «тучные») и олиготрофные («недостаточно питающиеся», «тощие»). Данная классификация оказалась настолько удачной, что применяется в несколько модифицированном и дополненном виде и в настоящее время.

Олиготрофные водоемы имеют сбалансированные скорости продукционно-деструкционных процессов. Воды олиготрофных водоемов бедны минеральным азотом и фосфором и богаты кислородом. Содержание CO_2 в них невелико. Такие водоемы имеют высокую прозрачность воды благодаря низкой численности планктонных водорослей, обусловленной низким содержанием биогенов. Из-за небольшой биомассы первичных продуцентов биомассы на высших трофических уровнях также невысоки. Дно таких водоемов песчаное или каменистое. К такому типу, как правило, относят глубокие озера с песчаными берегами.

В *эвтрофных водоемах* наблюдается цветение водорослей и накопление органических веществ, так как скорости продукции превышают скорости деструкции. Воды эвтрофных водоемов богаты азотом и фосфором. Индикатором эвтрофности является низкая прозрачность воды, вызванная массовым развитием планктонных водорослей. Желто-зеленый цвет типичен для эвтрофных вод, так же как высокое содержание биогенов и варьирующее содержание кислорода. В водоемах такого типа вода в эвфотическом слое перенасыщена кислородом в дневное время суток благодаря фотосинтезу, а в ночное время уровень содержания кислорода падает из-за дыхания.

Выделяют также *дистрофные водоемы*, которые характеризуются превышением скорости деструкции органических веществ над скоростью фотосинтеза.

К главным факторам, контролирующим эвтрофирование водоема, относятся:

- средняя глубина озера;
- размеры и плодородие его бассейна.

При этом скорость эвтрофирования в значительной степени обусловлена изменениями ряда местных климатических условий, особенно температурного режима и количества осадков.

В процессе эвтрофирования водная экосистема последовательно проходит несколько стадий. Сначала происходит накопление минеральных солей азота и/или фосфора в воде. Эта стадия, как правило, непродолжительна, так как поступающий лимитирующий элемент немедленно вовлекается в кругооборот и наступает стадия интенсивного развития водорослей. При этом увеличивается биомасса фитопланктона, возрастает мутность воды и повышается концентрация кислорода в верхних слоях воды. Затем наступает стадия отмирания водорослей, происходит аэробная деградация детрита (мертвого органического вещества, временно исключенного из биологического круговорота элементов питания), образование хемоклина (горизонта с максимальным значением вертикального градиента минерализации). Интенсивно отлагаются донные илы с повышенным содержанием органических веществ. В заключительной стадии наступает полное исчезновение кислорода в глубинных слоях, и начинается анаэробное брожение. Для последней стадии характерно образование сероводорода, серосодержащих органических соединений и аммиака.

Таким образом, эвтрофирование можно рассматривать как нарушение баланса питательных веществ водной экосистемы, ведущее к изменению ее трофического статуса. Получены свидетельства того, что озеро может становиться эвтрофным и возвращаться к олиготрофии. Этот цикл может повторяться несколько раз.

Процесс антропогенного эвтрофирования, вызывая нарушения функциональных связей экосистемы, приводит к ухудшению качества воды, утрате природных ресурсов водоема. При эвтрофировании в застойных зонах водоемов ухудшается санитарно-эпидемиологическая ситуация: наблюдаются вспышки заболеваний гидробионтов, водоплавающих птиц, животных и человека.

В настоящее время существует опасность эвтрофирования даже морей. По имеющимся данным, Северное море получает азота в 4 раза больше фонового уровня, фосфатов - в 7 раз. При этом 37% азота и 68% фосфатов от данного прироста – из бытовых сточных вод, а 60% азота и 25% фосфатов - из сельскохозяйственных смывов [9].

3.7. Экологические проблемы загрязнения природных вод

В настоящее время влияние хозяйственной деятельности человека на глобальный гидрологический цикл стало очевидным, при этом наиболее ярко этот процесс проявляется в его континентальном звене. Так, население Земли, выросшее к настоящему времени до 7,78 млрд человек, значительно увеличило потребление воды на хозяйственные нужды. Значительная часть этой воды испаряется в процессе ее использования, а сравнительно малая включается в состав продуктов производства. Эти виды расхода воды называют безвозвратным водопотреблением. Остальная вода, изъятая из водных объектов, возвращается в природную среду в виде сточных вод.

Вода - самый важный из вовлекаемых в человеческое хозяйство природных ресурсов, по объему ежегодного использования она намного превосходит все другие вместе взятые добываемые ресурсы. В процессе потребления ресурсов человечество ежегодно перемещает порядка 300 млрд т грунта и пород, тогда как из разнообразных водных источников в конце прошлого века каждый год отбиралось более $4000 \text{ км}^3 (4 \cdot 10^{12} \text{ т})$ воды, что по массе на порядок больше остальных природных ресурсов в совокупности, и с тех пор эта величина существенно возросла [7].

Проблемы, связанные с потреблением воды, ее дефицитом и качеством, настолько обострились в последние десятилетия, что стали оцениваться как одно из самых значимых свидетельств общего кризиса цивилизации. Нехватка пригодной для жизни воды способна сдерживать развитие многих стран, становясь источником межгосударственных конфликтов и нестабильности. Дефицит воды снижает качество жизни, наряду с бедностью становится причиной антисанитарии и роста заболеваемости населения. Деграция многих водных объектов - это, один из наиболее ярких индикаторов общего экологического неблагополучия на планете.

Загрязнение поверхностных и подземных вод является главной причиной плохого качества питьевой воды и ежегодной преждевременной гибели почти 2 млн человек. Около 1,4 млн детей в возрасте до 5 лет ежегодно умирает в результате отсутствия доступа к чистой воде и надлежащей санитарии. По оценке ЮНЕП и ВОЗ, в результате загрязнения воды, антисанитарии и недостаточной гигиены ежегодно погибает 3,5 млн человек в мире.

Основной вклад в загрязнение водных природных объектов вносят предприятия черной и цветной металлургии, химической и нефтехимической, нефтяной, газовой, угольной, целлюлозно-бумажной, мясной промышленности, предприятия сельского и коммунального хозяйства. Загрязнение водных объектов происходит из-за прямого или косвенного попадания загрязняющих веществ (пестицидов, органических соединений, азота, фосфора, взвешенных твердых частиц, радионуклидов, нефти, твердых отходов, опасных химических веществ, микробных организмов и др.) в водные объекты при отсутствии систем очистки и удаления вредных соединений.

Использование воды, как правило, ведет в первую очередь к ее загрязнению, так как производство большинства видов продукции включает транзит воды через технические системы и, как следствие, поступление в нее целого комплекса разнообразных веществ. Наряду с загрязнением природных вод из точечных источников следует учитывать и рассеянное индустриальное загрязнение за счет выпадений загрязняющих веществ из атмосферы и поступления их с талыми водами.

Именно загрязнение водных объектов в настоящее время во многих регионах мира служит основной причиной нехватки воды. Потребление больших объемов воды из рек и подземных резервуаров, а также строительство разнообразных гидротехнических сооружений

в пределах водных объектов приводит к изменению их водного режима в результате преобразования естественных экосистем на водосборах и в зонах питания подземных вод. Изменение величины и режима речного стока, загрязнение водных объектов часто являются причинами нарушения цикла жизни гидробионтов, сокращению их популяций и исчезновению видов. Так, еще более 20 лет назад, в 1999 г. Всемирная комиссия по воде (World Commission on Water) отмечала, что более половины крупных рек мира "серьезно истощены и загрязнены, деградируют и отравляют окружающие их экосистемы, угрожая здоровью и жизнеобеспечению зависящего от них населения" [5].

Экологические последствия потребления водных ресурсов тесно связаны со структурой их использования. Основной объем потребляемой в мире воды (70%) используется в сельском хозяйстве, в основном для орошения; 20% - расходуется предприятиями промышленно-энергетического комплекса; 10% - используется предприятиями жилищно-коммунального хозяйства [20]. Индустриальное потребление воды преобладает в относительно небольшом числе развитых стран Европы, в России, Канаде и Австралии, то есть в развитых индустриальных странах. Так, в США расходы воды в промышленности и сельском хозяйстве примерно одинаковы. В остальных странах в водопотреблении доминирует сельское хозяйство.

Следует отметить, что промышленное загрязнение водных объектов обеспечивает присутствие широкого диапазона органических и неорганических поллютантов в природных водах. Существенный приток загрязненных растворов в водные объекты идет также за счет свалок твердых отходов. Значительный вклад в загрязнение природных вод вносит сельскохозяйственная деятельность. Это и стоки с сельхозугодий, содержащие в своем составе удобрения и химические средства защиты растений, и стоки со скотоводческих ферм, загрязненные органическими веществами, биогенными элементами и микробами. Стоки загрязненных вод с сельскохозяйственных территорий создают серьезные экологические проблемы, так как часто содержат опасные вещества, такие как пестициды и их метаболиты, многие из которых относятся к весьма опасным стойким органическим загрязнителям (СОЗ). При этом поступающие в составе стоков биогены (азот и фосфор) приводят к эвтрофированию водоемов.

Большую опасность для природных водоемов представляют разливы нефти и нефтепродуктов, приводящих к растянутому во времени негативному воздействию на экосистемы в районах добычи, транспортировки, перевалки и хранения нефтяных углеводородов, в том числе в Арктической зоне Российской Федерации.

Список литературы к главе 3

1. Алекин, О.А. Основы гидрохимии / О.А. Алекин. - Л.: Гидрометеиздат, 1970. - 413с.
2. Берникова, Т.А. Гидрология с основами метеорологии и климатологии [Текст] : учебник / Т.А. Бердникова. - М.: Изд-во "Моркнига", 2011. - 600 с.
3. Бубнов, В.А. Новые данные о рассолах Красного моря / В.А. Бубнов, В.С. Федорова, А.Д. Щербинин // Океанология, 1977. - Т.17. Вып. 4. С. 603-611.
4. Вольф, И.В. Химия окружающей среды. Химия гидросферы [Текст] : учебное пособие / И.В. Вольф, М.А. Синякова. - СПб.: Изд-во СПбГТУРП, 2013. - 90 с.
5. Глобальная экологическая перспектива 3. Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде [Текст]. - Издана Российским Национальным комитетом содействия ЮНЕП. - М., 2002.
6. Гришина, Е.П. Основы химии окружающей среды [Текст] : учебное пособие в 3-х частях. Ч. 2. Химические процессы в гидросфере / Е.П. Гришина. - Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. - 60 с.
7. Данилов-Данильян, В.И. Потребление воды: экологические, экономические, социальные и политические аспекты / В.И. Данилов-Данильян, К.С. Лосев. - М.: Наука, 2006. - 221 с.

8. Зенин, А.А. Гидрохимический словарь / А.А. Зенин, Н.В. Белоусова. - Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 240 с.
9. Зилов, Е.А. Химия окружающей среды [Текст] : учебное пособие / Е.А. Зилов. - Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2006. - 148 с.
10. Косов, В.И. Охрана и рациональное использование водных ресурсов. Ч.1 Охрана поверхностных вод: учебное пособие / В.И. Косов, В.Н. Иванов. - Тверь: Изд-во Твер. гос. техн. ун-та, 1995.
11. Крупнова, Т.Г. Химия окружающей среды [Текст] : учебное пособие / Т.Г. Крупнова, Ю.И. Сухарев. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2005. - Ч.2. 36 с.
12. Михайлов, В.Н. Гидрология / В.Н. Михайлов, А.Д. Добровольский. - М.: Высшая школа, 2008. - 463 с.
13. Никаноров, А.М. Гидрохимия [Текст] : учебник / А.М. Никаноров. - 2-ое изд., перераб. и доп. - СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
14. Перельман, А.И. Геохимия природных вод / А.И. Перельман. - М.: Наука, 1982. - 154с.
15. Рассказов, А.А. Учение о гидросфере [Текст]: учебно-методическое пособие / А.А. Рассказов, Е.Ю. Васильева, Е.С. Горбатов. - М.: Изд-во РУДН, 2011. – 76 с.
16. Справочник по гидрохимии [Электронный ресурс] - Эколайн, 1998 – Режим доступа <https://gendocs.ru/>, свободный. – Яз. рус.
17. Таубе, П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. - М.: Высшая, 1983. - 280 с.
18. Топалова, О.В., Пимнева Л.А. Химия окружающей среды [Текст] : учебное пособие / О.В. Топалова, Л.А. Пимнева. - СПб: Изд-во "Лань", 2013. – 160 с.
19. Хаханина, Т.И. Химия окружающей среды [Текст] : учебник для академического бакалавриата / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина, Л.С. Суханова; под ред. Т.И. Хаханиной. - 2-ое изд., перераб. и доп. - М.: Изд-во Юрайт, 2015. – 215 с.
20. State of the World 2000. A Worldwatch Institute Report on Progress Toward a Sustainable Society. - W.W. Northon & Co., New York & London, 2000. - 262 p.



<https://pixabay.com/ru/>

Глава 4. Педосфера

Почвенный покров является важнейшим компонентом биосферы, так как именно почвенная оболочка определяет многие процессы, происходящие в биосфере в целом. Особые свойства и функции почвенного покрова проявляются в плодородии почв, в их способности производить органическую биомассу. Как показывают расчеты, основная масса живого вещества продуцируется именно на суше. Почвы обеспечивают существование наземной растительности, которая использует солнечную энергию в 9 раз интенсивнее, чем живое вещество океана. Через почву проходят наиболее значительные потоки многих элементов в биосфере: углерода, кислорода, азота, калия, магния, фосфора, серы и др. Важнейшее значение почв состоит и в аккумулировании органического вещества, различных химических элементов, а также энергии. Так, запасы углерода в почвенном гумусе, по крайней мере, на порядок превышают его запасы в живом веществе, а количество аккумулированной в органическом веществе почв энергии на порядок выше энергии биомассы суши и вполне сопоставимо с энергией горючих полезных ископаемых [5].

Кроме того, почвенный покров служит биологическим поглотителем и преобразователем различных загрязняющих веществ, способным предотвращать распространение последних в сопредельные среды. Таким образом, почва представляет собой незаменимую часть механизма функционирования биосферы, разрушение которого приведет к необратимым негативным последствиям в биосфере в целом.

Помимо исключительно важной роли в сохранении биосферы в целом, почвы имеют также огромное значение в решении продовольственной безопасности человечества. Состояние почв оказывает воздействие на окружающую среду и природные ресурсы, уровень экономического и социального развития государства, здоровье населения. Без решения проблем охраны почв невозможно устойчивое развитие биосферы, безопасность и благополучие нынешнего и будущих поколений людей.

Почва – дневные (верхние) или близкие к ним горизонты горных пород, которые были более или менее естественным образом изменены взаимным влиянием воды, воздуха и различного рода организмов – живых и мертвых (В.В. Докучаев, 1886).

Основные факторы, определяющие процесс почвообразования:

- *Почвообразующие (материнские) горные породы* определяют химический состав, физико-химические свойства, мощность, строение по вертикали и горизонтали, тепловые и водно-химические свойства;

- *Климат* создает определенный водный, воздушный и тепловой режимы;

- *Рельеф* перераспределяет влагу и тепло, определяет развитие почвенно-эрозионных процессов;

- *Живые организмы* обеспечивают почвы органическим веществом, влияют на водный и воздушный режимы;

- *Время* обеспечивает развитие и эволюцию почв;

Кроме того, к факторам почвообразования можно отнести *подземные и морские воды*, которые могут оказывать существенное влияние на водный и воздушный режимы, на химические свойства почв.

В настоящее время мощное воздействие на почвообразовательные процессы оказывает *хозяйственная деятельность человека*.

4.1. Роль химических процессов в почвообразовании

Все процессы, происходящие в почвенной толще, делятся на 4 основные группы: микропроцессы (прямые и обратные процессы), макропроцессы (элементарные почвообразовательные), частные и общие почвообразовательные процессы.

К **микропроцессам** относятся:

- Поглощение живыми организмами из почвы минеральных веществ и синтез органических соединений; выделение живыми организмами в почву органических и минеральных веществ;

- Разложение и минерализация органических остатков; синтез новых органических веществ, свойственных почве;

- Разрушение первичных и вторичных минералов; синтез новых минералов;

- Подкисление почв органическими кислотами; нейтрализация почвенных растворов основаниями;

- Окислительные и восстановительные процессы;

- Коагуляция и пептизация почвенных коллоидов;

- Гидратация и дегидратация минеральных соединений;

- Увлажнение и иссушение почвы;

- Восходящие и нисходящие токи влаги в почвенном профиле;

- Нагревание и охлаждение почвы;

- Абсорбция газов почвой и выделение газов в атмосферу и др.

Сочетания взаимосвязано протекающих микропроцессов в почве называются **макропроцессами**, которые объединяются в три группы:

- Элементарные процессы, в которых ведущую роль играют разложение и трансформация органического вещества (накопление торфа, образование гумуса и т.д.);

- Элементарные процессы, в которых ведущую роль играют разложение и трансформация минерального вещества (образование различных конкреций, образование и накопление вторичных минералов и т.д.);

- Миграционные процессы (элювиально-иллювиальное распределение вещества по профилю почвы и т.д.).

Совокупность элементарных почвообразовательных процессов, приводящих к образованию почвенного горизонта, называется **частным процессом почвообразования**. Примером являются процессы оподзоливания, осолодения, оглеения и др.

Совокупность частных почвообразовательных процессов формирует *общий процесс*, результатом которого является определенный почвенный профиль.

Основные процессы почвообразования

Гумификация – это совокупность биохимических и физико-химических процессов, в результате которых органические вещества индивидуальной природы превращаются в специфические гумусовые вещества.

Дерновый процесс – образование гумусового горизонта, состоящего, по крайней мере, наполовину по объему из корневых систем растений.

Оподзоливание – разрушение (кислотный гидролиз) в верхних горизонтах первичных и вторичных глинистых минералов и вынос продуктов разрушения в нижележащие горизонты.

Лессиваж – вынос из верхних горизонтов в нижние илистых частиц без их химического разрушения.

Оглинение – процесс внутрипочвенного выветривания первичных минералов с образованием и относительным накоплением *in situ* вторичных глинистых минералов.

Оглеение – процессы восстановления различных соединений, главным образом окислов железа и алюминия в анаэробных условиях, возникающих при временном или постоянном переувлажнении.

Болотный процесс развивается под влиянием болотной растительности в условиях постоянного избыточного увлажнения. Идет процесс торфообразования – накопления на поверхности почвы полуразложившихся растительных остатков в результате замедленной их гумификации и минерализации в условиях избыточного увлажнения.

Засоление – процесс накопления в почвенной толще легкорастворимых солей из минерализованных грунтовых вод при выпотном водном режиме.

Осолонение – разрушение (щелочной гидролиз) в верхних горизонтах первичных и вторичных глинистых минералов и вынос продуктов разрушения в нижележащие горизонты.

Осолонцевание – процесс накопления в почвенном поглощающем комплексе (ППК) большого количества обменного натрия и магния, сопровождающееся пептизацией почвенных коллоидов и выщелачиванием их из верхнего горизонта. В состоянии геля коллоиды накапливаются на некоторой глубине, создавая плотный солонцовый горизонт.

Латеритизация – разрушение первичных и вторичных минералов (алюмо- и ферросиликатов) в условиях жаркого и влажного климата, сопровождающееся накоплением окислов железа и алюминия.

4.2. Химический состав и свойств почвы

Органическое вещество почвы

Биологический круговорот веществ в почве можно представить в виде трех процессов:

- Поглощение растениями элементов питания из почв;
- Построение из этих элементов органического вещества;
- Гибель растений и возврат элементов в почву.

Органические остатки трансформируются в гумус. Основная роль в разложении, трансформации и минерализации органических остатков в почве принадлежит микроорганизмам, среди которых наиболее многочисленными являются бактерии. При этом почвенная микрофлора принимает участие в преобразовании минералов, фиксации атмосферного азота, осуществляет реакции нитрификации, сульфификации (хемотрофы). Гетеротрофные анаэробы восстанавливают нитраты до аммиака и молекулярного азота, сульфаты до сероводорода. Железобактерии переводят закисные формы железа в окисные. При анаэробном разложении органических соединений продуктами минерализации являются летучие соединения: водород, метан, аммиак, молекулярный азот, сероводород и фосфористый водород.

Совокупность биохимических и физико-химических реакций, в результате которых индивидуальные органические соединения превращаются в специфическое органическое вещество почвы, называется **процессом гумификации**.

Гумус - совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в состав живых организмов или образований, сохраняющих анатомическое строение.

Часть органических веществ минерализуется до NH_3 , CO_2 и H_2O . Первый этап гумификации осуществляют в основном плесневые грибы и неспороносные бактерии, второй этап – споровые бактерии, третий этап – целлюлозные миксобактерии, четвертый этап – актиномицеты.

Плесневые грибы и сапрофитные бактерии используют углеводы, аминокислоты, простые белки и доступную часть целлюлозы. Миксобактерии способны использовать различные углеводы, но азот они усваивают только в минеральной форме. Актиномицеты разлагают труднодоступные соединения почвы, вплоть до лигнина.

На рис. 4.1 представлен состав органического вещества почвы.



Рисунок 4.1. Органическое вещество почвы

Промежуточные продукты распада и гумификации – соединения, утратившие признаки индивидуальности, но еще не имеющие специфических признаков гумусовых веществ.

Неспецифические вещества – группа органических соединений, поступающих в почву в результате разложения растительных и животных остатков, а также с корневыми выделениями и т.п. Частично они могут образовываться за счет разложения специфических гумусовых веществ. Эта группа соединений представлена такими веществами как лигнин, целлюлоза, протеины, аминокислоты, моносахариды, воска, жирные кислоты и т.д., то есть практически всеми компонентами, составляющими животные и растительные ткани или входящими в состав прижизненных выделений макро- и микроорганизмов. Неспецифические соединения присутствуют в почвах в свободном состоянии или связаны с минеральными компонентами почвы.

Специфические гумусовые вещества - это более или менее темноокрашенные, азотсодержащие высокомолекулярные соединения кислотной природы. Они представлены гумусовыми кислотами, прогуминовыми веществами и негидролизуемым остатком (гумином).

Прогуминовые вещества – вещества, не имеющие ярко выраженной природы гумусовых кислот. В методах анализа качественного состава гумуса определение прогуминовых веществ не предусмотрено, но их присутствие обнаруживается при детальном фракционировании выделенных из почвы препарат *Негидролизуемый остаток (гумин)* - это часть органического вещества, которую не удастся извлечь из почвы растворами кислот, щелочей или органическими растворителями. Перевести его в раствор удастся только после разрушения силикатной части почвы (обработка почвы HF) или после окисления, вызывающего очень сильное изменение состава и свойств входящих в его состав веществ.

Негидролизуемый остаток включает такие группы веществ как гумусовые кислоты, прочно связанные с минеральной частью, декарбоксилированные гумусовые вещества, утратившие способность растворяться в щелочах, неспецифические и нерастворимые органические соединения, а также частично остатки, не утратившие анатомического строения (обломки хитинового покрова насекомых).

Гумусовые кислоты - высокомолекулярные азотсодержащие оксикарбоновые кислоты с интенсивной темно-бурой или красновато-бурой окраской. Их четко выделяются среди других групп соединений по свойствам и составу. Гумусовые кислоты экстрагируют из почвы растворами щелочей (0,1-0,5 н. NaOH), а затем по растворимости разделяют на гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты.

Гуминовые кислоты отделяют от других компонентов щелочной вытяжки путем подкисления до pH 1-2. В кислой среде гуминовые и гиматомелановые кислоты выпадают в осадок, в растворе остаются фульвокислоты. Из полученного осадка можно выделить гиматомелановые кислоты - они растворяются при обработке осадка этанолом, образуя вишнево-красный раствор.

Гуминовые кислоты (ГК) обладают высокой молекулярной массой. У них более развито ядро молекулы, в состав которого входят бензол, пиррол, пиридин и т.д. В состав периферии входят карбоксильные, фенольные, спиртовые, метаксильные и карбонильные функциональные группы.

Фульвокислоты (ФК) – кислоторастворимая часть гумусовых кислот. Отличаются от гуминовых кислот большим содержанием кислорода и меньшим содержанием углерода, более развитой периферийной частью. ФК более активны, более подвижны, обладают большей емкостью поглощения, имеют меньшую молекулярную массу по сравнению с ГК.

Гиматомелановые кислоты (ГМК) занимают промежуточное положение по свойствам между гуминовыми и фульвокислотами. Долгое время их включали в группу гуминовых кислот. В настоящее время получено достаточно доказательств для их выделения в особую группу [7].

Содержание, запасы и состав гумуса относятся к числу важнейших показателей, от уровня которых зависят практически все агрономически ценные свойства почв. Эти же показатели используются при решении задач классификации и диагностики почв. В формировании почв и почвенного плодородия гумус выполняет многочисленные функции. Оптимальное содержание гумуса в почве обеспечивает агрономически ценную структуру и благоприятный водно-воздушный режим, улучшает прогреваемость почв. С гумусом связаны важнейшие физико-химические свойства почв: емкость катионного обмена, кислотность, буферность, развитие восстановительных процессов и т. д. При оптимальном гумусном состоянии почва максимально устойчива к действию разрушающих факторов - эрозии, дефляции, загрязнению и др. В табл. 4.1 представлено среднее содержание гумуса в различных типах почв [4].

Таблица 4.1

Содержание гумуса в различных типах почв

Почвы (верхний слой)	Гумус, %	Относительное содержание углерода	
		Гуминовые кислоты	Фульвокислоты
Подзолистые, дерново-подзолистые	1,5 - 4	12-30	25-30
Серые лесные	4 - 6	25-30	25-27
Черноземы (мощные и обыкновенные)	7 - 10	35-40	15-20
Каштановые	1,5 - 4	25-35	20-25
Сероземы светлые	0,8 - 1	17-23	25-33
Красноземы	4 - 6	15-20	22-28

Почвенные коллоиды

Почвенные коллоиды составляют частицы размером $< 0,0001$ мм. По происхождению все почвенные коллоиды делятся на три группы:

- **минеральные коллоиды**, образующиеся в результате разрушения минералов;
- **органические коллоиды**;
- **органоминеральные коллоиды**.

Коллоиды образуются при диспергировании более крупных частиц или в результате поликонденсации молекул. Чем выше содержание гумусовых веществ и чем тяжелее гранулометрический состав почв, тем выше содержание коллоидов.

Коллоидная мицелла состоит из:

- **ядра**, образованного негидратированными и недиссоциированными молекулами аморфного или кристаллического вещества;
- **слоя потенциалоопределяющих ионов**;
- **неподвижного слоя компенсирующих ионов**;
- **диффузного слоя компенсирующих ионов**.

Ядро вместе со слоем потенциалоопределяющих ионов образуют **гранулу**; гранула вместе с неподвижным слоем компенсирующих ионов образуют **частицу**; частица вместе с диффузным слоем компенсирующих ионов образует **мицеллу** (рис. 4.2).

В зависимости от заряда выделяют следующие виды коллоидов:

- **Ацитоиды** – коллоиды с отрицательным зарядом потенциалоопределяющего слоя (глинистые минералы, гумусовые кислоты, кремневая кислота и др.);
- **Базоиды** – коллоиды с положительным зарядом потенциалоопределяющего слоя (гидроксиды железа и алюминия и др.);
- **Амфолитоиды** – меняют заряд потенциалоопределяющего слоя в зависимости от кислотно-щелочных условий (гидроксиды железа и алюминия и др.). В кислой среде они ведут себя как базоиды, а в щелочной – как ацитоиды.

По степени сродства к воде коллоиды разделяют на гидрофильные, удерживающие повышенное количество воды (минералы монтмориллонитовой группы, гумусовые кислоты, гидроксид кремния и др.), и гидрофобные, связывающие небольшое количество воды (гидроксиды железа и алюминия, минералы группы каолинита и др.).

Коллоиды могут находиться в состоянии золя, то есть взвесей, или в виде студнеобразного осадка – геля. Переход коллоида из состояния золя в состояние геля называется коагуляцией (свертыванием), а обратный переход – пептизацией.

Коагуляция почвенных коллоидов происходит при взаимодействии противоположно заряженных коллоидных систем, дегидратации, добавлении электролитов. При высыхании и замораживании коллоидов в почвах происходит их коагуляция. Основным коагулирующим

агентом в почвах часто служат ионы кальция. Коагуляция может быть обратимой и необратимой.

Пептизация происходит при набухании и растворении осадка, при увеличении щелочности среды, при замене двух- и трехвалентных катионов на одновалентные катионы калия, натрия и аммония.

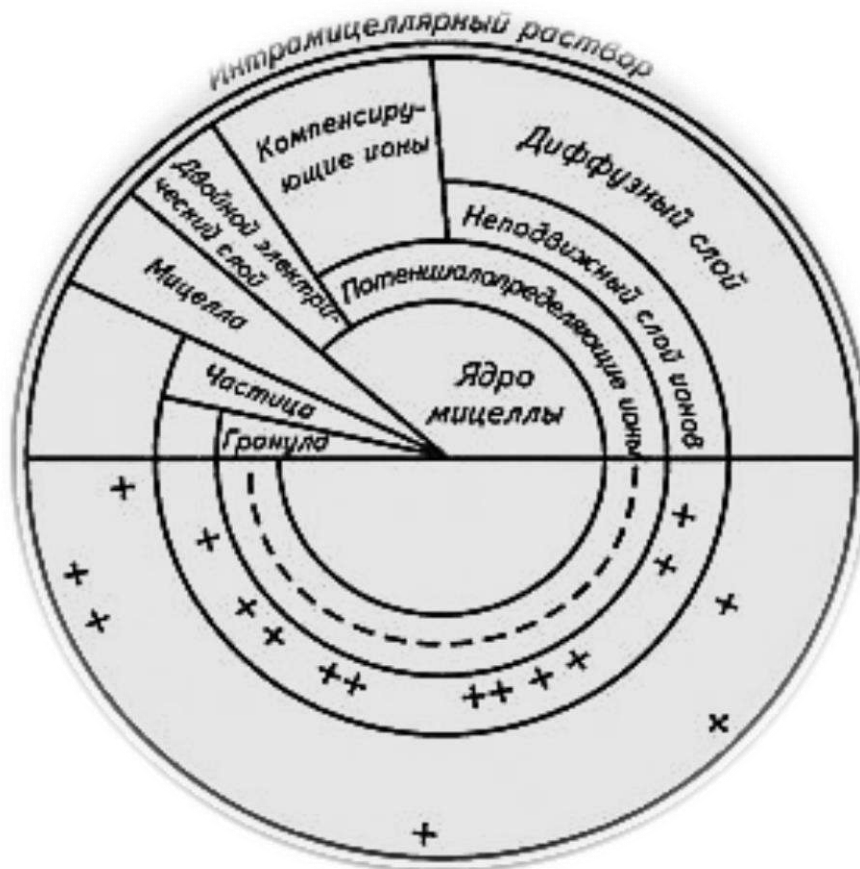


Рисунок 4.2. Строение коллоидной мицеллы

По степени сродства к воде коллоиды разделяют на *гидрофильные*, удерживающие повышенное количество воды (минералы монтмориллонитовой группы, гумусовые кислоты, гидроксид кремния и др.), и *гидрофобные*, связывающие небольшое количество воды (гидроксиды железа и алюминия, минералы группы каолинита и др.).

Коллоиды могут находиться в состоянии *золя*, то есть взвесей, или в виде студнеобразного осадка – *геля*. Переход коллоида из состояния золя в состояние геля называется *коагуляцией* (свертыванием), а обратный переход – *пептизацией*.

Коагуляция почвенных коллоидов происходит при взаимодействии противоположно заряженных коллоидных систем, дегидратации, добавлении электролитов. При высыхании и замораживании коллоидов в почвах происходит их коагуляция. Основным коагулирующим агентом в почвах часто служат ионы кальция. Коагуляция может быть обратимой и необратимой.

Пептизация происходит при набухании и растворении осадка, при увеличении щелочности среды, при замене двух- и трехвалентных катионов на одновалентные катионы калия, натрия и аммония.

Поглотительная способность почв

Свойство почвы задерживать, поглощать твердые, жидкие и газообразные вещества, находящиеся в соприкосновении с твердой фазой почвы, называется ее *поглощательной способностью*.

Создатель учения о поглотительной способности почвы академик К.К. Гедройц выделил несколько типов поглотительной способности:

➤ **Механическая поглотительная способность** - свойство почвы задерживать в своих порах частицы из фильтрующихся через почву суспензий. Механическое поглощение зависит от гранулометрического состава и сложения почвы. Глинистые и суглинистые почвы поглощают взвешенные частицы в большей степени, чем песчаные.

➤ **Физическая поглотительная способность (физическая адсорбция)** - концентрирование отдельных молекул на поверхности твердых почвенных частиц, обусловленное силой молекулярного притяжения. Чем сильнее степень раздробленности частиц и чем больше их общая поверхность, тем выше физическая поглотительная способность. Тонкодисперсные частицы почв могут притягивать как молекулы жидких веществ, так и молекулы газов (например, молекулы водяного пара из воздуха). В частности, наличие пленочной влаги вокруг почвенных частиц обусловлено поверхностными силами. Следует подчеркнуть, что сорбированные молекулы не входят в состав твердых частиц, а лишь концентрируются на их поверхности.

➤ **Физико-химическая или обменная поглотительная способность (физико-химическая адсорбция)** - это способность почвы обменивать некоторую часть катионов диффузного слоя коллоидной мицеллы на эквивалентное количество катионов, находящихся в почвенном растворе. В отличие от физической адсорбции, при этом поглощаются не целые молекулы, а отдельные ионы (катионы или анионы). Физико-химическая поглотительная способность обусловлена наличием на поверхности почвенных коллоидных частиц положительного или отрицательного потенциалоопределяющего электрического заряда. Так как большая часть почвенных коллоидов заряжена отрицательно, то из раствора преимущественно поглощаются положительно заряженные ионы, то есть катионы. Между почвенной высокодисперсной массой (почвенным поглощающим комплексом) и почвенным раствором существует подвижное равновесие. Обмен катионов почвенного раствора на катионы ППК при этом происходит эквивалентно. Так, один двухвалентный катион Ca^{2+} обменивается на два одновалентных катиона H^+ (K^+ , NH_4^+ и др.).

Почвенный поглощающий комплекс (ППК) - это совокупность минеральных и органических коллоидов почвы вместе с поглощенными ими ионами. ППК состоит из двух частей: коллоидов-адсорбентов и адсорбируемых веществ - различных катионов и анионов.

В состав коллоидов-адсорбентов входят минеральные, органические и органо-минеральные вещества:

Минеральные почвенные коллоиды:

- Группа глинистых минералов (монтмориллонит, бейделлит, каолинит, галлуазит, аллофаны и др.) - отрицательно заряженные коллоиды;
- Гидраты окиси кремния и марганца ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) - отрицательно заряженные коллоиды;
- Гидроксиды железа и алюминия ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) - амфолитоиды. В кислой среде они заряжены положительно, в щелочной - отрицательно.

Органические почвенные коллоиды:

- Коллоиды гумусовых веществ и прежде всего гуминовой кислоты - отрицательно заряженные коллоиды;
- Тела некоторых мелких бактерий, обладающих свойством физико-химического поглощения и обмена. У белковых тел в зависимости от реакции среды заряд может быть отрицательным или положительным.

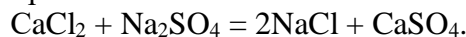
С ППК тесно связана емкость поглощения почвы. *Максимальное количество обменных катионов, выраженное в мг-экв/100г почвы, называется емкостью поглощения.* Песчаные почвы имеют очень малую емкость обмена - 1-5 мг-экв/100г; супесчаные - 7-8 мг-экв/100г; суглинистые - до 15-18 мг-экв/100г; глинистые - 25-30 мг-экв/100г и выше. Емкость обмена в

гумусовых горизонтах, как правило, выше, чем в материнской породе. Так, в верхнем горизонте чернозема она достигает 50-60 мг-экв/100г.

Разные типы почв отличаются не только величиной емкости поглощения, но и составом поглощенных катионов.

Почвы, поглощенные катионы которых представлены катионами металлов (преимущественно катионами щелочных и щелочноземельных металлов), называются **насыщенными**. К ним относятся черноземы, каштановые почвы, сероземы и ряд других почв, преимущественно аридных ландшафтов. Почвы, содержащие в составе ППК ионы водорода и алюминия, называются **ненасыщенными**. К ним относятся подзолистые почвы, красноземы и другие почвы, преимущественно гумидных ландшафтов.

➤ **Химическая поглощательная способность** - образование в почвенном растворе нерастворимых или малорастворимых соединений, которые выпадают в осадок и примешиваются к твердой фазе почвы. Например, возникновение новообразований гипса в почве протекает следующим образом:



➤ **Биологическая поглощательная способность** обусловлена присутствием в почве животных и растительных организмов, а также микроорганизмов. В процессе своего жизненного цикла растения, животные и микроорганизмы накапливают ряд химических элементов, необходимых для их нормальной жизнедеятельности. После отмирания накопленные элементы остаются в почве, тем самым обогащая ее.

Почвенный раствор. Кислотность, щелочность и буферность почвы

Почвенный раствор – это жидкая фаза почвы вместе с растворенными в ней веществами. В почвах с промывным типом водного режима в почвенном растворе преобладают органические кислоты и их соли; в южных степных и полупустынных почвах – минеральные кислоты и их соли; в черноземах данное соотношение примерно одинаковое.

Кислотность почвенных растворов обусловлена присутствием в почве органических и минеральных кислот, кислых и гидролитически кислых солей, а также поглощенных (обменных) ионов H^+ и Al^{3+} .

Различают следующие **виды почвенной кислотности**: актуальную (активную) и потенциальную, которая в свою очередь подразделяется на обменную и гидролитическую.

Актуальная кислотность обусловлена содержанием свободных ионов водорода в почвенном растворе и действует непосредственно на корневую систему и почвенные микроорганизмы. При определении этой формы кислотности концентрацию водородных ионов выражают в условных единицах, обозначая символом pH. Этот символ представляет собой отрицательный логарифм концентрации ионов водорода в растворе и получен следующим образом:

Чистая вода диссоциирует на ионы H^+ и OH^- : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

По закону действующих масс константа диссоциации (K) чистой воды равна:

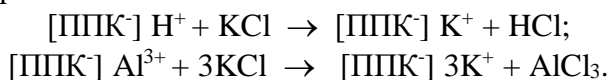
$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

При температуре 22° С дистиллированная вода, имеющая нейтральную реакцию, распадается на ионы в количестве 1/10 000 000 грамм-молекулы, то есть 10^{-7} моль на 1 л воды. Константа диссоциации при этом равна $1 \cdot 10^{-14}$. Из каждой молекулы образуется равное количество ионов H^+ и OH^- , следовательно $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л.

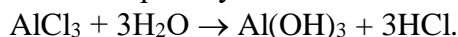
Абсолютные показатели концентрации ионов водорода очень малы, и ими неудобно пользоваться, поэтому для обозначения реакции почвы введен показатель pH - отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода, выраженной в граммах на 1 л раствора ($\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$). Так, если концентрация иона H^+ в 1 л равна 0,001 г, то $\text{pH} = 3$, если 0,0001, то $\text{pH} = 4$ и т.д. В зависимости от величины pH почвы относят к кислым ($\text{pH} < 7$), нейтральным ($\text{pH} = 7$) и щелочным ($\text{pH} > 7$).

Потенциальная кислотность зависит от наличия ионов водорода и алюминия в почвенном поглощающем комплексе, обладающих способностью обмениваться на другие ионы. В определение потенциальной кислотности входят обменная кислотность и гидролитическая.

Обменная кислотность определяется взаимодействием почвенно-поглощающего комплекса (ППК) с нейтральными солями:

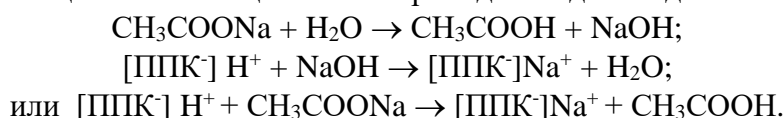


Полученная соль AlCl_3 легко гидролизуется в почве с образованием HCl :



Учитывая методом титрования количество образующейся в обоих случаях кислоты, определяем обменную кислотность почвы.

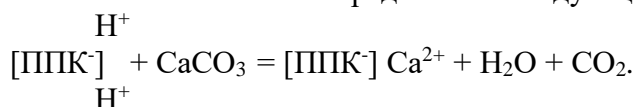
Гидролитическая кислотность обусловлена наличием ионов водорода, более прочно связанных с ППК и вытесняемых при взаимодействии почвы с растворами гидролитически щелочных солей или щелочей. Реакция может проходить в две стадии:



Количество образовавшейся уксусной кислоты определяют титрованием щелочью.

Следует отметить, что при этом в раствор переходит большее количество ионов водорода, чем при действии нейтральных солей (KCl). Гидролитически щелочная соль взаимодействует как с ППК, так и с почвенным раствором, поэтому гидролитическая кислотность больше обменной и является суммой актуальной и потенциальной кислотности. Эта величина используется на практике для расчета дозы извести на кислых почвах:

Процесс известкования кислых почв можно представить следующей реакцией:



Щелочность почвы – способность почвы подщелачивать почвенный раствор вследствие наличия в составе почвы гидролитически щелочных солей (**актуальная щелочность**), а также обменного натрия (**потенциальная щелочность**). Щелочность почв принято оценивать только по значениям актуальной щелочности. Для устранения щелочности почв используют гипс.

Буферность – способность почвы противостоять изменению реакции почвенного раствора. Различают *буферность против подкисления* и *буферность против подщелачивания*. Почвы, не насыщенные основаниями, имеющие в составе ППК обменные катионы водорода и алюминия, обладают высокой буферностью против подщелачивания и низкой – против подкисления. И наоборот, почвы, насыщенные основаниями, обладают высокой буферностью против подкисления и низкой – против подщелачивания. Буферность почвы увеличивается с утяжелением гранулометрического состава и увеличением содержания гумуса. Буферность почв определяет их устойчивость к техногенным воздействиям.

4.3. Уровни содержания химических элементов в почвах

Как уже было показано выше, почвы представляют собой относительно самостоятельную биокосную систему. Химические элементы в почвах входят в состав живых организмов, органических и минеральных соединений, почвенных растворов, газовых смесей. При определении кларковых содержаний химических элементов в почвах обычно учитываются все формы нахождения элементов в сумме, за исключением газовых смесей.

Сравнение кларков почв и горных пород позволяет выявить следующую закономерность: кларковые содержания химических элементов в почвах представляют собой усредненные значения кларков этих же элементов в горных породах. При этом данная

закономерность отмечается не только в масштабе всей планеты, но и в почвах отдельных регионов. Вероятнее всего, это объясняется биокосностью почв. Основная часть организмов приспосабливается не к максимальным или минимальным концентрациям химических элементов в среде обитания, а к средним их значениям [1].

В настоящее время большая часть почв равнинных территорий различных стран в той или иной степени задействована человеком в хозяйственной деятельности. В связи с этим содержание многих элементов в почвах в значительной степени стало зависеть от антропогенной нагрузки. Все это привело к тому, что во многих случаях установить среднее содержание химических элементов для почв до их хозяйственного использования не представляется возможным. Большую работу по изучению распределения химических элементов в почвах провел А.П. Виноградов [3]. Установленные им средние значения содержания химических элементов в почвах представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Кларки химических элементов в почвах, % массы

Элемент	Почвы	Элемент	Почвы
Ag	$n \cdot 10^{-5}$	Li	$3 \cdot 10^{-3}$
Al	7,13	Mg	$6,3 \cdot 10^{-1}$
As	$5 \cdot 10^{-4}$	Mn	$8,5 \cdot 10^{-2}$
B	$1 \cdot 10^{-3}$	Mo	$2 \cdot 10^{-4}$
Ba	$5 \cdot 10^{-2}$	N	$1 \cdot 10^{-1}$
Be	$6 \cdot 10^{-4}$	Na	$6,3 \cdot 10^{-1}$
Br	$5 \cdot 10^{-4}$	Ni	$4 \cdot 10^{-3}$
Ca	1,37	P	$8 \cdot 10^{-2}$
Cd	$5 \cdot 10^{-5}$	Pb	$1 \cdot 10^{-3}$
Ce	$5 \cdot 10^{-3}$	Rb	$1 \cdot 10^{-2}$
Cl	$1 \cdot 10^{-2}$	S	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Co	$8 \cdot 10^{-4}$	Sc	$7 \cdot 10^{-4}$
Cr	$2 \cdot 10^{-2}$	Se	$1 \cdot 10^{-6}$
Cs	$5 \cdot 10^{-4}$	Si	33
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	Sn	$1 \cdot 10^{-3}$
F	$2 \cdot 10^{-2}$	Sr	$3 \cdot 10^{-2}$
Fe	3,8	Th	$6 \cdot 10^{-4}$
Ga	$3 \cdot 10^{-3}$	Ti	$4,6 \cdot 10^{-1}$
Ge	$n \cdot 10^{-4}$	U	$5 \cdot 10^{-4}$
Hf	$6 \cdot 10^{-4}$	V	$1 \cdot 10^{-2}$
Hg	$1 \cdot 10^{-6}$	Y	$5 \cdot 10^{-3}$
J	$5 \cdot 10^{-4}$	Zn	$5 \cdot 10^{-3}$
K	1,36	Zr	$3 \cdot 10^{-2}$
La	$4 \cdot 10^{-3}$		

4.4. Экологические последствия загрязнения почв

Антропогенное воздействие, прямое или косвенное, как правило, приводит к изменению функций, состава, свойств и режимов почвы, к снижению ее природно-хозяйственной значимости, то есть к *деградации* [2, 6].

Для урбанизированных и промышленно развитых территорий нашей страны наиболее характерны такие негативные воздействия, как разрушение почвенного покрова (порча), загрязнение и захламливание земель.

Химическое загрязнение земель, происходящее в результате хозяйственной деятельности человека, характеризуется увеличением (появлением) количеств химических веществ в почвах, превышающих ранее существовавшие значения (фоновые или на начало сравниваемого периода).

В соответствии с ГОСТ 17.4.3.06-86 (Охрана природы. Почвы. Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ) среди загрязняющих почву веществ различают:

- педохимически активные вещества, изменяющие кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия в почвах и воздействующие таким образом на общую почвенно-геохимическую обстановку (преимущественно на макроэлементы и их соединения), ухудшая качество почвы и её плодородие;
- биохимически активные вещества, воздействующие в первую очередь на живые организмы: микрофлору, растения и животных;
- вещества, способные находится в почве в таких формах, которые ведут к их миграции в атмосферный воздух, растительность, поверхностные, грунтовые и подземные воды.

По степени возможного отрицательного воздействия на почву, растения, животных и человека все загрязняющие химические вещества антропогенного происхождения подразделяют на три класса опасности (ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения) (табл. 4.3):

- 1 класс - вещества высокоопасные;
- 2 класс - вещества умеренно опасные;
- 3 класс - вещества малоопасные.

Таблица 4.3

Классы опасности некоторых химических веществ

Класс опасности	Химическое вещество
1	мышьяк, кадмий, ртуть, селен, свинец, цинк, фтор, бенз(а)пирен; пестициды: атразин, гексахлорбутадиен, гранозан, ГХЦГ, гептахлор, ДНОК, ДДТ, карбатион, метафос, ПХК, ПХП, севин, тордон, тиодан, ТМТД
2	бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром; пестициды: агелон (атразин+прометрин), 2,4-Д, далапон, карбофос, купрозан, кельтан, нитрафен, пропанид, симазин, трефлан, хлорофос, ялан, рогор
3	барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, ацетофенон; пестициды: банвел Д, дактал, дилор, мильбекс, полидим, поликарбацин, прометрин, трихлорацетат натрия, тедион, цинеб, эрадикан

Попадая в почву, загрязняющие вещества способны мигрировать горизонтально и (или) вертикально по почвенному профилю, переходя в другие объекты природной среды – в атмосферу, природные воды, живые организмы (транслокация). Кроме того, под воздействием различных факторов они могут либо разлагаться, либо трансформироваться в еще более токсичные вещества, или, наоборот, образовывать нетоксичные продукты (детоксикация). Продолжительность сохранения активности загрязняющего вещества, характеризующая степень его устойчивости к процессам разложения и трансформации, называется **персистентностью**.

Наиболее распространенными химическими загрязнителями почвенного покрова в настоящее время являются тяжелые металлы, углеводороды нефти, пестициды, полициклические ароматические углеводороды и др.

Список литературы к главе 4

1. Алексеенко, В.А. Экологическая геохимия [Текст] : учебник / В.А. Алексеенко. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
2. Баева, Ю.И. Судебная экология [Текст] : учебное пособие: в 6 т. – Т.1: Исследование экологического состояния объектов почвенно-геологического происхождения / Ю.И. Баева, Н.А. Черных. – 2-ое изд., стер. - М.: Изд-во РУДН, 2018. – 252 с.
3. Виноградов, А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А.П. Виноградов. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 234 с.
4. Добровольский, В.В. География почв с основами почвоведения [Текст] : учебник / В.В. Добровольский. – М.: Высшая школа, 1989. – 320с.
5. Ковда, В. А. Основы учения о почвах / В.А. Ковда. – М.: Наука , 1973. – Кн. 2. 486 с.
6. Мотузова, Г.В. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия [Текст] : учебник / Г.В. Мотузова, Е.А. Карпова Е.А. – М.: Изд-во МГУ, 2013. – 304 с.
7. Орлов, Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. - М.: Изд-во Московского университета, 1985. – 375 с.

Контрольные вопросы к разделу I

1. Что представляет собой атмосфера? Строение атмосферы.
2. Дайте краткую характеристику химического состава атмосферы.
3. В каком слое атмосферы Земли находится озоновый слой?
4. Изложите суть проблемы истощения озонового слоя Земли.
5. Перечислите основные химические процессы, протекающие в атмосфере.
6. Каковы источники поступления загрязняющих веществ в атмосферу?
7. Перечислите основные экологические проблемы, связанные с загрязнением атмосферы.
8. Что представляет собой фотохимический смог?
9. Изложите причины образования кислотных дождей.
10. В чем могут выражаться последствия выпадения кислотных дождей?
11. Раскройте суть парникового эффекта?
12. Каковы возможные последствия усиления парникового эффекта?
13. Какие газы относят к парниковым?
14. Что представляет собой литосфера?
15. Дайте определение земной коры. Есть ли различия в понятиях «литосфера» и «земная кора»?
16. Дайте краткую характеристику двух основных типов земной коры: континентальной и океанической.
17. Перечислите основные закономерности распределения химических элементов в литосфере.
18. Дайте определение кларка химического элемента.
19. В чем суть химического выветривания?
20. Определите основные закономерности перераспределения химических элементов в литосфере в процессе хозяйственной деятельности человека.
21. Дайте определение гидросферы.
22. Что представляет собой Мировой океан?
23. Дайте характеристику малого и большого круговоротов воды на Земле.
24. Перечислите факторы, определяющие формирование элементного состава природных вод.
25. Какие классификации природных вод по химическому составу вы знаете?
26. Перечислите основные компоненты химического состава природных вод.
27. Дайте краткую характеристику главных (содержащихся в наибольшем количестве) ионов в природных водах.
28. Какие газы наиболее распространены в поверхностных природных водах?
29. Какие показатели качества воды вы знаете?
30. Чем обусловлены кислотность и щелочность воды?
31. Дайте определение окисляемости воды.
32. Что такое ХПК и БПК?
33. Какие свойства воды можно охарактеризовать с помощью окислительно-восстановительного потенциала?
34. В чем состоят основные различия химического состава континентальных и океанических вод?
35. Дайте определение эвтрофирования (эвтрофикации) водоемов.
36. Охарактеризуйте стадии эвтрофирования водных экосистем.
37. Перечислите основные экологические проблемы загрязнения природных вод.
38. Дайте определение почвы.
39. Перечислите основные факторы почвообразования и дайте им краткую характеристику.
40. Перечислите основные почвообразовательные процессы и дайте им краткую характеристику.

41. Дайте определение процесса гумификации.
42. Что такое оподзоливание, дерновый процесс и лессиваж?
43. В чем суть процессов оглинения и оглеения, а также болотного процесса?
44. Что представляют собой процессы засоления, осолодения и осолонцевания?
45. В чем суть процесса латеритизации?
46. Перечислите основные химические свойства почвы.
47. Что представляет собой органическое вещество почвы?
48. Дайте определение гуминовых кислот и фульвокислот.
49. Представьте схематично строение коллоидной мицеллы. Охарактеризуйте состав почвенных коллоидов.
50. Чем обусловлена поглощательная способность почв? Перечислите основные типы поглощательной способности.
51. Что такое кислотность, щелочность и буферность почвы? Дайте определения.
52. Какие виды кислотности и щелочности почвы вы знаете?
53. Обозначьте экологические последствия химического загрязнения почв.



<https://pixabay.com/ru/>

«Чрезвычайно характерно для всего живого то, что химические элементы, раз попавшие в его циклы, почти из них не выходят, в них остаются вечно».

В.И. Вернадский

«Живые организмы создают в биосфере круговороты важнейших биогенных элементов, которые попеременно переходят из живого вещества в неорганическую материю. Эти циклы делят на две основные группы: круговороты газов и осадочные круговороты. В первом случае главный поставщик элементов – атмосфера (углерод, кислород, азот), во втором – горные осадочные породы (фосфор, сера и др.)».

В.В. Докучаев

Раздел II. Химические процессы в биосфере

Глава 5. Миграция химических элементов в природных средах

5.1. Понятие о биосфере

Биосфера (греч. *bios* – жизнь, *sphaira* – шар, *сфера*) – своеобразная оболочка Земли, содержащая всю совокупность живых организмов и ту часть вещества планеты, которая находится в непрерывном обмене с этими организмами. Живая оболочка Земли (совокупность всех ее живых организмов), составляющая около $3 \cdot 10^{-9}$ ее массы, «теснейшим образом связана со строением земной коры, входит в ее механизм и в этом механизме исполняет величайшей важности функции, без которых он не мог бы существовать» (В.И. Вернадский).

Биосфера проникает во всю гидросферу, верхнюю часть литосферы и нижнюю часть атмосферы.

Французский учёный-естествоиспытатель Жан Батист Ламарк в начале XIX века впервые предложил концепцию биосферы, ещё не введя даже самого термина. Термин «биосфера» был предложен австрийским геологом и палеонтологом Эдуардом Зюссом в 1875 году.

Целостное учение о биосфере было разработано и развито академиком Владимиром Ивановичем Вернадским («Биосфера», 1926), который рассматривал совокупность живых организмов Земли - "живое вещество" - как единый всеобщий фактор, который вовлекает в круговорот косную материю планеты, аккумулирует энергию Космоса и преобразует ее в энергию земных процессов [2]. Рассматривая биосферу как оболочку Земли, населенную живыми организмами и продуктами их жизнедеятельности, он подчеркивал, что состав биосферы определяется деятельностью живых организмов, а также является результатом их совокупной химической активности в настоящем и прошлом. Таким образом, В.И. Вернадский впервые отнёс живым организмам роль главнейшей преобразующей силы планеты Земля.

Согласно представлениям В.И. Вернадского, биосфера состоит из нескольких разнородных компонентов: главный и основной - это *живое вещество*, совокупность всех живых организмов, населяющих Землю. В процессе жизнедеятельности живые организмы взаимодействуют с неживым (абиогенным) - *косным веществом*. Такое вещество образуется в результате процессов, в которых живые организмы не принимают участия, например, изверженные горные породы. Следующий компонент - *биогенное вещество*, создаваемое и перерабатываемое живыми организмами (газы атмосферы, каменный уголь, нефть, торф, известняк, мел, лесная подстилка, почвенный гумус и т.д.). Еще одно составляющее биосферы - *биокосное вещество* - результат совместной деятельности живых организмов (вода, почва, кора выветривания, осадочные породы, глинистые материалы) и косных (абиогенных) процессов.

Таким образом, *биосфера Земли* – это открытая сложная многокомпонентная саморегулирующаяся, связанная с космосом система живого вещества и минеральных соединений, образующая внешнюю оболочку планеты (В.А. Ковда, 1985) [4].

Целостность и устойчивость биосферы обеспечивает обмен веществом и энергией между ее компонентами (живым, биокосным, биогенным и косным веществом) и окружающей средой.

Ноосфера (от греч. *noos* — разум) - это биосфера, разумно управляемая человеком. Ноосфера является высшей стадией развития биосферы, связанной с возникновением и становлением в ней цивилизованного общества, с периодом, когда разумная деятельность человека становится главным фактором развития на Земле.

Понятие «ноосфера» было предложено профессором математики Сорбонны Эдуардом Леруа (1870—1954), который трактовал её как «мыслящую» оболочку, формирующуюся человеческим сознанием. Э. Леруа подчёркивал, что пришёл к этой идее совместно со своим другом - крупнейшим геологом и палеонтологом-эволюционистом, и католическим философом Пьером Тейяром де Шарденом. При этом Леруа и Шарден основывались на лекциях по геохимии, которые в 1922/1923 годах читал в Сорбонне В. И. Вернадский (1863 - 1945).

Несмотря на сравнительно небольшое содержание живых организмов в земной коре, их деятельность во многом определяет протекающие на поверхности Земли геохимические процессы.

Границы биосферы определяются границами существования живых организмов (рис. 5.1). Весь Мировой океан заселен организмами: они живут и в Марианской впадине, и подо льдами Ледовитого океана и Антарктиды. В атмосфере жизнь выявлена не только в пределах атмосферы, но и в стратосфере (жизнеспособные организмы были обнаружены даже на высоте около 80 км) [1]. При этом активная жизнь большинства организмов проходит до высот около 13 км. В пределах континентов нижняя граница биосферы проходит по меняющимся глубинам, обусловленными в основном особенностями подземных вод. В ряде районов активные и разнообразные формы микрофлоры обнаружены на глубинах около 3 км.

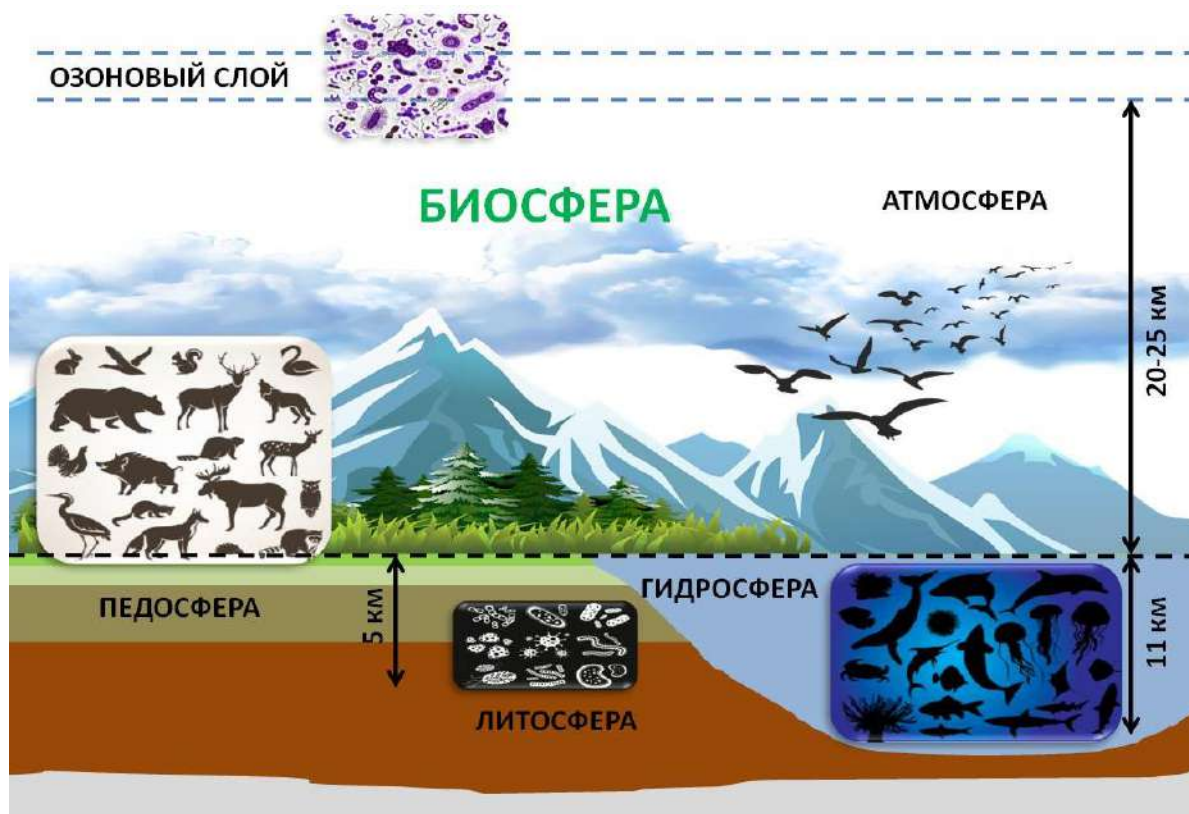


Рисунок 5.1. Границы биосферы

5.2. Миграционные процессы в биосфере

Миграция - это процесс перемещения химических элементов в пространстве и во времени, приводящий к их концентрации или рассеянию.

Перемещение элементов в биосфере можно представить в виде почти замкнутого цикла. При этом часть элементов не только постоянно поступает из мантии и космоса в биосферу, но и мигрирует из неё в глубинные зоны земной коры и в космос. При этом для перемещения какой-либо массы вещества необходима энергия, формы которой могут быть довольно разнообразны. Источники энергии, расходуемой на Земле, можно разделить на четыре основные группы:

- **Энергия гравитационных сил** проявляется в расслоении Земли на оболочки, когда преимущественно лёгкие атомы слагают верхние оболочки, а тяжёлые – ядро. С данным видом энергии связано в большинстве случаев механическое перемещение вещества на поверхности планеты;

- **Космическая энергия.** Практически вся космическая энергия, поступающая на Землю, может быть сведена к энергии солнечных лучей, которая в основном определяет тепловые режимы Мирового океана и атмосферы, а, следовательно, и перемещения масс воды и газовых смесей. С энергией Солнца связан и процесс фотосинтеза. В результате взаимодействия космического излучения с газами атмосферы возникают нейтроны, участвующие в ядерных реакциях. Так, под воздействием космических лучей азот атмосферы превращается в углерод и радиоактивный изотоп водорода тритий (^3H или T). В процессе ядерных реакций, вызванных космическим излучением, образуются радиоактивные изотопы ^{10}Be , ^{22}Na , ^{26}Al , ^{36}Cl

- **Энергия радиоактивного распада**, с которой многие учёные связывают большинство тектонических движений. Несмотря на относительно небольшие количества существующих сейчас в горных породах радиоактивных элементов, суммарного количества

выделенной ими энергии за геологическую историю Земли достаточно для расплавления массы горных пород;

➤ *Теплота глубин земного шара.* Энергию остаточной теплоты глубин земного шара одни учёные связывают с радиоактивными процессами, другие – с остаточной теплотой звезды. Верхние оболочки Земли получают тепловую энергию из глубин планеты, и с ней связаны очень многие геологические процессы, приводящие к миграции химических элементов;

➤ Иногда отдельно выделяют *энергию живого вещества*, но более корректно было бы говорить о проявлении ранее накопленной живым веществом энергии.

Виды миграции химических элементов

Поведение химических элементов в биосфере различно. Одни элементы (активные мигранты), такие как H, N, C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Mn, Fe, и др., легко образуют химические соединения, вступают в химические реакции. Другие же элементы (Zr, Hf, Nb, Pt, Os, Ir и др.) почти не участвуют в реакциях. Эти неактивные мигранты передвигаются в биосфере пассивно при механическом перемещении частиц горных пород и минералов с водой, ледниками, воздушными массами. К неактивным мигрантам относятся также инертные газы - Ge, Ne, Kr, Xe, которые практически не способны к химическим реакциям, в связи с чем играющие малую роль в биосфере и экосистемах.

По способу миграции активные мигранты делятся на воздушные и водные:

▪ *Воздушные мигранты* (H, N, C, O) образуют газообразные соединения; их миграция и накопление определяют важнейшие геохимические особенности среды. Данные элементы играют ведущую роль в биосфере, так как образуют органическое вещество;

▪ К *водным мигрантам* относят элементы, мигрирующие преимущественно в почвенных, грунтовых, поверхностных водах в виде ионов, недиссоциированных молекул и коллоидных частиц. Это большая часть элементов: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Mn, Fe, Co, Ni, V и др. Водные мигранты уступают по значению воздушным [3].

Миграция химических элементов в современной биосфере представлена механической, физико-химической, биогенной и техногенной видами миграций [6].

➤ ***Механическая миграция*** – механическое перемещение химических элементов без изменения форм их нахождения. Таким образом перемещаются обломки минералов в поверхностных водах и атмосфере, воды рек, газы атмосферы и т.д. Данный вид миграции не зависит непосредственно от химических процессов; особое значение имеют размеры и плотность частиц. Механическая миграция обусловлена «работой» рек, течений, ветра, ледников, вулканов. В результате механической миграции образуется делювий, пролювий, аллювий, морена, лессы и другие осадочные породы. Эта миграция существенна для элементов – пассивных мигрантов, и мала для элементов - активных мигрантов.

Механическая миграция происходит в водной и воздушной среде. В атмосфере есть распыленные частицы твердых и жидких веществ, эти взвеси называют аэрозолями. Аэрозольные частицы поступают из суши и моря и попадают обратно в составе атмосферных осадков и в форме сухих осадений. Над океаном в составе аэрозолей преобладают растворимые в морской воде соли, на суше в обмен с атмосферой вступает твердое вещество литосферы. Частицы почвы, пород, вулканического пепла мигрируют на десятки тысяч километров. Ветром поднимаются не только мелкие обломки пород, но и рыхлые продукты выветривания и почвообразования; в гумусе, органических остатках, на поверхности глинистых минералов аккумулярованы некоторые элементы. Значительное влияние на механическую миграцию химических элементов оказывают поверхностные воды суши.

➤ ***Физико-химическая миграция*** – миграция и сопровождающие ее химические реакции для таких форм нахождения химических элементов как водные растворы и газовые смеси. К данному виду миграции относят также диффузию, процессы радиоактивного распада, явление изоморфизма, процессы сорбции.

Так как физико-химическая миграция происходит или в природных водах, или в атмосфере, то ее соответственно делят на водную и воздушную миграции.

■ **Водная миграция.** Химические элементы мигрируют в ионных, молекулярных и коллоидных растворах. Интенсивность водной миграции элементов в значительной степени зависит от физико-химических свойств вод, особенно от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий.

Интенсивность водной миграции характеризуется коэффициентом водной миграции (**K**), равным отношению содержания элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в породе, по которой или в которой перемещаются воды:

$$K = m \cdot 100 / a \cdot n,$$

где **m** – содержание в водах, г/л; **n** – содержание в породах, %; **a** – минерализация воды, г/л.

Чем выше коэффициент водной миграции, тем сильнее элементы выщелачиваются из пород, тем интенсивнее их водная миграция. По величине коэффициента водной миграции А.И. Перельман (1989) разделил элементы на 4 группы [7]:

1. Очень подвижные мигранты ($K = n \cdot 10 - n \cdot 100$).
2. Легкоподвижные ($K = n - n \cdot 10$).
3. Подвижные ($K = 0,1n - n$).
4. Слабоподвижные и инертные ($K = 0,01$ и менее).

■ **Миграция газов.** Первоисточником газов атмосферы Земли являлся процесс дегазации мантии. В современной биосфере дифференциация химических элементов в системе поверхность суши – атмосфера – поверхность океана является результатом длительной деятельности живого вещества, а существующая динамика циклических процессов миграции элементов в газопаровой форме обусловлена главным образом современными биогеохимическими процессами [3].

■ **Миграция с атмосферными осадками.** С атмосферными осадками происходит значительный перенос веществ. В атмосферных осадках преобладают те же ионы, что и в поверхностных водах. Они поступают за счет растворения газов воздуха, переноса ветром солей с моря, растворения солей и пыли континентального происхождения, вулканических выбросов.

➤ **Биогенная миграция** – миграция химических элементов, связанная с жизнедеятельностью организмов. Процессы синтеза и разложения, постоянная смена отмерших организмов новыми, обуславливают ход миграции химических элементов в биосфере. В результате, в соответствии с законом В.И. Вернадского, «любое перемещение химических элементов происходит либо при непосредственном участии живого вещества, либо в среде, геохимические особенности которой обусловлены этим живым веществом».

➤ **Техногенная миграция** – миграция химических элементов, вызванная деятельностью человека. Ее роль в поведении элементов в биосфере непрерывно возрастает.

Важность и необходимость геохимического изучения техногенной миграции была установлена В. И. Вернадским и А. Е. Ферсманом в начале XX столетия. Однако огромное практическое значение такого подхода выявилось только во второй половине XX века, когда резко возросло влияние техногенеза на природную среду. Осуществляя техногенную миграцию, человечество ещё плохо знает её законы, новые явления, которые возникают на нашей планете. Часть планеты, охваченная техногенезом, представляет собой особую систему – техносферу.

Техногенез – это процесс трансформации окружающей среды под воздействием различных видов технической деятельности человека.

Техносфера – часть биосферы, коренным образом преобразованная человеком в технические и техногенные объекты (ресурсы, здания, дороги, механизмы, сооружения и др.), становящиеся частью ноосферы с целью удовлетворения социально-экономических потребностей [9].

В техносфере происходит грандиозная миграция химических элементов. Ежегодно перемещаются миллиарды тонн угля, нефти, газа, руд и др. В течение коротких отрезков времени рассеиваются месторождения полезных ископаемых, накопленные природой за миллионы лет. С продукцией сельского хозяйства и промышленности элементы мигрируют на огромные расстояния.

Выделяют два геохимических типа техногенной миграции:

- Техногенная миграция, унаследованная от биосферы, но изменённая в техносфере.
- Техногенная миграция, чуждая биосфере. В техносфере протекает множество химических реакций, находящихся в резком противоречии с природными условиями. В большом количестве производятся химические соединения, ранее не существовавшие в биосфере (искусственные полимеры, пластмассы, ядохимикаты и т. д.). Новым является производство атомной энергии, получение радиоактивных изотопов. Наконец, несвойственные биосфере экспорт-импорт и другие виды миграции, подчиняющиеся социальным законам. Для характеристики подобных процессов недостаточно старых понятий и методов, необходимы новый понятийный аппарат и новые подходы к исследованиям [5].

Типы миграции химических элементов

Химические элементы, находящиеся в биосфере, образуют различные, относительно устойчивые системы, получившие название «*формы нахождения*». В зависимости от форм нахождения (часто определяющих доступность химических элементов организмам) выделяют *три основных типа миграции* [1]:

➤ *Первый тип миграции* – изменение формы нахождения элементов без их значительного перемещения, например, переход элемента из минеральной формы в водные растворы, из почвы (породы) в растения и т.д. Для его характеристики используют коэффициенты перехода элементов из одной формы в другую. Впервые такой коэффициент был приведён Б.Б. Пылиновым для биогенной формы – коэффициент биологического поглощения, равный отношению содержания элемента в золе растения к содержанию данного элемента в почвах (породах), на которых произрастает растение. Рассматриваемый процесс (несмотря на практическое отсутствие перемещения) часто играет значительную роль в природной и техногенной миграциях элементов. При значениях коэффициента биологического поглощения больше единицы идёт выборочное «перекачивание» элементов из почв. При последующем отмирании растений минеральная часть опада в подстилке лесов будет иметь более высокое содержание этих элементов, чем нижележащие почвенные горизонты;

➤ *Второй тип миграции* – перемещение элемента без изменения формы его нахождения. Например, перемещение аэрозолей в атмосфере, обломков минералов в поверхностных водах или элементов, находящихся в растворе, при движении поверхностных и подземных вод;

➤ *Третий тип миграции* объединяет два предыдущих и состоит в перемещении элементов с изменением форм их нахождения: перемещение элементов в подземных водах, растворяющих минералы на месторождениях; переход из минеральной формы в биогенную при мощном чехле рыхлых отложений и т. д. Этот тип миграции является преобладающим в биосфере.

Факторы миграции химических элементов

При изучении миграционных процессов химических элементов необходимо установить причины миграции, чтобы объяснить образование повышенных или пониженных содержаний элементов в горных породах, атмосферном воздухе, почвах, водах, растениях и животных. Все причины миграции А.Е. Ферсман условно разделил на две группы:

➤ *Внутренние* факторы миграции определяются свойствами атомов и их соединений. От них зависит способность элементов давать летучие, растворимые или инертные формы. К ним относятся:

- электростатические свойства ионов;
- ионный потенциал – отношение заряда иона к его радиусу,
- энергетический коэффициент ионов (отражает последовательность кристаллизации минералов из растворов и расплавов и обусловлен, в основном, энергией их кристаллических решеток);
- свойства связи соединений, включая строение кристаллической решетки (определяют способность соединения противостоять разрушению);
- химические свойства соединений (это уже с учётом условий среды – например, более высокой устойчивости кислородных соединений в большинстве гипергенных обстановок);
- гравитационные свойства атомов (проявляются при кристаллизации, седиментации, выветривании);

- радиоактивные свойства.

➤ *Внешние* факторы миграции (обусловлены средой, окружающей мигрирующие элементы) - ландшафтно-геохимические условия, определяющие поведение элементов в различных химических (окислительно-восстановительных, кислотно-щелочных) обстановках:

- температура (в целом повышение ускоряет физико-химическую миграцию, а для некоторых видов миграции, например, биогенной, нужны определённые диапазоны температур);
- давление (повышение давления в равновесной системе приводит к изменению системы в сторону уменьшения объёма);
- степень электролитической диссоциации (зависит от соотношения свойств растворителя и растворяемого вещества, температуры раствора и его концентрации);
- концентрация водородных ионов, определяющая кислотность-щёлочность среды (рН);
- окислительно-восстановительный потенциал;
- поверхностные силы коллоидных систем (определяют масштабы селективной сорбции);
- комплексы типоморфных элементов или ионов в почвах и водах (к типоморфным, по А.И. Перельману, относятся «распространённые элементы, наиболее интенсивно мигрирующие и накапливающиеся в ландшафте»);
- геоморфологические факторы (рельеф);
- радиационные характеристики среды;
- жизнедеятельность организмов и техногенез – наиболее сложные по механизму влияния.

Геохимические барьеры

По определению А.И. Перельмана (1961), *геохимические барьеры* – это «те участки земной коры, на которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрирование».

Существует два основных типа геохимических барьеров:

➤ *Природные барьеры* располагаются на участках изменения факторов миграции и смены геохимической обстановки, вызванных природными особенностями конкретного участка биосферы;

➤ *Техногенные барьеры* располагаются на участках изменения факторов миграции и смены геохимической обстановки, являющихся результатом антропогенной деятельности.

Оба типа геохимических барьеров подразделяются на четыре класса:

- *Физико-химические барьеры* связаны с изменением физико-химической обстановки. В настоящее время детально разработана классификация физико-химических барьеров. Среди

них выделяют следующие: сероводородный, глеевый, кислородный, кислый, щелочной, испарительный, сорбционный и термодинамический;

- *Биогеохимические барьеры* представляют собой накопление химических элементов живыми организмами. Они связаны в основном с первым типом миграции элементов и относятся к числу наиболее распространенных барьеров в биосфере;

- *Механические барьеры* в основном связаны со вторым типом миграции элементов, а в пределах биосферы – преимущественно с миграцией элементов в минеральной или коллоидной форме, и представляют собой участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции;

- *Социальные барьеры* созданы искусственно на участках, где в природных условиях не возникают. Это зоны складирования и захоронения промышленных и бытовых отходов. Социальные барьеры связаны с техногенной миграцией элементов.

Накопление химических элементов (соединений) на геохимических барьерах часто приводит к их аномальным концентрациям. При определённых условиях концентрация и общее содержание элементов на барьере резко возрастают, образуются месторождения полезных ископаемых. До недавнего времени эти процессы были только природными. Сейчас техногенные процессы достигли таких масштабов, что и на природных, и на техногенных барьерах возможно накопление определённых элементов в промышленных концентрациях [1].

А.И. Перельман вывел формулу для расчета концентрации элементов на геохимических барьерах:

$$h = \frac{m_1 - m_2}{a_1 - a_2},$$

где h – содержание рассматриваемого элемента, концентрирующегося на барьере; k – коэффициент, зависящий от инертной массы на барьере; m_1 – содержание рассматриваемого элемента в миграционном потоке до барьера; m_2 – содержание рассматриваемого элемента в миграционном потоке после барьера; a_1 – содержание всех веществ в потоке до барьера; a_2 – содержание всех веществ в потоке после барьера.

Из формулы видно, что для накопления определенного элемента на барьере не обязательно его высокое содержание в миграционном потоке. Так, если какой-либо участок является барьером только для одного (или нескольких) элемента (элементов), а у большинства остальных элементов на этом участке интенсивность миграции не изменяется, то даже при низкой концентрации рассматриваемого элемента в мигрирующем потоке его концентрация на барьере может со временем быть очень высокой.

Геохимические барьеры отличаются друг от друга не только концентрациями определённых элементов и их общим количеством на барьере, но и величиной самих барьеров. В зависимости от этого критерия А.И. Перельман выделил макро-, мезо- и микробарьеры.

- *Макробарьеры* – геохимические барьеры шириной до первых километров и длиной тысячи километров (современные и древние зоны смешивания пресных речных вод с солёными морскими);

- *Мезобарьеры* – протяжённость доходит до десятков километров при ширине до сотен метров (краевые зоны болот, где отлагаются многие элементы, сносимые с водоразделов);

- *Микробарьеры* – размеры колеблются от нескольких миллиметров до первых метров (возникают на отдельно разлагающихся на дне водоёма раковинах или рыбах; в родниках, на месте выхода на дневную поверхность глеевых вод, из которых в присутствии свободного кислорода воздуха отлагается окислившееся трёхвалентное железо и т.д.

В случаях, когда к одному и тому же барьеру поступают химические элементы (соединения) из разных миграционных потоков, возникают *многосторонние барьеры*. Часто при поступлении нескольких миграционных потоков в одно место геохимический барьер образуется именно за счёт слияния этих потоков. Тогда возможно образование не только многосторонних, но и *комплексных барьеров* (пространственное наложение друг на друга нескольких разных геохимических барьеров).

Барьеры разделяют также в зависимости от положения в пространстве поступающих к ним миграционных потоков. Если они продвигаются в горизонтальном направлении,

например, по границе почв и подстилающих их горных пород, то формируются *латеральные геохимические барьеры*. При вертикальном и слабонаклонном продвижении миграционного потока (независимо от того, сверху вниз или снизу вверх) формируются *вертикальные (радиальные) барьеры*.

5.3. Виды загрязнений окружающей среды

В любой экосистеме живые организмы, в том числе и человек, и окружающая их внешняя среда находятся в тесной взаимосвязи. Связь эта создается и поддерживается постоянно действующими потоками вещества и энергии, поддержание стабильности которых – основа существования живых организмов. Нарушение же потоков веществ под влиянием постоянно усиливающейся хозяйственной деятельности человека ведет к постепенной деградации отдельных экосистем и биосферы в целом.

Загрязнение относится к числу наиболее опасных видов деградации биосферы. В настоящее время существует множество определений, что такое загрязнение окружающей среды. Ниже приведены некоторые из них:

«**Загрязнение** – все то, что не в том месте, не в то время и не в том количестве, какое естественно для природы, что выводит ее системы из состояния равновесия, отличается от обычно наблюдаемой нормы и (или) желательного для человека» (Н.Ф. Реймерс, 1994 г.).

Загрязнение окружающей среды - это привнесение в окружающую среду или возникновение в ней новых, обычно не характерных физических, химических или биологических агентов, или превышение их естественного среднесуточного уровня в различных компонентах, приводящее к негативным воздействиям (Экологическая энциклопедия, 2010 г.).

Загрязнение окружающей среды – это неблагоприятное изменение окружающей среды, которое целиком или частично является результатом человеческой деятельности, прямо или косвенно меняет распределение приходящей энергии, уровни радиации, физико-химические свойства окружающей среды и условия существования живых существ (Ф. Рамад, 1981).

Загрязнение окружающей среды подразделяют на *природное*, вызванное какими-то естественными причинами: извержение вулканов, разломы земной коры, стихийные пожары, пыльные бури и т. д., и *антропогенное*, возникающее в связи с хозяйственной деятельностью человека.

В настоящее время существует множество классификаций загрязнений окружающей среды:

- по объектам: загрязнение вод (поверхностных и подземных), атмосферы, почвенного покрова и т. п.;
- по масштабам: локальное, региональное, глобальное;
- по характеру воздействия на объекты окружающей среды и по природе действующих факторов: механическое, физическое, химическое, биологическое.

➤ **Механическое** – загрязнение материалами, оказывающими механическое воздействие без химических изменений (например, свалки мусора, поступление пыли в атмосферу и др.);

➤ **Физическое загрязнение** - это тепловое, световое, шумовое, вибрационное, электромагнитное и радиоактивное загрязнения. *Тепловое загрязнение* – изменение температуры среды в связи с выбросами нагретых или охлажденных газов, воздуха, воды в окружающую среду. *Световое загрязнение* – нарушение естественной освещенности среды. *Шумовое загрязнение* – увеличение интенсивности и повторяемости шума сверх природного уровня. *Вибрационное загрязнение* возникает в результате работы разных видов транспорта, вибрационного оборудования. *Электромагнитное загрязнение* – изменение электромагнитных свойств окружающей среды. Источниками электромагнитного загрязнения являются линии электропередач, радио и телецентры, радиолокаторы. *Радиоактивное*

загрязнение – превышение природного радиоактивного уровня среды. Источниками радиоактивного загрязнения окружающей среды являются ядерные взрывы, захоронение радиоактивных отходов, аварии на атомных станциях и др.;

➤ **Химическое загрязнение** – изменение естественных химических свойств окружающей среды в результате выбросов промышленными предприятиями, транспортом, сельским хозяйством различных загрязняющих веществ (тяжелых металлов, пестицидов, диоксинов и др.);

➤ **Биологическое загрязнение** включает в себя бактериальное и органическое. *Бактериальное загрязнение* – привнесение в среду болезнетворных микроорганизмов, способствующих распространению различных заболеваний. *Органическое загрязнение* – загрязнение экосистем веществами, способными к брожению, гниению: отходами пищевых, целлюлозно-бумажных производств, не очищенными канализационными сточными водами. К биологическому загрязнению можно отнести *переселение животных* в новые экосистемы, где отсутствуют их естественные враги. Такое переселение может привести к взрывообразному росту численности переселенных животных и иметь непредсказуемые последствия.

5.4. Классификации загрязняющих веществ

В настоящее время в мире производится около 80 тыс. видов химических веществ, каждый год на рынок поступает более тысячи новых. При этом значительная их часть после использования бесконтрольно попадает в окружающую среду, постепенно изменяя состав компонентов биосферы.

Загрязняющие вещества можно классифицировать по различным признакам:

- химическая природа вещества (органические, минеральные или органо-минеральные; естественного или искусственного происхождения);
- фазовое состояние;
- источники поступления в окружающую среду;
- характер воздействия на компоненты биосферы;
- токсичность для живых организмов;
- технофильность и др.

Технофильность - показатель использования вещества человеком в хозяйственной деятельности (данный термин предложен А.И. Перельманом). Коэффициент технофильности химического элемента определяется как отношение средней ежегодной мировой добычи элемента (в тоннах) к кларку этого элемента в литосфере.

Коэффициент технофильности не является постоянной величиной. Чем интенсивнее элемент используется человеком в хозяйственной деятельности, тем выше значение этого показателя (табл. 5.1). Максимальный уровень технофильности характерен для углерода, основного компонента органических веществ, составляющих основу различных видов топлива. Так, масштабы ежегодной добычи угля и нефти составляют миллиарды тонн. Высоко потребление хлорида натрия, который используется как в производственных целях, так и с пищей.

Особую группу веществ в биосфере составляют ксенобиотики – вещества, не свойственные природе. Среди них есть вещества, близкие к природным, а также вещества, не имеющие аналогов в природе.

При этом действие загрязнителей на живые организмы и экосистемы различны. Некоторые из них токсичны и оказывают прямое действие на метаболизм организма, отравляя его. Их называют токсикантами или ядовитыми веществами. Более распространено не прямое действие загрязняющих веществ на организмы – через неблагоприятное изменение среды обитания. Необходимо отметить, что большинство загрязнителей обладает избирательной токсичностью, то есть они токсичны только для определенных видов организмов. Так, в условиях загрязнения экосистем может происходить угнетение и удаление одних видов

(наиболее чувствительных), что создает более благоприятные условия для существования других за счет появления новых мест обитания и источников пищи, а также за счет исчезновения конкурентов или хищников. То есть в экосистемах происходят некоторые экологические сдвиги. Однако при высокой степени загрязнения происходит частичная или полная деградация экосистем.

Таблица 5.1

Коэффициенты технофильности различных химических элементов [8]

Элемент	Коэффициент технофильности	Элемент	Коэффициент технофильности
C (уголь, нефть)	10^{11}	I, W, U, Ni, F, Ba, Mn, Fe, P	10^8
Bi, Hg, Sb, Pb, Cu, Cl	10^{10}	Pt, Na, K, B, Co, Zr	10^7
Ca, Se, Ag, As, Mo, Sn, Cr, Zn, S	10^9	Ai, Mg, Ge, Be, Li, V, Sr	10^6

Для оценки степени устойчивости ксенобиотика к разложению и трансформации используют термин **персистентность** (лат. *persistere* — упорствовать). По сути это продолжительность сохранения ксенобиотиком биологической активности в окружающей среде или ее отдельных объектах. Наряду с токсичностью и предельно-допустимой концентрацией является критерием вредного воздействия вещества. Основная характеристика персистентности - период полураспада вещества.

Персистентность одного и того же вещества может значительно изменяться под влиянием условий внешней среды. К наиболее персистентным веществам относятся стойкие органические загрязнители (СОЗ).

Воздействие загрязняющих веществ на живые организмы может иметь мутагенный, канцерогенный и тератогенный характер.

Генетически активные вещества, вызывающие изменения (мутации) наследственной информации подвергающихся их действию организмов, называют **мутагенами**.

Канцерогены — вещества, стимулирующие рост злокачественных новообразований (раковых опухолей) у подверженных их воздействию организмов.

Тератогены — вещества, способные нарушать нормальное развитие эмбрионов многоклеточных организмов, вызывая появление измененных дефектных особей.

По степени воздействия на человека все вещества биосферы можно объединить в 4 группы:

- безвредные вещества;
- вещества, действующие опосредованно, делая среду обитания менее комфортной;
- вещества, прямо действующие на человека, отравляя его;
- вещества неопределенного характера действия, так как отсутствуют достоверные сведения об их действии.

Список литературы к главе 5

1. Алексеенко, В.А. Экологическая геохимия [Текст] : учебник / В.А. Алексеенко. — М.: Логос, 2000. — 627 с.
2. Вернадский, В.И. Биосфера и ноосфера / В.И. Вернадский. — М.: Изд-во «Айрис-пресс», 2004. — 576 с.
3. Еремченко, О.З. Учение о биосфере. Организованность биосферы и биогеохимические циклы [Текст] : учебное пособие / О.З. Еремченко. — Пермь: Изд-во Пермского государственного университета, 2010. — 104 с.
4. Ковда, В.А. Биогеохимия почвенного покрова / В.А. Ковда. — М.: Наука, 1985. — С. 223-229.

5. Мачулина, Н.Ю. Геохимия окружающей среды [Текст] : учебное пособие / Н.Ю. Мачулина. - Ухта: Изд-во УГТУ, 2015. – 154 с.
6. Перельман, А.И. Геохимия / А.И. Перельман. – М.: Высшая Школа, 1979. - 423 с.
7. Перельман, А.И. Геохимия / А.И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
8. Перельман, А.И. Химический состав Земли / А.И. Перельман. – М.: Знание, 1975 – 64 с.
9. Ресурсосбережение. Термины и определения. ГОСТ Р 52104-2003 (С Изменением № 1) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200032451>, свободный. – Яз. рус.



Глава 6. Циклы биогенных элементов в биосфере

Между компонентами биосферы постоянно происходит обмен веществом и энергией. Изначально процессы обмена химическими элементами имели циклический характер, обусловленный суточными, сезонными, годовыми и большей протяженности циклами колебаний поступающей от Солнца энергии. Циклические процессы менялись на протяжении геологической истории Земли, что влекло за собой изменение химического состава атмосферы, гидросферы, земной коры. Живое вещество встраивалось в существующую систему циклов и продуцировало различные продукты жизнедеятельности, накопление которых сильно изменяло циклические миграционные потоки.

Выделяют **большой** или **геологический (абиотический) круговорот веществ** (рис. 6.1), в основе которого лежит процесс переноса минеральных соединений из одного места в другое в масштабах планеты. Около половины поступающей 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.

В основе **малого** или **биологического (биотического) круговорота веществ** в природе лежат процессы синтеза и разрушения органических соединений. В отличие от большого, малый круговорот веществ происходит лишь в пределах биосферы. При этом все организмы экосистемы связаны между собой и абиотическим окружением потоками вещества и энергии. Биологический круговорот характеризуется небольшим количеством энергии. Так, на создание органического вещества затрачивается всего около 1 % падающей на Землю лучистой энергии. Однако эта энергия, вовлеченная в биологический круговорот, совершает огромную работу по созданию живого вещества.

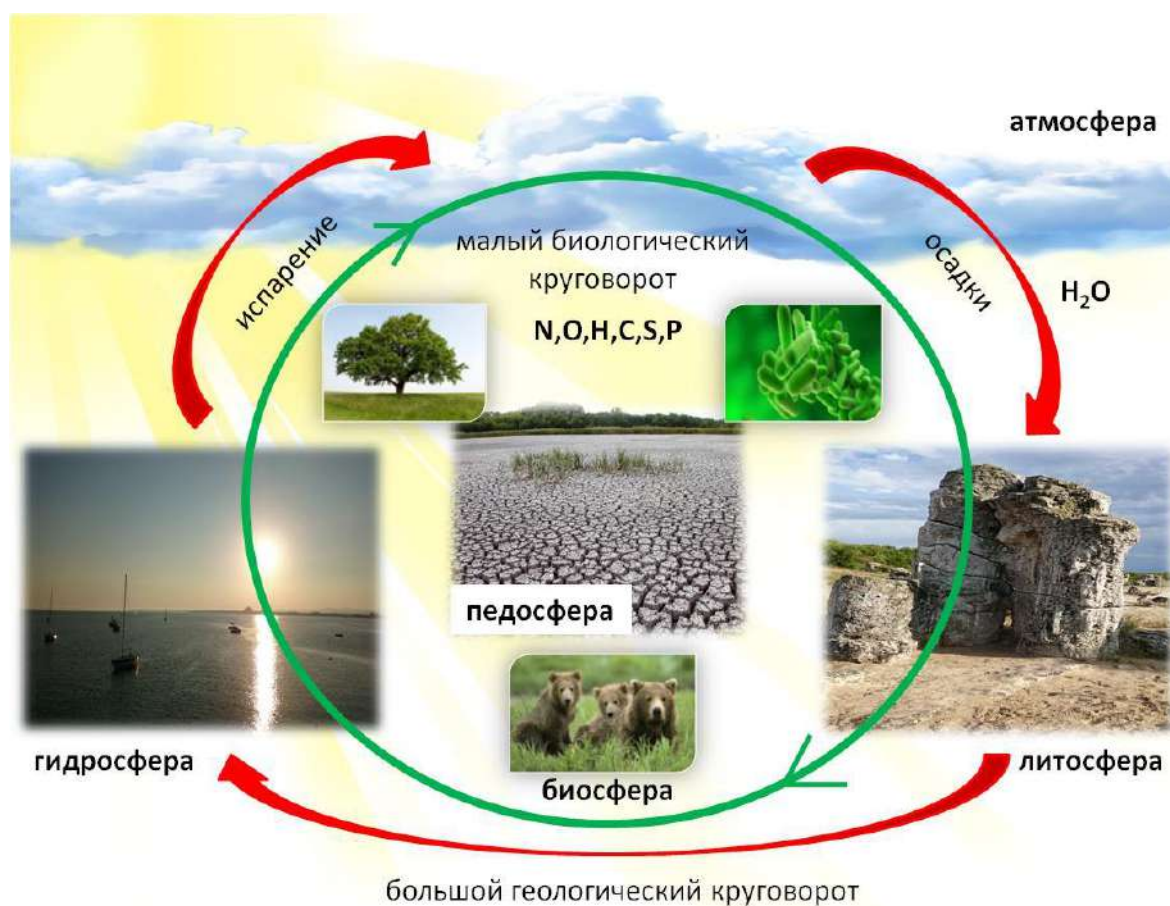


Рисунок 6.1. Круговороты веществ

Большой и малый круговороты веществ состоят из **биогеохимических циклов элементов** – перемещений и превращений, происходящих при активном участии живого вещества. Эти процессы обеспечивают жизнь и составляют одну из главных ее особенностей. В каждом биогеохимическом цикле можно выделить два фонда веществ:

- *Резервный* – большая масса медленно движущихся веществ, в основном в составе абиотического компонента;
- *Обменный (подвижный) фонд* обусловлен быстрым обменом между организмами и их непосредственным окружением. Он существенно меньше, чем резервный, но более активный.

Ходом биологического круговорота химических элементов обуславливается своеобразная вертикальная зональность окислительно-восстановительных обстановок – одна из важнейших геохимических характеристик биосферы. Окислительная обстановка в почвах ландшафтов суши часто с глубиной сменяется глеевой и, как правило, резко восстановительной в подземных водах. В аквальных ландшафтах (прудах, заливах, озёрах, водохранилищах) водные растения, выделяя в результате фотосинтеза O_2 , насыщают верхние горизонты воды свободным (растворенным) кислородом и формируют в них окислительную обстановку. В нижних частях этих ландшафтов разлагающееся на дне органическое вещество потребляет кислород, часто создавая в илах восстановительную глеевую или сероводородную обстановку. Геохимическая работа живого вещества создала преобладание резко окислительной обстановки на земной поверхности, сменяющейся с глубиной на восстановительную.

6.1. Круговорот углерода

Углерод как химический элемент является основой жизни. Он разными способами соединяется со многими другими элементами, образуя простые и сложные органические молекулы, входящие в состав живых клеток. В живом веществе углерод составляет в среднем около 18% сухой биомассы. Источник первичного углекислого газа в биосфере – дегазация мантии Земли.

Главный резервный фонд углерода сосредоточен в Мировом океане. Углекислый газ атмосферы и гидросферы представляет собой обменный фонд в круговороте углерода, откуда его черпают наземные растения и водоросли. Фотосинтез лежит в основе всех биологических круговоротов на Земле. Высвобождение фиксированного углерода происходит в ходе дыхательной активности самих фотосинтезирующих организмов и всех гетеротрофов (бактерий, грибов, животных), включающихся в цепи питания за счет живого или мертвого органического вещества.

Особенно активно происходит возврат в атмосферу углекислого газа из почвы, где сосредоточена деятельность многочисленных групп организмов, разлагающих остатки отмерших растений и животных и осуществляется дыхание корневых систем растений. Этот интегральный процесс обозначается как «почвенное дыхание» и вносит существенный вклад в пополнение обменного фонда CO_2 в воздухе. Параллельно с процессами минерализации органического вещества в почвах образуется гумус – богатый углеродом сложный и устойчивый молекулярный комплекс. Гумус почв является одним из важных резервуаров углерода на суше.

В условиях, где деятельность деструкторов тормозят факторы внешней среды (например, при возникновении анаэробного режима в почвах и на дне водоемов), органическое вещество, накопленное растительностью, не разлагается, превращаясь со временем в такие породы, как каменный или бурый уголь, торф, сапропели, горючие сланцы и другие, богатые накопленной солнечной энергией. Они пополняют собой резервный фонд углерода, надолго выключаясь из биологического круговорота. Углерод временно депонируется также в живой биомассе, в мертвом опаде, в растворенном органическом веществе океана и т.д. Однако основным резервным фондом углерода являются не живые организмы и не горючие ископаемые, а осадочные породы – известняки и доломиты. Их образование также связано с деятельностью живого вещества. Углерод этих карбонатов надолго захоронен в недрах Земли и поступает в круговорот лишь в ходе эрозии при обнажении пород в тектонических циклах.

Особый интерес представляет движение масс углекислого газа в пределах биосферы. Существует следующая закономерность в распределении углерода – наименьшее количество элемента находится в атмосфере, несколько больше – в живом веществе суши, еще больше – в неживом органическом веществе педосферы; при этом наибольшая часть углерода содержится в составе гидрокарбонатов океана – в 10-12 раз больше, чем в живом веществе, атмосфере и педосфере вместе взятых. Приведенные данные, конечно, являются ориентировочными и отражают современный уровень наших знаний [3].

В атмосфере углерод находится преимущественно в виде CO_2 , CO и растворенном в атмосферных осадках HCO_3^- , в меньшей степени – в виде метана CH_4 . На суше элемент содержится в составе живого органического вещества и органического вещества почв, а также в виде карбонатов и гидрокарбонатов. В Мировом океане присутствует «органический» углерод – в живых организмах, и «карбонатный» углерод – CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . В геосфере углерод находится в составе ископаемого топлива (органический C), в кристаллических и вулканических породах (неорганический C), в виде карбонатов, карбидов, сорбированного CO_2 в составе осадочных пород органического и неорганического происхождения.

В круговороте углерода ведущую роль играет углекислый газ. Брожение и минерализация органических веществ, а также дыхание наземных и водных растительных

организмов дают около 56% поступающего в атмосферу CO_2 , жизнедеятельность почвенных микроорганизмов - около 38%, а дыхание животных и людей - всего 1,6%. Промышленные выбросы CO_2 в атмосферу составляют $\sim 5 \cdot 10^9$ т в год, из них 50% остается в атмосфере, а остальная часть попадает в процессе фотосинтеза в биосферу и поглощается гидросферой [1].

Около 30% CO_2 атмосферы адсорбируется гидросферой, причем в больших количествах в холодных частях Мирового океана. Гидросфера действует как насос, перекачивающий углекислый газ из холодных регионов в теплые, где он частично вновь выделяется в атмосферу. Примерно 10^{11} т CO_2 находится в непрерывном круговороте между атмосферой и океаном.

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 . Этот поток не замкнут, так как значительное количество углерода постоянно выводится из цикла в составе «мертвого» органического вещества (гумус почв, органический ил, торф и др.). Только в гумусе почвы за время не более 1000 лет накоплено углерода в 2 раза больше, чем его содержится в атмосфере. Из соотношения биомассы и продукции на суше следует, что полная замена массы растительности происходит за период около 15 лет. В океане оборот массы фитопланктона происходит за 1-2 суток, а обновление всей биомассы океана – примерно за месяц. На протяжении года живое вещество биосферы поглощает около $1,2 \cdot 10^{11}$ т углерода, большая часть которого вновь возвращается в океан и атмосферу [3];

➤ Второй цикл обусловлен процессом поглощения и выделения углекислого газа природными водами при химическом взаимодействии CO_2 и H_2O с образованием карбонат-гидрокарбонатной системы. Между газами тропосферы и поверхностным слоем океана существует подвижное равновесие. Растворимость газов в воде зависит от температуры, давления и количества растворенных солей. В пресной воде растворимость выше, но доля пресных вод в биосфере мала. При этом углекислый газ активно растворяется в холодных водах приполярных районов.

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.

Таким образом, **биологический круговорот углерода** осуществляется благодаря протеканию двух фундаментальных процессов – фотосинтеза и клеточного дыхания. В процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды образуются органические вещества (прежде всего углеводы), а лучистая энергия Солнца переходит в энергию химических связей этих соединений. Клеточное дыхание – противоположный фотосинтезу процесс, в котором расщепляются углеводы, и извлекается из них энергия, которая далее используется на различные энергетические нужды клетки.

В **глобальном круговороте углерода** происходят следующие процессы:

- Растворение углекислого газа в Мировом океане и атмосферных осадках;
- Перенос углеродсодержащих веществ с водным стоком с суши в Мировой океан в виде HCO_3^- и органического вещества;
- Связывание углерода в виде карбонатов.

Движение масс углекислого газа схематично можно представить в следующем виде: - 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, они постепенно нагреваются, уменьшают плотность, поднимаются вверх и освобождаются от избытка углекислого газа.

Углекислый газ участвует в реакциях, протекающих в гидросфере:



В обычных условиях рН океанов не выходит из пределов 7,0-8,5. Для этой области значений рН более 80% углерода будет находиться в виде HCO_3^- - ионов. В такой форме углерод легко усваивается организмами, живущими в водной среде.

Диоксид углерода атмосферы расходуется на процесс выветривания горных пород, превращая последние сначала в карбонаты, а затем в гидрокарбонаты, которые вымываются водой и накапливаются в океане. Общее количество CO_2 , связываемое ежегодно при выветривании горных пород, достигает 2 млрд. т углерода [4].

В земной коре основная форма нахождения углерода (Ск) – карбонаты. При этом содержание Ск на порядок превышает концентрацию углерода в составе органических соединений (Сорг). Главным резервуаром углерода служит осадочная оболочка земной коры. Концентрация углерода в осадочных породах на порядок выше, чем в гранитном и базальтовом слоях литосферы. Основная масса Сорг представлена рассеянным органическим веществом. Концентрированные скопления Сорг в виде залежей нефти, каменных углей имеют подчиненное значение - в сумме их масса на три порядка ниже массы углерода рассеянного органического вещества осадочной оболочки. Карбонатные и органические соединения земной коры имеют преимущественно биогенное происхождение; карбонаты небиогенного происхождения встречаются довольно редко. Связующим звеном между ними является CO_2 – материал для фотосинтеза и образования биогенных карбонатов (известковые скелеты организмов). На протяжении длительного времени происходило закономерное распределение исходного CO_2 между фотосинтезом и образованием карбонатов. При этом более 80 % углерода, поступающего в атмосферу при дегазации мантии, связывалось в карбонатах. Процессы образования карбонатов и фотосинтез приводят к удалению из атмосферы CO_2 , непрерывно поступающего из мантии. Возможно, что эти процессы являются частью глобального механизма поддержания невысокой концентрации CO_2 в атмосфере, что имеет важное значение в связи с так называемым - парниковым эффектом.

6.2. Круговорот кислорода

Круговорот кислорода теснейшим образом сопряжен с углеродным циклом. Кислород - важнейший компонент жизненных и энергетических процессов. Его содержание в живом веществе составляет в среднем 70%.

Большая масса кислорода сосредоточена в кристаллическом силикатном веществе земной коры. Но для организмов биосферы исключительно важен свободный кислород, аккумулированный в атмосфере и растворенный в гидросфере.

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. При этом лишь 25 % синтезируемого кислорода выделяется растительностью суши, а остальное количество – фотосинтезирующими организмами Мирового океана. Подсчитано, что весь кислород атмосферы проходит через живые организмы, включая человека, примерно за 10 лет [1, 5].

Именно фотосинтезу Земля обязана своей уникальной атмосферой с высоким содержанием свободного кислорода. С круговоротом кислорода тесно связано образование озона в высоких слоях атмосферы.

Абиотическим путем кислород образуется в верхних слоях атмосферы за счет фотодиссоциации паров воды, но этот источник составляет лишь тысячные доли процента от количеств, образующихся в процессе фотосинтеза.

Между содержанием кислорода в атмосфере и гидросфере существует подвижное равновесие. При этом обменный фонд кислорода в атмосфере составляет не более 5% от общей продукции фотосинтеза.

Выделившийся кислород интенсивно расходуется на процессы дыхания всех аэробных организмов и на окисление разнообразных минеральных соединений. Эти процессы происходят в атмосфере, почве, воде, илах и горных породах. В настоящее время выявлено,

что значительная часть кислорода, связанного в осадочных породах, имеет фотосинтетическое происхождение. Резервный фонд кислорода, находящегося в виде органических соединений в осадочных породах, углях, торфах служит основой поддержания обменного фонда кислорода в атмосфере.

В настоящее время на миграционные потоки кислорода и кислородсодержащих соединений в биосфере существенное влияние оказывают техногенные процессы. Значительная часть кислорода атмосферы связывается в результате работы транспорта, промышленности и других форм антропогенной деятельности. Вырубка лесов, окисление почвенной органики, опустынивание земель на больших территориях уменьшают продуцирование свободного кислорода. В ряде регионов при сжигании горючих полезных ископаемых расходуется больше кислорода, чем его образуется за счет фотосинтеза.

6.3. Круговорот азота

Биогеохимический круговорот азота не менее сложен, чем углерода и кислорода, и охватывает все области биосферы. Азот относится к элементам, поддерживающим жизнь на планете. Он входит в состав важнейших органических молекул - ДНК, белков, липопротеидов, АТФ, хлорофилла и др. В растительных тканях его соотношение с углеродом составляет в среднем 1 : 30, а в морских водорослях 1 : 6.

Резервный фонд азота находится в атмосфере. Выделение азота из литосферы шло за счет дегазации мантии, позднее – при извержении вулканов, выносе гидротерм и газовых струй. В настоящее время поступление элемента из недр составляет около $1 \cdot 10^6$ т/год. Молекулярный азот - наиболее устойчивая форма нахождения элемента. По этой причине азот аккумулирован в атмосфере, а не в водах или осадочной оболочке планеты. Так как азот не образует нерастворимых минеральных соединений, то основная часть азота в осадочной оболочке планеты находится в составе органического вещества. Являясь самым распространенным газом в атмосфере, азот, тем не менее, не может напрямую вовлекаться зелеными растениями в биогеохимический цикл. Молекулярный азот атмосферы недоступен растениям, которые могут усваивать этот элемент только в виде ионов аммония, нитратов или из почвенных или водных растворов. Поэтому недостаток азота часто является фактором, лимитирующим первичную продукцию - работу организмов, связанную с созданием органических веществ из неорганических. В атмосфере некоторое количество азота превращается в окись и двуокись азота, которые, связываясь с молекулами воды, переходят в ионную форму нитритов и нитратов. При этом затрачивается энергия электрических разрядов. Таким путем вовлекается в биогеохимический цикл примерно 20% всего участвующего в нем азота. Весь остальной азот становится доступен растениям и, следовательно, остальной биоте только благодаря деятельности бактерий, способных усваивать молекулярный азот, превращая его в ионы аммония. Микробиологическое связывание азота происходит постоянно. Образование же из ионов аммония нитрит- и нитрат-анионов может происходить самопроизвольно в присутствии кислорода, а вот образование из неорганических веществ (аммония, нитритов, нитратов) аминокислот и нуклеотидов, белков и нуклеиновых кислот возможно только в результате биохимических реакций, осуществляемых растениями. Организмы, используя азот, возвращают его в атмосферу. Таким образом, цикл замыкается.

Ниже представлены основные биохимические процессы превращения соединений азота при участии микроорганизмов:

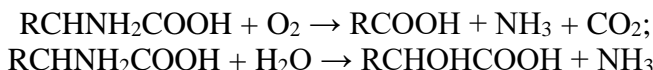
➤ **Азотфиксация** – биологическая фиксация азота – процесс связывания атмосферного азота некоторыми свободноживущими (например, рода *Azotobacter*) и симбиотическими бактериями-азотфиксаторами (например, клубеньковыми бактериями бобовых растений рода *Rhizobium*). В настоящее время установлено, что некоторые виды сине-зеленых водорослей, многие водные и почвенные бактерии, примитивные грибы (актиномицеты) в клубеньках ольхи и других деревьев также обладают этим свойством (всего около 160 видов);

➤ **Аммонификация** – процесс разложения органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов и ведущий к образованию аммиака. При этом распад наиболее сложных высокомолекулярных азотсодержащих органических веществ (белков) идет в несколько стадий:

I. Расщепление белков до аминокислот микроорганизмами, вырабатывающими фермент протеазу:



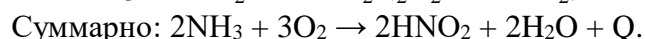
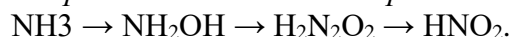
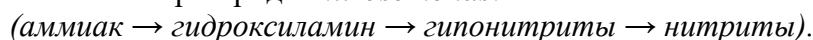
II. Разложение аминокислот бактериями, актиномицетами и грибами как в аэробных, так и в анаэробных условиях:



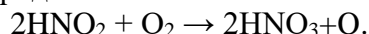
Аммонификация – первая стадия минерализации азотсодержащих органических соединений.

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

I. При участии бактерий рода *Nitrosomonas*:



II. При участии бактерий рода *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.

➤ **Денитрификация** – процесс восстановления нитрат-ионов до молекулярного азота, осуществляемый почвенными анаэробными бактериями-денитрофикаторами (например, родов *Pseudomonas* и *Micrococcus*):



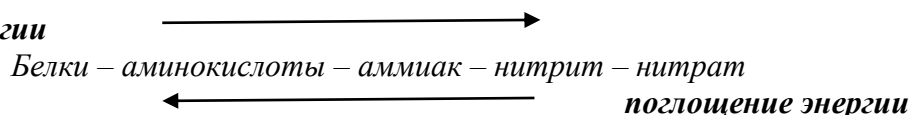
Денитрификация протекает с потреблением энергии за счет жизнедеятельности бактерий.

Реакция денитрификации, замыкающая цикл азота, показывает, как молекулярный азот возвращается в атмосферу.

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. Необходимо отметить, что фиксация азота требует особо больших затрат энергии, так как 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



справа налево требуются затраты энергии, слева направо, наоборот, энергия выделяется [6].

Азотфиксация и денитрификация в природе примерно уравновешены. Цикл азота, таким образом, зависит преимущественно от деятельности бактерий, тогда как растения встраиваются в него, используя промежуточные продукты этого цикла и намного увеличивая масштабы циркуляции азота в биосфере за счет продуцирования биомассы.

Роль бактерий в круговороте азота настолько велика, что если уничтожить только 20 их видов, жизнь на нашей планете прекратится.

Наиболее интенсивный биологический круговорот азота происходит в Океане, отличительной особенностью которого является то, что в воде уже имеются растворенные ионы NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , способные усваиваться организмами, поэтому не требуется предварительной фиксации молекулярного азота.

В целом развитие цикла азота во времени можно представить следующим образом: на первых этапах азот поступал из недр, окислялся под воздействием фотохимических процессов в тропосфере, в виде нитратов и сульфата аммония вымывался осадками. По мере развития жизни цикл усложнялся, включая звенья микробиологических круговоротов: *азотфиксация – аммонификация – нитрификация – денитрификация*. В связи с этим возникла предпосылка для появления наземных растений с почвенным питанием. Возникает биологический круговорот азота на суше и формируется почвенный покров как основной регулятор глобального цикла азота. На основе фотосинтезируемого органического вещества образуется круговорот азота с участием животных.

С каждым годом деятельность человека на круговорот азота усиливается, способствуя превышению перевода данного элемента в связанные формы над процессами возврата в молекулярное состояние.

6.4. Круговорот водорода

На Земле водород находится преимущественно в гидросфере в составе воды. Содержание элемента в литосфере и атмосфере сравнительно невелико. Кроме этого, он входит в состав органических веществ. Огромные массы водорода, наряду с кислородом, участвуют в круговороте воды – одном из наиболее мощных циклических процессов на планете. Особенностью водорода является его способность (наряду с гелием) уходить из поля тяготения Земли благодаря своей малой атомной массе. Эти потери компенсируются выделением водорода из мантии. Молекулярный водород поступает в атмосферу Земли в результате вулканической деятельности, его выделяют также некоторые бактерии. После появления на нашей планете живых организмов водород стал связываться в органическом веществе. При этом живое вещество не только закрепляет водород в биосфере, связывая его в органическом веществе, но и оказывают сильное влияние на его фиксацию минеральным веществом.

6.5. Круговорот фосфора

Фосфор необходим для синтеза многих органических веществ, включая АТФ, ДНК, РНК и др., но при этом усваивается растениями только в виде ионов ортофосфорной кислоты (PO_4^{3-}).

Фосфор относится к элементам, лимитирующим первичную продукцию и на суше, и особенно в океане, поскольку обменный фонд фосфора в почвах и водах невелик. Именно недостаточное количество фосфора чаще всего ограничивает рост массы живого вещества. Резервный фонд данного элемента находится в литосфере. Фосфор образует многочисленные минералы (например, фосфориты), однако они не часто встречаются в горных породах в больших количествах. Круговорот элемента в масштабах биосферы незамкнут.

В природных водах фосфор присутствует в составе органических соединений и взвешенных твердых частиц. Лишь небольшая его часть находится в растворе в виде ортофосфат-иона PO_4^{3-} и гидроортофосфат-иона HPO_4^{2-} .

В океане «органический» фосфор многократно переходит от одного живого организма к другому и медленно накапливается в донных отложениях в виде малорастворимых фосфатов. Эти потери фосфора компенсируются только из одного источника –

выветривающихся горных пород суши, куда они попадают со дна океанов в результате длительных геологических процессов.

На суше растения черпают из почвы фосфаты, освобожденные редуцентами из разлагающихся органических остатков. Однако в щелочной или кислой почве растворимость фосфорных соединений резко падает. Основной резервный фонд фосфатов содержится в горных породах, созданных на дне океана в геологическом прошлом. В ходе выщелачивания пород часть этих запасов переходит в почву и в виде взвесей и растворов вымывается в водоемы. В гидросфере фосфаты используются фитопланктоном, переходя по цепям питания в другие гидробионты. Однако в океане большая часть фосфорных соединений накапливается с органическими остатками на дне, а затем в составе осадочных пород переходят в большой геологический круговорот. На глубине растворенные фосфаты связываются с кальцием, образуя фосфориты и апатиты. В биосфере поток фосфора из горных пород суши в глубины океана является однонаправленным, следовательно, обменный фонд его в гидросфере очень ограничен [7].

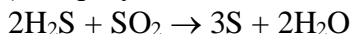
Деятельность человека нарушает природный круговорот фосфора. Соединения фосфора широко используются для производства удобрений и моющих средств. Это приводит к загрязнению водоемов соединениями фосфора. В таких условиях фосфор перестает быть элементом, ограничивающим рост массы живых существ, особенно водорослей и других водных растений.

6.6. Круговорот серы

Резервный фонд серы, как и фосфора, сосредоточен в осадочных породах. Цикл данного элемента достаточно прост, но очень интересен тем, что в нем существенную (едва ли не большую, чем в цикле азота) роль играют микроорганизмы [2]. Сера содержится в атмосфере в небольших количествах, в основном, в виде сероводорода и диоксида серы. Довольно много этого элемента (в виде сульфат-ионов) находится в гидросфере. В литосфере сера встречается в виде простого вещества (самородная сера) и в составе многочисленных минералов – сульфидов и сульфатов металлов. Кроме того, соединения серы есть в углях, сланцах, нефти, природном газе. Сера входит в состав многих белков, поэтому она всегда содержится в организмах животных и растений. Она необходима для построения ряда аминокислот, отвечает за трехмерную структуру белков.

Основное накопление серы происходит в океане, куда ионы сульфатов непрерывно поступают с суши с речным стоком. При выделении из вод сероводорода сера частично возвращается в атмосферу, где окисляется до диоксида, превращаясь в дождевой воде в серную кислоту [7].

Выделяясь из глубин Земли, газообразные соединения серы (преимущественно диоксид серы и сероводород) растворяются в подземных водах. Здесь они образуют малорастворимые сульфиды (главным образом пирит – дисульфид железа FeS_2) и сульфаты (в частности, сульфат кальция CaSO_4). Образуется также самородная сера:

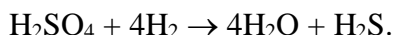
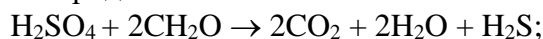


Газообразные соединения серы попадают в почву, атмосферу и Мировой океан, где их поглощают серные бактерии. Поглощение соединений серы бактериями происходит и в почве.

Круговорот серы поддерживается в биосфере широким спектром бактерий. В отдельных звеньях этого цикла участвуют аэробные микроорганизмы, окисляющие серу органических остатков до сульфатов, а также анаэробные редуторы сульфата, восстанавливающие сульфаты до сероводорода. Кроме перечисленных, группы серобактерий окисляют сероводород до элементарной серы и далее до сульфатов. Растения усваивают из почвы и воды только ионы SO_4^{2-} .

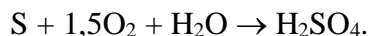
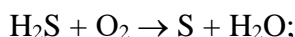
Ниже приведены примеры участия микроорганизмов в превращениях соединений серы [2, 6]:

➤ *Сульфатредуцирующие бактерии*, использующие серу в качестве акцептора электронов для извлечения необходимой им энергии из органических веществ, образуют сероводород в отсутствие кислорода:



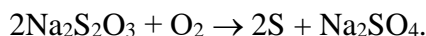
Примером таких бактерий может служить облигатный анаэроб *Desulfovibrio*;

➤ *Окисление серными бактериями* сероводорода до серы и серной кислоты в присутствии кислорода:



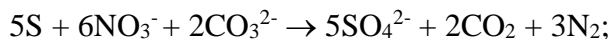
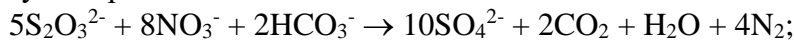
В качестве примера можно привести бактерии родов *Beggiatoa* и *Thiothrix*, которые накапливают серу внутри своих клеток.

Бактерии же рода *Thiobacillus* окисляют сульфиты до серы и сульфатов, откладывая серу снаружи клеток:



Благодаря этим и подобным бактериям сформировались современные запасы самородной серы;

➤ *Окисление серными бактериями* серы и сульфитов до сульфатов в отсутствие кислорода, используя нитраты:

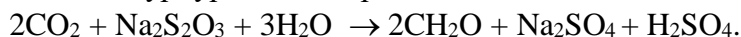


➤ *Хемосинтез органического вещества бактериями* с использованием серы:

▪ Зеленые серные бактерии:



▪ Пурпурные бактерии:



Антропогенная деятельность существенно изменила круговорот серы между атмосферой, океанами и поверхностью суши. Эти изменения сильнее, чем воздействие человека на цикл углерода. Как и в случае глобального цикла углерода, техногенные выбросы серы в окружающую среду мало влияют на распределение масс этого элемента на поверхности Земли. Однако повышенное содержание серы в промышленных и бытовых отходах создают опасность для жизни на обширных территориях. Массированный выброс диоксида серы в атмосферу порождает кислотные дожди, которые могут выпадать далеко за пределами промышленных районов. Загрязнение природных вод растворимыми соединениями серы несет угрозу живым организмам внутренних водоемов и прибрежных областей морей.

Список литературы к главе 6

1. Воронова Г.А., Юрмазова Т.А. Химические элементы в биосфере: Учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 94 с.;
2. Гусакова Н.В. Химия окружающей среды. Сер. «Высшее образование». – Ростов-на-Дону: Изд-во «Феникс», 2004. – 192 с.;
3. Еремченко О.З. Учение о биосфере. Организованность биосферы и биогеохимические циклы: Учебное пособие. – Пермь: Изд-во Пермского государственного университета, 2010. – 104 с.;
4. Коровин Н.В. Общая химия : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Н.В.Коровин. - 14-е изд., перераб. - М.: Издательский центр «Академия», 2013. - 496 с.;
5. Федорова А.И., Никольская А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды. – М.: Мир, 2001, 288 с.;

6. Химия окружающей среды: Учебное пособие / С.Л. Белопухов, Н.К. Сюняев, М.В. Тютюнькова. – М.: Изд-во «Проспект», 2016. – 240 с.;
7. Круговорот веществ в биосфере [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.grandars.ru/shkola/geografiya/krugovorot-veshchestv-v-biosfere.html>, свободный. – Яз. рус.



<https://pixabay.com/ru/>

Глава 7. Химические элементы в живых организмах

7.1. Химический состав и уровни содержания

Точно установить среднее содержание химических элементов в живом веществе очень сложно. Кларки элементов в живом веществе постоянно уточняются. При этом за основу берется фитомасса, значительно преобладающая над зоомассой. В свою очередь в фитомассе преобладающей является древесина.

Четыре элемента, отнесенные по классификации А.И. Перельмана [14, 15] к активным воздушным мигрантам (О, Н, N, С), составляют 98,8% массы всех живых организмов (табл. 7.1). На долю всех микро- и ультрамикроэлементов приходится меньше 0,1%. Однако роль многих из них в функционировании организмов очень велика.

Таблица 7.1

Среднее содержание химических элементов в живом веществе [2, 8, 14]

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
O	70	Ni	$8 \cdot 10^{-5}$
C	18	Cr	$7 \cdot 10^{-5}$
H	10,5	V	$6 \cdot 10^{-5}$
N	$3 \cdot 10^{-1}$	Li	$6 \cdot 10^{-5}$
Ca	$5 \cdot 10^{-1}$	Co	$4 \cdot 10^{-5}$
K	$3 \cdot 10^{-1}$	La	$3 \cdot 10^{-5}$
Na	$2 \cdot 10^{-1}$	Y	$3 \cdot 10^{-5}$
Si	$2 \cdot 10^{-1}$	Mo	$2 \cdot 10^{-5}$

Mg	$4 \cdot 10^{-2}$	J	$1,2 \cdot 10^{-5}$
P	$7 \cdot 10^{-2}$	Sn	$1 \cdot 10^{-5}$
S	$5 \cdot 10^{-2}$	As	$6 \cdot 10^{-6}$
Cl	$2 \cdot 10^{-2}$	Cs	$6 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1 \cdot 10^{-2}$	Be	$4 \cdot 10^{-6}$
Mn	$9,6 \cdot 10^{-3}$	Ga	$2 \cdot 10^{-6}$
Al	$5 \cdot 10^{-3}$	Se	$2 \cdot 10^{-6}$
Zn	$2 \cdot 10^{-3}$	W	$1 \cdot 10^{-6}$
Sr	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Ag	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Ti	$1,3 \cdot 10^{-3}$	U	$8 \cdot 10^{-7}$
B	$1 \cdot 10^{-3}$	Hf	$5 \cdot 10^{-7}$
Ba	$9 \cdot 10^{-4}$	Sb	$2 \cdot 10^{-7}$
Cu	$3,2 \cdot 10^{-4}$	Cd	$2 \cdot 10^{-7}$
Zr	$3 \cdot 10^{-4}$	Hg	$1 \cdot 10^{-7}$
Rb	$2 \cdot 10^{-4}$	Au	$1 \cdot 10^{-8}$
Br	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Ra	$n \cdot 10^{-12}$
F	$1,4 \cdot 10^{-4}$		
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$		
Обнаружены в организмах, но нет достоверных данных о среднем содержании He, Ne, Ar, Sc, Kr, Nb, Rh, Pd, In, Te, Xe, Ta, Bi, Th			
Пока не обнаружены с достоверностью в организмах Ru, Re, Os, Ir, Po, Ac, Tc, At, Fr (последние три элемента не обнаружены в земной коре)			

Способность химических элементов накапливаться в составе живых организмов принято называть **биофильностью** [14]. Степень биофильности определяется **коэффициентом биологического поглощения**, показывающим во сколько раз содержание в золе растений или животных больше по сравнению с его содержанием в почве (реже в породе). Биофильность характеризует способность живых организмов накапливать определенные элементы. Высокой биофильностью обладает углерод, азот, водород, кислород, сера, фосфор и др. Ряды биологического поглощения химических элементов, составленные А.П. Перельманом [15], представлены в табл. 7.2.

В зависимости от величины содержания химических элементов в теле животных и человека выделяют:

- **Макроэлементы** – химические элементы, составляющие основную массу органических и неорганических соединений живых организмов. Они требуются организмам для жизнедеятельности постоянно и в большом количестве. Концентрация их изменяется от 60 до 0,001% массы тела. Это O, H, C, N, P, Ca, K, S и т.д.

- **Микроэлементы** – преимущественно ионы тяжелых металлов, которые являются компонентами ферментов, гормонов и других жизненно важных соединений. Они также необходимы для жизнедеятельности, но требуются в значительно меньших концентрациях. Содержание их меняется от 0,001 до 0,00001% массы тела. Это Mn, B, Co, Cu, Mo, Zn, I, Br, Al и др.

- **Ультрамикроэлементы** – элементы, содержание которых в живых организмах обычно не превышает 0,00001% массы тела. Это U, Ra, Au, Hg, Be, Cs, Se и другие рассеянные и редкие элементы. Их физиологическая роль в организме растений и животных полностью еще не выявлена [16].

Соотношение кларков химических элементов в золе растений и литосфере (почве) свидетельствует о глобальности геохимической деятельности растений (табл. 7.3).

Если соотношение содержания элемента в золе растений к его концентрации в литосфере менее 0,7, то элемент не накапливается в растении. Если это отношение колеблется

в пределах 0,7-1,3, то растение практически не влияет на изменение статуса этого элемента в почве и литосфере. Отношение выше 1,3 свидетельствует об избирательности растений к этому элементу и его накоплении в растительных организмах.

Таблица 7.2

Ряды биологического поглощения химических элементов

Элементы		Коэффициенты биологического поглощения				
		100n	10n	n	0,n	0,0n-0,00n
Биологического накопления	Энергичного	P, S, Cl, Br, I				
	Сильного			Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se		
Биологического захвата	Среднего			Mn, F, Ba, Ni, Ge, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra, Au		
	Слабого и очень слабого				Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Ta, U, W, Sb, Cd	

Таблица 7.3

Шкала относительного накопления химических элементов растениями

Соотношение	Коэффициент биологического поглощения					
	0,09	0,09-0,6	0,7-1,3	1,3-15	15-100	>100
Растения / литосфера	F, Hg, Cd	Li, Be, Al, Si, Cl, Ti, V, Fe, Co, Ni, As, Rb, Pb, U	Na, K, Ca, Sr, Ba	Mg, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Sn	B, P, S, Br, Mo, Cs	I
Растения / почва	F, As, Cd	Li, Be, Al, Si, Ti, V, Fe, Sn, Hg, U	Cl, Cr, Ni, Sr, Ba, Pl	Na, Mg, K, Ca, Mn, Co, Cu, Zn, Rb, Mo, Ag, I	B, P, S, Br, Cs	I

7.2. Функции химических элементов в организме

В настоящее время из 90 встречающихся в природе химических элементов 81 обнаружен в организме животных и человека. При этом многие микроэлементы признаны эссенциальными, то есть жизненно необходимыми. Это железо, йод, медь, цинк, марганец, кобальт, молибден, селен, хром, никель, олово, кремний, фтор, ванадий и литий. В то же время большинство из них при высоких концентрациях проявляет сильную токсичность. Практически каждый элемент в зависимости от концентрации может оказывать

положительное или отрицательное влияние на живые организмы. Накоплен большой экспериментальный материал, свидетельствующий о жизненной необходимости таких тяжелых металлов как Pb и Cd. Многочисленными исследованиями выявлено стимулирующее действие свинца и кадмия на рост и развитие различных видов растений в разных регионах мира. При этом механизмы такого рода действия в настоящее время пока не изучены.

Признавая огромное значение микроэлементов в ферментативных процессах, следует отметить, что их роль в живых организмах значительно шире (табл. 7.4).

Таблица 7.4

Некоторые функции металлов в живых организмах (цит. по [7])

Элемент	Функции
Ванадий	Фиксация азота; окислительно-восстановительный катализ в превращениях эфиров; метаболизм железа
Хром	В животных организмах кофактор инсулина (глюкозный фактор толерантности)
Марганец	Окислительно-восстановительные реакции; фотосистема-2 в фотосинтезе; метаболизм жиров в диатомеях; мукополисахариды, их синтез в хрящах
Железо	Обратимые реакции Fe(II)/Fe(III), фундаментальные для многих процессов; метаболизм O ₂ в концевых оксидазах, пероксидазах; необходимо для синтеза порфирина, в гемоглобине, миоглобине
Кобальт	В составе витамина B ₁₂ ; необходим для метилирования, фиксации азота в сине-зеленых водорослях
Никель	Содержится в уреазе; стабилизирует структуру РНК и ДНК и структуру рибосом
Медь	Содержится в окислительно-восстановительных системах хлоропластов (пластоцианин); в аскорбат- и полифенолоксидазе, участвующих в метаболизме фенольных соединений; переносчик O ₂ в реакциях сшивания коллагена и в образовании пигментов
Цинк	Входит в состав 70 цинксодержащих ферментов, включая карбоангидразу, дегидрогеназы, щелочную фосфатазу; участвует в усвоении силикатов, метаболизме нуклеиновых кислот и клеточном делении
Молибден	В составе нитратредуктазы, альдегидоксидазы; антагонист меди

В табл. 7.5 приведена характеристика ряда металлоферментов, в состав которых входят такие жизненно необходимые металлы как Zn, Fe, Cu, Mn, Mo и Co.

Сбалансированное («нормальное») содержание химических элементов в среде, их недостаток или избыток при изучении биогеохимических проблем необходимо понимать не столько в геохимическом смысле, сколько в биологическом – по отношению к организмам, их чувствительности, приспособленности к различным концентрациям химических элементов и их соотношениям, по отношению к ответным биологическим реакциям на повышение или понижение их содержания в среде. В таком случае приходится учитывать недостаток или избыток тех химических элементов, которые прямо или косвенно связаны с наблюдаемыми биологическими реакциями. Например, при относительно высоком содержании в среде молибдена в организме млекопитающих животных увеличивается синтез фермента ксантиноксидазы, что приводит к усилению реакций превращения ксантина и гипоксантина в мочевую кислоту, которая накапливается в организме и в больших количествах выделяется с мочой. Эти качественные изменения обмена веществ, вызываемые молибденом, могут менять свое направление в зависимости от уровня содержания меди. При повышении концентрации меди ослабляется синтез фермента ксантиноксидазы и образование мочевой кислоты, но усиливается активность окислительных ферментов.

Таким образом, при изучении влияния геохимической среды на организм должен учитываться комплекс химических элементов, а не отдельные элементы. Это особенно важно в связи с тем, что организмы концентрируют одни элементы, избегают накопления других, создавая при этом свою внутреннюю среду, приспособленную к слаженному течению обмена веществ, отличающуюся от внешней геохимической среды. Различия в накоплении ряда металлов разными видами водной растительности приведены в табл. 7.6 и 7.7.

Таблица 7.5

Характеристика некоторых металлоферментов - бионеорганических комплексов [12]

<i>Металлофермент</i>	<i>Атом</i>	<i>Лигандное окружение</i>	<i>Объект концентрации</i>	<i>Действие фермента</i>
Карбоангидраза	Zn (II)	Аминокислотные остатки	Эритроциты	Катализирует обратимую гидратацию углекислого газа: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
Карбоскипептидаза	Zn (II)	Аминокислотные остатки	Поджелудочная железа, печень, кишечник	Катализирует переваривание белков, участвует в гидролизе пептидной связи: $\text{R}_1\text{-CO-NH-R}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{R}_1\text{-COOH} + \text{R}_2\text{NH}_2$
Каталаза	Fe (III)	Аминокислотные остатки, гистидин, тирозин	Кровь	Катализирует реакцию разложения водородпероксида: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Пероксидаза	Fe (III)	Белки	Ткань, кровь	Окисление субстратов (RH_2) водородпероксидом: $\text{RH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{R} + 2\text{H}_2\text{O}$
Оксиредуктаза	Cu (II)	Аминокислотные остатки	Сердце, печень, почки	Катализирует окисление с помощью молекулярного кислорода: $2\text{H}_2\text{R} + \text{O}_2 = 2\text{R} + 2\text{H}_2\text{O}$
Пируваткарбоксилаза	Mn (II)	Белки тканей	Печень, щитовидная железа	Усиливает действие гормонов. Катализирует процесс карбоксилирования пировиноградной кислотой
Альдегидоксидаза	Mo (VI)	Белки тканей	Печень	Участвует в окислении альдегидов
Рибонуклеотидредуктаза	Co (II)	Белки тканей	Печень	Участвует в биосинтезе рибонуклеиновых кислот

Таблица 7.6

Уровни содержания химических элементов в пресноводных организмах, условно принимаемые за фоновые [11]

<i>Элемент</i>	<i>Содержание, мг/кг сух. вещ.</i>	<i>Элемент</i>	<i>Содержание, мг/кг сух. вещ.</i>
H (водород)	560 000-620 000	Ru (рутений)	0,003-0,005
Li (литий)	0,04-0,51	Rh (родий)	-
Be (бериллий)	0,0005-0,002	Pd (палладий)	-
B (бор)	0,20-30	Ag (серебро)	0,5-10
C (углерод)	310 000-600 000	Cd (кадмий)	0,1-0,5
N (азот)	5 000-40 000	In (индий)	-
O (кислород)	240 000-430 000	Sn (олово)	0,2-0,3
F (фтор)	1,0-30	Sb (сурьма)	0,5-0,7
Na (натрий)	600-1 000	I (йод)	0,18-3,0
Mg (магний)	350-570	Xe (ксенон)	-
Al (алюминий)	5,3-110	Cs (цезий)	0,05-1,0
Si (кремний)	90,2-310	Ba (барий)	0,40-10
P (фосфор)	5 000-12 000	La (лантан)	1,0-1,5
S (сера)	1 000-3 000	Ce (церий)	1,2-2,3
Cl (хлор)	570-1200	Pr (празеодим)	-
Ar (аргон)	-	Nd (неодим)	-

K (калий)	2 000-30 000	Pm (прометрий)	-
Ca (кальций)	1100-300 000	Sm (самарий)	0,4-0,7
Sc (скандий)	0,02-0,4	Eu (европий)	0,02-0,7
Ti (титан)	15-35	Er (эрбий)	-
V (ванадий)	0,5-4,0	Tm (тулий)	-
Cr (хром)	2,3-5,4	Yb (иттербий)	0,2-0,4
Mn (марганец)	10,4-120	Lu (лютеций)	0,013-0,035
Fe (железо)	600-3500	Hf (гафний)	0,02-0,03
Co (кобальт)	0,04-0,4	Ta (тантал)	-
Ni (никель)	1,5-24	W (вольфрам)	0,002-0,01
Cu (медь)	2,5-60	Re (рений)	0,001-0,02
Zn (цинк)	80-230	Os (осмий)	-
Ga (галлий)	0,05-0,3	Ir (иридий)	0,00005
Ge (германий)	-	Pt (платина)	-
As (мышьяк)	0,03-0,8	Au (золото)	0,0005-0,006
Se (селен)	0,1-2,0	Hg (ртуть)	0,04-0,3
Br (бром)	1,5-30	Tl (таллий)	0,4-10
Rb (рубидий)	0,7-15	Pb (свинец)	0,3-1,8
Sr (стронций)	5-10	Bi (висмут)	0,007-0,5
Y (иттрий)	-	Po (полоний)	-
Zr (цирконий)	0,8-1,0	Ra (радий)	0,0000005
Nb (ниобий)	0,004-0,008	Th (торий)	0,3-0,7
Mo (молибден)	0,18-2,1	U (уран)	0,02-0,3
Tc (технеций)	-		

Таблица 7.7

**Аккумуляция тяжелых металлов высшей водной
растительностью малой реки Рязанской области [9]**

Растения	Медь		Цинк		Свинец		Кадмий	
	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП
Ряска	3,17	1981	22,2	992	1,82	142	0,45	643
Тростник	5,65	3513	68,1	3040	6,60	516	1,01	1143
Элодея канадская	3,05	1906	50,2	2241	2,09	163	0,40	571

При изучении специфических реакций организмов на недостаток или избыток определенных химических элементов прежде всего следует выявить органы – индикаторы, то есть, критические органы, реакции которых прямо связаны с данными элементами.

Содержание **меди** в животных и растительных тканях составляет в среднем $n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-3}\%$. К настоящему времени в биологических системах обнаружен ряд медьсодержащих протеинов, в частности связанный с кислородом гемоцианин, цитохромная оксидаза, тирозиназа и лакказы. Церулоплазмин (белок сыворотки крови) содержит свыше 95% всей меди, находящихся в организме млекопитающих. Количество церулоплазмينا находится в зависимости от различных патологических изменений и отражает нарушения метаболизма меди. Медь, как и железо, участвует в природной селекции аэробных клеток и в эволюции металлопротеинов и металлоферментов. Последнее выражается в развитии Cu-Zn-ферментов (сверхкислая дисмутаза), ферментов гем, Fe-Cu-ферментов и богатых кислородом белков. Во всех названных протеинах медь связывается с лигандами азота, кислорода и (или) серы. Вместе с тем доминирующая роль меди в биологических системах определяется ее способностью стабилизировать серные радикалы.

Многочисленными исследованиями растительных организмов доказано положительное влияние меди на интенсивность фотосинтеза, дыхание, перераспределение углеводов, восстановление и фиксацию азота, проницаемость сосудов ксилемы для воды. Cu контролирует образование ДНК и РНК, оказывает влияние на механизмы, определяющие устойчивость к заболеваниям.

В настоящее время установлена потребность в меди ряда микроорганизмов. Так, грибы рода *Aspergillus niger* используют данный элемент для своего роста и развития. Существуют даже микробиологические методы определения меди в почве с использованием *Aspergillus niger* (по Мульдеру). Однако потребность микроорганизмов в меди не всегда пропорциональна их росту и развитию. В ряде случаев Cu, не влияя на рост и размножение микробных клеток, воздействуют на качественный состав микробного органического вещества и на физиологические функции микроорганизмов. Например, рост бактерий *Azotobacter chroococcum* при добавлении меди не увеличивается, однако пигментация микробов резко изменяется: они становятся темно-коричневыми, в то время как не получившие меди клетки этих бактерий почти бесцветны.

Содержание **цинка** в растительных и животных тканях составляет $n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-2}\%$. Цинк жизненно необходим для живых организмов. В настоящее время идентифицировано около 70 металлоферментов цинка, таких как дегидрогеназы, протеиназы, пептидазы и фосфогидролазы. Данный химический элемент играет важную роль в биосинтезе нуклеиновых кислот, РНК- и ДНК-полимеразы. Процессы восстановления тканей у млекопитающих животных, гормональный метаболизм, иммунная реакция, стабилизация рибосом и мембран клеток - также осуществляется с участием цинка.

Основные функции цинка в растениях связаны с метаболизмом углеводов, протеинов и фосфора. Цинк повышает интенсивность фотосинтеза, способствует поддержанию концентрации ростовых веществ - ауксинов в активной форме.

Доказано влияние Zn на проницаемость мембран, а также стабилизирующее действие на клеточные компоненты и системы микроорганизмов.

Среднее содержание **кадмия** в растительных и животных организмах составляет $n \cdot 10^{-6}\%$.

Одним из важнейших свойств кадмия является его сильное сродство к сульфгидрильным группам ряда соединений. В настоящее время известны комплексы Cd с металлотионеинподобными протеинами. Поэтому отмечено увеличение содержания данного элемента в протеиновой фракции растений. Кроме этого, в результате многочисленных исследований у кадмия обнаружено также сродство к фосфатным группам.

Энзимы, нормальное действие которых зависело бы от Cd, сейчас неизвестны. Есть данные, свидетельствующие о том, что кадмий вызывает синтез цистеина и метионина в сое [22]. Для Cd характерно накопление в печени и почках из-за сильного взаимодействия с цистеином с образованием металлотионеина.

Поскольку метаболизм кадмия тесно связан с метаболизмом цинка, металлотионеин связывает и переносит и кадмий и цинк. Кадмий способен замещать цинк во многих жизненно важных энзиматических реакциях, приводя к их разрыву или торможению.

Кадмий считается токсичным элементом, и основная причина его токсичности связана с нарушением энзиматической активности. Видимые симптомы, вызванные повышенным содержанием кадмия в растениях, - это задержка роста, повреждение корневой системы, хлороз листьев. Фитотоксичность Cd проявляется в тормозящем действии на фотосинтез, нарушении транспирации и фиксации CO₂, изменении проницаемости клеточных мембран. Известно также, что кадмий повышает предрасположенность растений к грибковым заболеваниям.

Избыток кадмия нарушает метаболизм металлов, нарушает действие цинк-содержащих и других металлоферментов, что может вызвать перераспределение цинка и других металлов в организме [18].

Фоновые уровни содержания **ртути** в растительных организмах колеблются от 2 до 100 мкг/кг сухой массы.

Отличительными свойствами ртути являются способность активно связываться с тиоловыми группами и широкое формирование ковалентных связей. Эти особенности значительно увеличивают возможность биопереноса и распределения ртути в окружающей среде, а также повышают токсичность ее соединений.

В настоящее время доказано токсическое действие ртути на различные метаболические процессы, в том числе фотосинтез, образование хлорофилла, газовый обмен, дыхание. Симптомы отравления ртутью у растений проявляются в задержке роста всходов и развития корней, торможение фотосинтеза и как следствие - снижение биомассы. Несмотря на сильную связь ртути с атомами серы в аминокислотах, входящих в состав многих белков и ферментов, она способна легко переноситься в растениях. Сродство Hg к сульфгидрильным группам, по-видимому, является основной причиной нарушения метаболических процессов в растениях.

Фоновое содержание **олова** в растительных организмах составляет 0,2-7,9 мг/кг, однако измеряемые количества данного элемента обнаружены не во всех видах растений. В настоящее время нет достоверных доказательств жизненной необходимости олова для растений.

Растения накапливают **свинец** в количествах $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-4}\%$. Хотя в природных условиях свинец присутствует во всех видах растений, его роль в метаболизме выявить не удастся. Однако имеются данные о стимулирующем действии на рост и развитие растений некоторых солей свинца. Взаимодействие свинца с другими элементами в различных условиях среды не позволяет точно определить его токсичные для жизненных процессов концентрации. В ряде работ описано токсичное действие свинца на фотосинтез, дыхание, митоз и водный обмен, но при этом строго специфичных симптомов свинцового токсикоза у растений не отмечено.

Среднее содержание **титана** в живом веществе составляет $1,3 \cdot 10^{-3}\%$. Уровни содержания элемента в растительных организмах изменяются в пределах 0,15-80 мг/кг сухой массы. Имеющиеся в настоящее время данные по изучению роли титана в биохимических процессах свидетельствуют о проявлении данным элементом каталитической функции при фиксации соединений азота симбиотическими микроорганизмами, при фотоокислении соединений азота у высших растений, а также в некоторых процессах фотосинтеза. Однако биохимическая роль титана изучена недостаточно, четких подтверждений его необходимости живым организмам не получено. Известно, что разные растения обладают различной способностью к накоплению титана. Так, повышенные уровни содержания элемента характерны для диатомовых водорослей.

Содержание **кобальта** в живом веществе составляет $4 \cdot 10^{-5}\%$. Кобальт известен как необходимый компонент витамина B₁₂, хелатированный в комплексный корриновый макроцикл четырьмя связанными пиррольными кольцами.

В настоящее время доказана необходимость кобальта для сине-зеленых водорослей и микроорганизмов в фиксации ими молекулярного азота. Имеются сведения о заметном влиянии кобальта на способность бобовых растений и ольхи фиксировать молекулярный азот из воздуха.

Содержание **никеля** в живом веществе составляет $8 \cdot 10^{-5}\%$. В биологических системах никель встречается почти всегда в виде Ni (II). Низкие уровни никеля являются стимулирующими для животных. Он служит как кофактор для растительного фермента уреазы. Совместно с другими металлами активирует некоторые ферменты в организме животных.

7.3. Общие аспекты токсичности металлов

В процессе изучения химии металлов и их биохимических циклов в биосфере обнаруживается двойственная роль, которую они играют в физиологии: с одной стороны, большинство металлов являются необходимыми для нормального течения жизни; с другой,

при повышенных концентрациях они проявляют высокую токсичность, то есть, оказывают вредное влияние на состояние и активность живых организмов. Граница между необходимыми и токсичными концентрациями элементов весь расплывчата, что осложняет проведение достоверной оценки их воздействия на окружающую среду. Количество, при котором некоторые металлы становятся действительно опасными, зависит не только от степени загрязнения ими экосистем, но также от химических особенностей каждого металла и от деталей его биохимического цикла.

В табл. 7.8 представлены ряды молярной токсичности металлов для разных видов живых организмов.

Таблица 7.8

Представительная последовательность молярной токсичности металлов [21]

Организмы	Ряды токсичности
Водоросли	Hg>Cu>Cd>Fe>Cr>Zn>Co>Mn
Грибки	Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Co>Zn>Fe
Цветущие растения	Hg>Pb>Cu>Cd>Cr>Ni>Zn
Кольчатые черви	Hg>Cu>Zn>Pb>Cd
Рыбы	Ag>Hg>Cu>Pb>Cd>Al>Zn>Ni>Cr>Co>Mn>>Sr
Млекопитающие	Ag,Hg,Cd>Cu,Pb,Co,Sn,Be>>Mn,Zn,Ni,Fe,Cr>>Sr> Cs,Li,Al

Для каждого вида организма порядок расположения металлов в рядах таблицы слева направо отражает увеличение молярного количества металла, необходимого для проявления эффекта токсичности. Минимальная молярная величина относится к металлу с наибольшей токсичностью.

В настоящее время имеются сведения о мутагенном действии ряда металлов (табл. 7.9).

Для комплексной оценки воздействия элемента необходимо различать четыре уровня концентрации:

- дефицит элемента, когда организм страдает от его недостатка;
- оптимальное содержание, способствующее хорошему состоянию организма;
- терпимые концентрации, когда депрессия организма лишь начинает проявляться;
- губительные для данного организма.

Таблица 7.9

Элементы, обнаруженные в ДНК и вызывающие мутации [20]

Металлы, обнаруженные в составе ДНК	Металлы, вызывающие мутации у:			
	микроорганизмов	растений	насекомых	млекопитающих
Al	As	As	As	As
Cd	Cd	Ba	Ba	Be
Co	Co	Cd	Cd	Cd
Cr	Cr	Cu	Cu	Co
Cu	Cs	Fe	Fe	Cr
Hg	Fe	Hg	Hg	Hg
Mn	Ge	Pt	Pt	Mn
Ni	Hg (?)	Sr (?)	Sr	Ni
Pt	Ir	Co	Pb	Pb
Zn	Mn	Cr	Co	Pt
	Os	Mn	Cr	Se
	Pb (?)	Ni	Mn	Li (?)
	Pt	Se	Ni	Sb
	Rh	Au (?)	Zn	Te

	Se	Be	Li (?)	Zn
	Te	Rb		
	W	Tl		
	Zn	Pa		
		Pb		
		Zn		

На рис. 7.1 представлена диаграмма зависимости состояния организма от концентрации ионов металла [19]. Сплошная кривая на диаграмме описывает немедленный положительный ответ, оптимальный уровень и переход положительного эффекта к негативному после прохождения значений концентрации необходимого элемента через максимум. При высоких концентрациях необходимый металл переходит в разряд токсичных.

Пунктирная кривая демонстрирует биологический ответ на токсичный для организма металл, не обладающий эффектом необходимого или стимулирующего элемента. Эта кривая идет с некоторым запаздыванием, которое свидетельствует о способности живого организма «не реагировать» на небольшие количества токсичного вещества (пороговая концентрация).

Из диаграммы следует, что необходимые элементы становятся токсичными в избыточных количествах. Организм животных и человека поддерживает концентрацию элементов в оптимальном интервале посредством комплекса физиологических процессов, называемого гомеостазом. Концентрация всех без исключения необходимых металлов находится под строгим контролем гомеостаза.

В.В. Ковальский (1960 г.), исходя из значимости для жизнедеятельности, разделил химические элементы на три группы:

- *жизненно необходимые (незаменимые) элементы*, постоянно содержащиеся в организме (входят в состав ферментов, гормонов и витаминов): *H, O, Ca, N, K, P, Na, S, Mg, Cl, C, I, Mn, Cu, Co, Fe, Mo, V*. Их дефицит приводит к нарушению нормальной жизнедеятельности человека и животных;

- *примесные элементы*, постоянно содержащиеся в организме: *Ga, Sb, Sr, Br, F, B, Be, Li, Si, Sn, Cs, Al, Ba, Ge, As, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Cr, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, U, Se*. Биологическая роль их мало выяснена или неизвестна;

- *примесные элементы, обнаруженные в организме*: *Sc, Tl, In, La, Pr, Sm, W, Re, Tb* и др. Данные о количестве и биологическая роль не выяснены.

В зависимости от поведения в живых системах металлы можно разделить на пять типов [19]:

- *необходимые элементы*, при недостатке которых в организме возникают функциональные нарушения;
- *стимуляторы* (в качестве стимуляторов могут выступать как необходимые, так и не необходимые для организма металлы);
- *инертные элементы*, при определенных концентрациях являющиеся безвредными, не оказывающими какого-либо действия на организм (например, инертные металлы, используемые в качестве хирургических имплантантов);
- *терапевтические агенты*, используемые в медицине;
- *токсичные элементы*, при высоких концентрациях приводящие к необратимым функциональным нарушениям, гибели организма.



Рисунок 7.1. Биологический ответ в зависимости от концентрации металла (Взаимное расположение двух кривых относительно шкалы концентраций условно)

В зависимости от концентрации и времени контакта металл может действовать по одному из указанных типов.

В ответ на поступление в организм избыточных концентраций элементов живой организм способен ограничивать или даже устранять возникающий при этом токсический эффект благодаря наличию определенных механизмов детоксикации. Специфические механизмы детоксикации в отношении ионов металлов в настоящее время изучены недостаточно. Многие металлы в организме могут переходить в менее вредные формы следующими путями:

- образование нерастворимых комплексов в кишечном тракте;
- транспорт металла с кровью в другие ткани, где он может быть иммобилизован (как, например, Pb^{2+} в костях);
- превращение печенью и почками в менее токсичную форму.

Так, в ответ на действие токсичных ионов свинца, ртути, кадмия и др. печень и почки человека увеличивают синтез металлотионинов - белков невысокой молекулярной массы, в составе которых примерно 1/3 (из 61) аминокислотных остатков является цистеином. Высокое содержание и определенное расположение сульфгидрильных SH-групп обеспечивают возможность прочного связывания ионов металлов.

Механизмы токсичности металлов в целом хорошо известны, однако весьма сложно найти их для какого-либо одного конкретного металла. Один из таких механизмов - конкуренция между необходимыми и токсичными металлами за обладание местами связывания в белках, так как ионы металлов стабилизируют и активируют многие белки, входя в состав многих ферментных систем. Кроме того, многие белковые макромолекулы имеют свободные сульфгидрильные группы, способные вступать во взаимодействие с ионами токсичных металлов, таких как кадмий, свинец и ртуть, что приводит к возникновению токсических эффектов. Тем не менее, точно не установлено, какие именно макромолекулы при этом наносят вред живому организму. Проявление токсичности ионов металлов в разных

органах и тканях не всегда связано с уровнем их накопления - нет гарантии в том, что наибольший урон имеет место в том месте организма, где концентрация данного металла выше. Так, ионы свинца (II), будучи более чем на 90% от общего количества в организме иммобилизованными в костях, проявляют токсичность за счет 10%, распределенных в иных тканях организма. Иммобилизацию ионов свинца в костях можно рассматривать как процесс детоксикации.

Токсичность иона металла обычно не связана с его необходимостью для организма. Однако для токсичности и необходимости имеется одна общая черта: как правило, существует взаимозависимость ионов металлов друг от друга, равно как и между ионами металлов и неметаллов, в общем вкладе в эффективность их действия. Так, например, токсичность кадмия проявляется ярче в системе с недостаточностью по цинку, а токсичность свинца усугубляется недостаточностью по кальцию. Сходным образом, адсорбцию железа из овощной пищи подавляют присутствующие в ней комплексообразующие лиганды, а избыток ионов цинка может ингибировать адсорбцию меди и т.д.

Определение механизмов токсичности ионов металлов часто осложняется существованием различных путей их проникновения в живой организм. Металлы могут попадать с пищей, водой, впитываться через кожу, проникать путем ингаляции и др. Поглощение с пылью - вот главный путь проникновения при промышленном загрязнении. В результате вдыхания большинство металлов оседает в легких и только потом распространяется в другие органы. Но наиболее распространенный путь поступления токсичных металлов в организм - прием с пищей и водой.

При оценке токсичности тяжелых металлов для широкого спектра почвенных организмов обнаружено высокое видовое разнообразие экотоксикологических реакций. При этом не выявлено видов с универсальной чувствительностью, так как каждый вид отличается определенной чувствительностью только к определенному металлу или его форме. Исследованиями Р.О. Бутовского (2001 г.) показано, что среди представителей различных групп почвенных беспозвоночных придорожных экосистем Московской области способность к накоплению меди снижалась в ряду: мокрицы > пауки > дождевые черви=насекомые; к аккумуляции цинка – в ряду: мокрицы > пауки > жуки. В табл. 7.10 приведены две группы почвенных беспозвоночных животных, различающихся по способности к накоплению кадмия.

Таблица 7.10

**Накопители и рассеиватели кадмия в комплексе почвенных
беспозвоночных животных (цит. по [1])**

Высокая концентрация кадмия	Низкая концентрация кадмия
Изоподы	Орибатида семейства Notaspidae
Сенокосцы	Губоногие семейства Lithobiidae
Пауки линифиды	Энтомобрийные семейства Collembola
Ложноскорпионы	Жуки (?)
Гамзовые клещи	Стафилиниды
Орибатида семейства Camisiidae	Сверчки
Губоногие семейства Geophylidae	Кузнечиковые
Двупарногие	
Онихиуридные семейства Collembola	

7.4. Химический состав биосферы и здоровье человека

Особый интерес представляет содержание химических элементов в организме человека. Данные, представленные в табл. 7.11, соответствуют уровням их нормального содержания. Органы человека по-разному концентрируют в себе различные химические

элементы, то есть макро- и микроэлементы неравномерно распределяются между разными органами и тканями. Большинство микроэлементов (содержание в организме находится в пределах 10^{-3} - $10^{-5}\%$) накапливается в печени, костной и мышечной тканях. Эти ткани являются основным депо для многих металлов.

Элементы могут проявлять специфическое сродство по отношению к некоторым органам и содержаться в них в высоких концентрациях. Известно, что цинк концентрируется в поджелудочной железе, йод - в щитовидной железе, ванадий наряду с алюминием и мышьяком накапливается в волосах и ногтях, кадмий, ртуть, молибден - в почках, олово - в тканях кишечника, стронций - в предстательной железе, костной ткани, марганец - в гипофизе и т. д. В организме микроэлементы могут находиться как в связанном состоянии, так и в виде свободных ионных форм. Установлено, что алюминий, медь и титан в тканях головного мозга находятся в виде комплексов с белками, тогда как марганец - в ионном виде.

Таблица 7.11

Элементный состав организма человека (массой 70 кг)

Элемент	Мышечная ткань, %	Костная ткань, %	Зольная часть организма, %			Кровь, мг/л	Содержание в организме
			сердце	печень	мозг		
Ag	$(0,009-0,28) \cdot 10^{-4}$	$(0,01-0,44) \cdot 10^{-4}$	$(8-30) \cdot 10^{-6}$	$(15-100) \cdot 10^{-6}$	$(8-15) \cdot 10^{-6}$	0,003	-
Al	$(0,7-2,8) \cdot 10^{-4}$	$(4-27) \cdot 10^{-4}$	-	-	-	0,39	61 мг
As	$(0,009-0,65) \cdot 10^{-4}$	$(0,08-1,6) \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	0,0017-0,09	18 мг
Au	-	$0,016 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$(0,1-4,2) \cdot 10^{-4}$	-
B	$(0,33-1) \cdot 10^{-4}$	$(1,1-3,3) \cdot 10^{-4}$	-	-	-	0,13	-
Ba	$0,09 \cdot 10^{-4}$	$(3-70) \cdot 10^{-4}$	$<30 \cdot 10^{-3}$	$<30 \cdot 10^{-3}$	$<30 \cdot 10^{-3}$	0,068	22 мг
Be	$0,75 \cdot 10^{-7}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,036 мг
Bi	$0,32 \cdot 10^{-5}$	$<0,2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	0,016	-
Br	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	4,7	260 мг
C	67	36	-	-	-	-	16 кг
Ca	0,07-0,14	17	-	-	-	60,5	1 кг
Cd	$(0,14-3,2) \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	0,0052	50 мг
Ce	-	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	0,002	-
Cl	0,20-0,52	0,09	-	-	-	2890	95 г
Co	$(0,028-0,65) \cdot 10^{-4}$	$(0,01-0,04) \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0002-0,04	14 мг
Cr	$(2,4-8,4) \cdot 10^{-2}$	$(0,1-33) \cdot 10^{-4}$	$(1,5-5) \cdot 10^{-4}$	$(1-3) \cdot 10^{-3}$	$(1,5-3) \cdot 10^{-3}$	0,006-0,11	-
Cs	$(0,07-1,6) \cdot 10^{-4}$	$(0,013-0,05) \cdot 10^{-4}$	-	-	-	0,0038	-
Cu	$1 \cdot 10^{-3}$	$(1-26) \cdot 10^{-4}$	$(6-10) \cdot 10^{-3}$	$(6-15) \cdot 10^{-3}$	$(8-15) \cdot 10^{-3}$	1,01	72 мг
F	$0,05 \cdot 10^{-4}$	0,2-1,2	-	-	-	0,5	2,6 г
Fe	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$(0,03-3,8) \cdot 10^{-2}$	-	-	-	447	4,2 г
Ga	$0,14 \cdot 10^{-6}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$<0,08$	-
Ge	$0,14 \cdot 10^{-4}$	-	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	0,44	-
H	9,3	5,2	-	-	-	-	7 кг
Hg	$(0,02-0,7) \cdot 10^{-4}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	0,0078	-

I	$(0,05-0,5) \cdot 10^{-4}$	$0,27 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	0,057	12-20 мг
In	$0,015 \cdot 10^{-4}$	-	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	-	-
Ir	$2 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	-	-	-
K	1,6	0,21	-	-	-	1620	140 г
La	$0,4 \cdot 10^{-7}$	$<0,08 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	-	-
Li	$0,023 \cdot 10^{-4}$	-	$<3 \cdot 10^{-3}$	$<3 \cdot 10^{-3}$	$<3 \cdot 10^{-3}$	0,004	0,67 мг
Mg	$9 \cdot 10^{-2}$	$(7-18) \cdot 10^{-2}$	-	-	-	37,8	19 г
Mn	$(0,2-2,3) \cdot 10^{-4}$	$(0,2-100) \cdot 10^{-4}$	$(3-10) \cdot 10^{-3}$	$(10-30) \cdot 10^{-3}$	$(5-20) \cdot 10^{-3}$	0,0016 -0,075	12 мг
Mo	$0,018 \cdot 10^{-4}$	$<0,7 \cdot 10^{-4}$	$(1,5-2) \cdot 10^{-4}$	$(8-60) \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,001	-
N	7,2	4,3	-	-	-	-	1,8 кг
Na	0,26-0,78	1	-	-	-	1970	100 г
Nb	$0,14 \cdot 10^{-4}$	$0,07 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	0,005	-
Ni	$(1-2) \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$(1,5-4) \cdot 10^{-3}$	$(1-3) \cdot 10^{-3}$	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	0,01-0,05	1 мг
O	16	28,5	-	-	-	-	43 кг
P	0,3-0,85	6,7-7,1	>1	>1	>1	345	780 г
Pb	$(0,23-3,3) \cdot 10^{-4}$	$(3,6-30) \cdot 10^{-4}$	$(6-20) \cdot 10^{-4}$	$(10-20) \cdot 10^{-4}$	$(10-15) \cdot 10^{-4}$	0,21	120 мг в скелете
Rb	$(20-70) \cdot 10^{-4}$	$(0,1-5) \cdot 10^{-4}$	-	-	-	2,49	680 мг
Ra	$0,23 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-13}$	-	-	-	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$31 \cdot 10^{-9}$ мг
S	0,5-1,1	0,05-0,24	-	-	-	1800	140 г
Sb	$(0,42-19,1) \cdot 10^{-6}$	$(0,01-0,6) \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-3}$	$<3 \cdot 10^{-3}$	$<3 \cdot 10^{-3}$	0,0033	-
Sc	-	$1 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	0,008	-
Se	$(0,42-1,9) \cdot 10^{-4}$	$(1-9) \cdot 10^{-4}$	-	-	-	0,171	14 мг
Si	$(1-2) \cdot 10^{-2}$	$17 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	3,9	-
Sn	$(0,33-2,4) \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$(1-5) \cdot 10^{-4}$	$(1-3) \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	0,38	14 мг
Sr	$(0,12-0,35) \cdot 10^{-4}$	$(0,36-1,4) \cdot 10^{-2}$	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<3 \cdot 10^{-2}$	0,031	320 мг
Ta	-	$0,03 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	-	-
Te	$1,7 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	0,0055	-
Th	-	$(0,2-1,2) \cdot 10^{-6}$	-	-	-	0,00016	-
Ti	$(0,9-2,2) \cdot 10^{-4}$	-	$(3-6) \cdot 10^{-2}$	$(2-6) \cdot 10^{-2}$	$(5-6) \cdot 10^{-2}$	0,054	-
Tl	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	0,00048	-
U	$9 \cdot 10^{-8}$	$(0,016-70) \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-1}$	$<1 \cdot 10^{-1}$	$<1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,09 мг
V	$2 \cdot 10^{-6}$	$0,35 \cdot 10^{-6}$	$(1-2) \cdot 10^{-3}$	$(0,6-1,5) \cdot 10^{-3}$	$(1-2) \cdot 10^{-3}$	$<0,0002$	0,11 мг
W	-	$0,25 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	0,001	-
Y	$0,02 \cdot 10^{-4}$	$0,07 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	0,0047	-
Zn	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$(0,75-1,7) \cdot 10^{-2}$	$(1,5-6) \cdot 10^{-2}$	$(1,5-30) \cdot 10^{-2}$	$(0,6-3) \cdot 10^{-2}$	7	2,3 г
Zr	$0,08 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	0,011	1 мг

Следует отметить, что обеспеченность организма химическими элементами зависит, прежде всего, от их поступления с пищей. Алиментарное поступление элементов может сильно варьировать в разных регионах, а также внутри одного региона, так как содержание макро- и особенно микро- и ультраэлементов в продуктах питания может значительно различаться [4-5, 23].

Остановимся более подробно на рассмотрении токсического действия на здоровье человека высоких концентраций ряда тяжелых металлов.

Вне зависимости от форм химических соединений **кадмия**, поступающего в организм человека, направленность их действия и известные механизмы развития интоксикации близки. Достижение близкого токсического эффекта при введении различных соединений кадмия связывают в основном с количеством свободных ионов Cd^{2+} . Существует предположение о биологической конкуренции данного элемента с цинком, которая определяет характер многих изменений в организме под воздействием Cd, а также защитное действие цинка при кадмиевой интоксикации. В Японии употребление риса и питьевой воды с высоким содержанием Cd в течение длительного промежутка времени привело к тяжелым костным заболеваниям (болезнь «итай-итай»). Наиболее предрасположенным к поражению кадмием органом являются почки. Человек в течение жизни накапливает кадмий в почках - с 0 при рождении до 20 мг/кг в пожилом возрасте (для некурящих) и до 40 мг/кг для взрослого курящего человека. В настоящее время установлены мутагенные, тератогенные и канцерогенные свойства данного элемента. Средние оценки количества кадмия, поступающего в организм с пищей колеблются от 6 до 94 мкг в день. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) считает предельно-допустимым поступление кадмия 1 мкг на 1 кг массы тела в день.

Ртуть обладает широким спектром и большим разнообразием клинических проявлений токсического действия в зависимости от количества и свойств соединений, в виде которых она попадает в организм, а также пути поступления. В основе механизма действия ртути лежит блокада биологически активных групп белковой молекулы (сульфгидрильных, аминных, карбоксильных и др.) и низкомолекулярных соединений с образованием обратимых комплексов, характеризующихся нуклеофильными лигандами.

По степени токсичности различают следующие формы соединений Hg:

- металлическую (элементарную) ртуть;
- неорганические соединения ртути;
- органические соединения ртути.

Металлическая ртуть представляет опасность для человека из-за возникающих ртутных паров. Острые отравления парами Hg выражаются общей слабостью, головной болью, болями при глотании, металлическим вкусом во рту, повышенной температурой, катаральными явлениями со стороны дыхательных путей (ринит, фарингит, реже бронхит). Затем развивается геморрагический синдром, присоединяются болезненность десен, резко выраженные воспалительные изменения полости рта, желудочные расстройства, признаки поражения почек, реже воспаление легких. Отмечают высокую нейротоксичность паров ртути, особенно страдают высшие отделы нервной системы (Вредные химические вещества, 1990).

Неорганические соединения ртути мало летучи, поэтому опасность большей частью представляет поступление внутрь организма с пищей и водой, а также через кожу.

При воздействии на человека даже незначительно превышающих санитарную норму концентраций паров ртути или ее солей в течение нескольких месяцев, а иногда и лет возникает хроническое отравление - меркуриоз. При хронических отравлениях в первую очередь поражается центральная нервная система, следствием чего является быстрая утомляемость, повышенная возбудимость, раздражительность, головные боли, ослабление памяти. Постепенно развивается усиливающееся при волнении дрожание (ртутный тремор) пальцев рук, затем век, губ, в тяжелых случаях - ног и всего тела. Большое значение для диагностики ртутных отравлений имеет снижение кожной чувствительности, вкусовых ощущений и остроты обоняния.

Наиболее опасны ртутьорганические соединения, поскольку их токсическое действие проявляется и становится заметным лишь спустя несколько недель. При этом характерны эмоциональные и психические расстройства. Появляются возбудимость, раздражение, неспособность сосредоточиться, боязливость, чувство усталости, повреждения рассудка, носовые кровотечения, поражения глаз. У взрослых при попадании около 350 мг ртути может наступить смерть. Метилртуть относится к соединениям с ярко выраженным тератогенным действием. Заболевание, связанное с отравлением метилртутью, носит название Минамата,

что связано с массовыми поражениями людей в результате употребления в пищу рыбы с высоким содержанием ртути в 1953 - 1969 гг. годах в бухте Минамата (Япония). Примером массовых отравлений ртутью служит также катастрофа, произошедшая в Ираке в 1971-1972 гг. при использовании в пищу семенного зерна, обработанного ртутьсодержащими фунгицидами. При этом число заболевших составило по меньшей мере 6530 человек, количество смертельных случаев - 460.

Значение ПДК, установленное ВОЗ для ртути при поступлении в организм с пищей равно 5 мкг на 1 кг массы тела за неделю. Из них максимум 3,3 мкг в форме метилртути.

Основным источником поступления **свинца** в организм человека служат продукты питания (от 40 до 87% в разных странах и по различным возрастным категориям); при этом важную роль играет поступление с почвой и пылью, питьевой водой и вдыхаемым воздухом (табл. 7.12).

Таблица 7.12

**Пути поступления свинца в организм детей дошкольного
возраста в городах России**

Характеристика городов	Общее поступление, мкг/сут.	Пути поступления свинца в организм, %			
		с воздухом	с питьевой водой	с почвой и пылью	с продуктами питания
Города с относительно низким и средним уровнем загрязнения	23-33	0,3	1,5	11,3	86,9
Города с повышенным уровнем загрязнения	24-67	0,7	2,8	10,7	85,8

В среднем за сутки организм человека поглощает 26-42 мкг свинца. При этом около 90% общего количества элемента в человеческом теле находится в костях, у детей - 60-70%. Основным диагностическим показателем воздействия свинца на здоровье человека является уровень его содержания в крови. По мнению специалистов по токсикологии окружающей среды концентрация Pb в крови не должна превышать 15 мкг/100 мл, у беременных и детей - 7 мкг/100 мл. Уже при содержании 50-60 мкг/100 мл в поведении человека проявляются признаки депрессии, агрессивности, а также ухудшение общего самочувствия [13].

Свинец вызывает хронические отравления с весьма разнообразными клиническими проявлениями: обладает способностью поражать центральную и периферическую нервную систему, костный мозг и кровь, сосуды, синтез белка, генетический аппарат клетки и оказывать эмбриотоксическое действие [3]. Согласно классификации, утвержденной Министерством здравоохранения, выделено несколько форм свинцового отравления (сатурнизма):

- носительство (наличие свинца в организме без клинических проявлений);
- легкое отравление (изменения со стороны крови - ретикулоцитоз, базофильная зернистость эритроцитов; порфиринурия, астеновегетативный синдром);
- отравление средней тяжести (малокровие, токсический гепатит, свинцовая колика, выраженный астеновегетативный синдром);
- тяжелое отравление (нарастающее малокровие, колика, энцефалопатия, параличи).

В целом действие различных соединений Pb на человека и животных имеет сходный характер; разница в токсичности связана в основном с неодинаковой растворимостью в жидкостях организма. Так, J. Tartler (1941 г.) на основании опытов на морских свинках расположил соединения свинца по убывающей токсичности следующим образом:

нитрат > хлорид > оксид > карбонат > ортофосфат.

Негативное действие соединения свинца усиливается при наличии в нем токсического аниона (например, большой токсичностью обладают ортоарсенаты и хроматы свинца).

Патологии, возникающие при избытке **цинка** в жизнеобеспечивающих средах, связаны большей частью с вторичным дефицитом кальция и других жизненно необходимых элементов. Избыточное поступление цинка в организм животных и человека сопровождается падением содержания кальция в крови и костях, а также нарушением усвоения фосфора, что приводит к развитию остеопороза. Высокие концентрации цинка могут представлять мутагенную и онкогенную опасность. Вдыхание паров оксида цинка вызывает повышение температуры, боли в суставах и мышцах, озноб, кашель и др. (цинковая лихорадка).

Среднее содержание Zn в организме человека 1,4-2,3 г. Дневная норма его поступления в организм - 10-15 мг.

Медь относится к группе жизненно необходимых для живых организмов элементов. Однако при высоких уровнях содержания она обладает широким спектром токсического действия с многообразными клиническими проявлениями. Решающую роль в механизме токсического действия меди играет способность ее ионов блокировать SH-группы белков, в особенности ферментов. Острая интоксикация ионами Cu^{2+} сопровождается выраженным гемолизом эритроцитов [17].

Содержание **хрома** в живом веществе составляет $7 \cdot 10^{-5}\%$. Хром относят к числу необходимых для жизнедеятельности человека и животных элементов. В организме человека содержится около 6 мг хрома, распределенного между многими тканями. В настоящее время имеются данные, указывающие на участие хрома в метаболизме глюкозы и холестерина. Как показывают опыты на животных, недостаток хрома приводит к диабету, атеросклерозу, нарушениям роста. Cr^{6+} обладает гораздо большей токсичностью для живых организмов, чем Cr^{3+} .

В организме человека содержится около 10 мг **никеля**, а уровень содержания в плазме крови заключен в довольно узких пределах, что свидетельствует о гомеостазе и, возможно, о необходимости никеля. Пока необходимость никеля для человека достоверно не доказана.

Хроническая интоксикация никелем приводит к разрушению сердечной и других тканей. Причины никелевой токсичности связаны, вероятно, с блокировкой ферментов и взаимодействием данного элемента с нуклеиновыми кислотами.

При избытке **стронция** в организме поражаются прежде всего костная ткань, печень и кровь. Стронций по своим химическим свойствам близок к кальцию и способен замещать его в костной ткани. Наиболее характерное проявление токсического действия стронция - урсовая болезнь, проявляющаяся в повышенной ломкости и уродстве костей. Предполагают, что рахитогенное действие Sr связано с блокированием биосинтеза одного из важных метаболитов витамина D и избыточным отложением фосфора в костях. Имеются данные о действии стронция как нервного и мышечного яда [3].

Наибольшую опасность для здоровья человека представляют радиоактивные изотопы стронция - Sr-89 и особенно Sr-90 (искусственные радионуклиды), результатом воздействия которых является облучение кроветворных органов (костного мозга), в конечном итоге приводящее к лейкемии и раку костей.

В табл. 7.13 представлены ответные реакции организма животных и человека на недостаток и избыток химических элементов.

Таблица 7.13

**Симптомы действия недостатка и избытка элементов на организм
теплокровных [10]**

Элемент	Недостаток	Избыток
Литий	Агрессивность, снижение содержания серотонина	
Фтор	Кариес зубов	Флюороз, болезни органов дыхания, болезни печени, остеохондроз
Магний	Аритмия сердечных сокращений, состояние	Заболевания сердечно-сосудистой системы и органов пищеварения, склероз, гипертония, желчно-и мочекаменная болезнь

	беспокойства, чувство страха, бессонница, головные боли	
Алюминий		Нейротоксическое действие, болезнь Альцгеймера (разновидность преждевременного старения)
Хром	Сахарный диабет	Сухость и боль ротовой полости, затруднение дыхания, слабость
Марганец	Сахарный диабет, задержка роста, замедление окостенения скелета, затруднение репродукции	Атеросклероз, «марганцевая пневмония», нарушения в половой сфере, поражение ЦНС, цирроз печени, рак пищевода и желудка, гонадотоксическое действие
Железо	Анемия	Атеросклероз, аллергические реакции, болезни крови и печени
Кобальт	Агрессивность, гипертонический криз, нарушение обмена витамина В ₁₂ , акабальтоз (сухотки)	
Никель	Атеросклероз	Ухудшение зрения
Медь	Нарушение процессов образования костей, атеросклероз	Гипертонический криз, агрессивность, острый панкреатит, бронхиальная астма, воспаление яичников, язва 12-перстной кишки
Цинк	Эндемический зоб, агрессивность, замедление роста, выпадение волос, анемия, повреждение кожи, дефект репродуктивных органов	Ишемическая болезнь, поражение сердечно-сосудистой системы, канцерогенное действие
Мышьяк		Нарушение тканевого дыхания, некротическое поражение тканей, раковое поражение кожи, поражение респираторной и лимфатической систем, поражение желудочно-кишечного тракта
Селен	Болезнь Кешана у человека; беломышечная дистрофия у животных; поражение поджелудочной железы и кишечника, экссудативный диатез, снижение иммунитета и умственного развития, снижение активности щитовидной железы	
Стронций		Уровская болезнь, стронциевый рахит
Молибден		Молибденовый токсикоз, подагра, повышение уровня билирубина в крови
Кадмий		Агрессивность, эмбриотропное действие, мутагенное и канцерогенное действие, гастрит, анемия, заболевание почек и половых желез, разрушение эритроцитов, повреждение костной ткани
Сурьма		Пневмония, фиброз, поражение костного мозга, рак легких, мутагенное действие
Йод	Эндемический зоб, умственная отсталость, кретинизм	
Барий		Воздействие на сердечно-сосудистую систему
Ртуть		Поражение нервной системы, эмбриотоксическое и тератогенное действие, ухудшение зрения, нарушение речи, паралич мышц ног, ослабление памяти, сильное слюновыделение, слабость
Свинец		Агрессивность, снижение резистентности иммунного статуса, поражение ЦНС, поражение печени, почек, половых желез, аборт, хромосомные aberrации, авитаминозы С и В, поражение органов кровообращения

Список литературы к главе 7

1. Бутовский, Р.О. Устойчивость комплексов почвообитающих членистоногих к антропогенным воздействиям / Р.О. Бутовский. - Автореф. докт. дис. – М., 2001. – 44 с.
2. Виноградов, А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А.П. Виноградов. – М.: АН СССР, 1957. – 234 с.
3. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества [Текст] : справочное издание / Под ред. В.А. Филова и др. - Л.: Химия, 1990. - 464 с.
4. Гальченко, А.В. Микроэлементы в питании вегетарианцев и веганов / А.В. Гальченко, А.М. Назарова // Микроэлементы в медицине, 2019. - 20(2). С. 3–17.
5. Гальченко, А.В. Эссенциальные микро-и ультрамикроэлементы в питании вегетарианцев и веганов. Часть 1 Железо, цинк, медь, марганец / А.В. Гальченко, А.М. Назарова // Микроэлементы в медицине, 2019. - 20(4). С. 14–23.
6. Гальченко, А.В. Оценка взаимосвязи содержания химических элементов в волосах и химического состава рациона у студентов первого курса РУДН / Гальченко, А.В., М.Ю. Яковлев А.А. Скальный и др. // Микроэлементы в медицине, 2020. – 21(2). С. 41-48.
7. Давыдова, С.Л. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов. – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 140 с.
8. Добровольский, В.В. География микроэлементов : глобальное рассеяние / В.В. Добровольский. – М.: Мысль, 1983. – 272 с.
9. Мажайский, Ю.А. Тяжелые металлы в экосистемах водосборов малых рек / Ю.А. Мажайский, Т.М. Гусева. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 138 с.
10. Милащенко, Н.З., Соколов О.А., Брайсон Т., Черников В.А. Устойчивое развитие агроландшафтов / Н.З. Милащенко, О.А. Соколов, Т. Брайсон, В.А. Черников. - Пуццино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2000. – Т.2. 282 с.
11. Никаноров, А.М. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах / А.М. Никаноров, А.В. Жулидов. - Л.: Гидрометеиздат, 1991. - 312 с.
12. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю.А. Ершова. - М.: Высшая школа, 2000. - 560 с.
13. Окружающая среда [Текст] : энциклопедический словарь-справочник. - М.: Прогресс, 1993. - 640 с.
14. Перельман, А.И. Геохимия / А.И. Перельман. – М.: Высшая Школа, 1979. - 423 с.
15. Перельман, А.И. Геохимия / А.И. Перельман – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
16. Скальный, А.В. Биоэлементы в медицине / А.В. Скальный, И.А. Рудаков. - М.: Оникс 21 век, Мир, 2004. — 272 с.
17. Helman, R. et. al. // Toxicol. Appl. Pharmacol, 1983. - Vol. 67. № 2. P. 238-245.
18. Hirschberg, R. et. al. // Min. Electrol. Metab., 1985. - Vol.11. P.106.
19. Martin, J.M. The significance of the river input of chemical elements to the ocean / J.M. Martin, M. Whitfield // Trace Metals in Sea Water. – N.Y., London: Plenum Publ. Corp., 1983. – P. 265-296.
20. Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Herausgegeben von E. Merian. - Verlag Chemie. Weinheim - Deerfield Beach. Florida-Basel, 1984. - 722 S.
21. Nieboer, E. et. al. // Environ. Pollut. Ser., 1980. - B. Vol. 1. № 3.
22. Roucoux, P. The effect of cadmium on the nitrogen fixation, paper presented at Semin / P. Roucoux, P. Dabin. - Carbohydrate and Protein Synthesis, Giessen, September 7, 1977. - P. 215.
23. Skalnaya, M.G. Essential trace elements in human health: a physician's view / M.G. Skalnaya, A.V. Skalny. - Tomsk: Publishing House of Tomsk State University, 2018. - 224 p.

Контрольные вопросы к разделу II

1. Дайте определение биосферы.
2. Каков вклад В.И. Вернадского в развитие учения о биосфере?
3. Что представляет собой ноосфера? Дайте определение.
4. Перечислите основные виды миграции химических веществ в биосфере.
5. Дайте краткую характеристику физико-химической миграции элементов в биосфере.
6. В чем заключается суть техногенной миграции элементов?
7. Дайте характеристику биогенной миграции элементов.
8. Какие вы знаете факторы миграции химических элементов в биосфере?
9. Перечислите элементы, относящиеся к воздушным и водным мигрантам.
10. Дайте определение техногенеза и техносферы.
11. Что представляют собой геохимические барьеры?
12. Какие геохимические барьеры относят к социальным?
13. Приведите основные классификации геохимических барьеров.
14. Каким образом формируются латеральные и радиальные геохимические барьеры?
15. Дайте определение понятию «загрязнение».
16. Перечислите основные виды загрязнений окружающей среды.
17. Какие бывают виды загрязняющих веществ?
18. Какие вещества называют ксенобиотиками?
19. Какие вещества относят к канцерогенам, тератогенам и мутагенам?
20. Что такое персистентность химического вещества в биосфере?
21. Дайте краткую характеристику круговорота углерода и кислорода в биосфере.
22. Охарактеризуйте циклы азота и водорода в биосфере.
23. Опишите круговороты фосфора и серы в биосфере.
24. Что такое биофильность элементов? Чем она характеризуется?
25. Какие элементы относят к биофильным? Приведите примеры элементов, обладающих высокой и низкой биофильностью.
26. Приведите классификацию химических элементов по величине их содержания в живых организмах.
27. Перечислите типы химических элементов в зависимости от их поведения в живых системах.
28. Какие механизмы токсичности металлов в живых организмах вы знаете? Перечислите и дайте краткую характеристику.
29. В чем заключается токсическое действие избыточных концентраций меди и цинка на организм человека?
30. В чем заключается токсическое действие избыточных концентраций кадмия и свинца на организм человека?
31. Раскройте механизмы токсического действия высоких концентраций стронция на организм человека.



<https://pixabay.com/ru/>

*«Человек живет в определенной окружающей среде.
Загрязнение делает его больным, угрожает жизни,
грозит гибелью человечеству».*
Д.С. Лихачев

Раздел III. Химическое загрязнение биосферы

Глава 8. Тяжелые металлы в окружающей среде

Тяжелые металлы, находясь в биосфере преимущественно в рассеянном состоянии, могут образовывать локальные аккумуляции, где их концентрация в сотни и тысячи раз превышает среднепланетарные уровни. Металлы, присутствуя в живых организмах в ничтожно малых количествах, выполняют весьма важные функции, входя в состав биологически активных веществ. Соотношение концентраций металлов в организмах выработалось на протяжении всего хода эволюции органического мира. Значительные отклонения от этих соотношений вызывают отрицательные, часто губительные, последствия для живых организмов. Наконец, являясь одним из главных природных ресурсов, неперенным условием поддержания и развития современной цивилизации, металлы образуют группу наиболее опасных загрязнителей биосферы. Поэтому выяснение закономерностей, определяющих содержание и миграцию тяжелых металлов в биосфере, занимает одно из важнейших мест в комплексе задач по охране природы. При этом большое значение отводится изучению их естественного распределения в отдельных компонентах биогеоценозов, что необходимо для установления «нулевой точки отсчета» при осуществлении программы мониторинга окружающей среды с целью оценки вклада антропогенных источников поступления ТМ в общий круговорот металлов.

В табл. 8.1 приводятся данные, иллюстрирующие распределение запасов тяжелых металлов в биосфере на современном этапе.

Таблица 8.1

Распределение масс тяжелых металлов в биосфере, $1 \cdot 10^9$ т [11]

Металл	В «гранитном» слое литосферы	В осадочной толще	В Мировом океане	В живом веществе	В органическом веществе педосферы
Fe	295 200 000	79 920 000	5,66	0,625	0,700
Mn	5 740 000	1 608 000	1,51	0,600	0,672
V	623 200	312 000	2,61	0,0038	0,0042
Cr	278 800	240 000	0,28	0,0044	0,0050
Zn	418 200	192 000	7,05	0,125	0,140
Cu	180 400	136 800	1,27	0,025	0,028
Pb	131 200	40 000	0,05	0,006	0,007
Ni	213 320	228 000	0,69	0,005	0,006
Co	59 860	48 000	0,04	0,002	0,003
Mo	10 660	4 800	13,70	0,0015	0,0017
Cd	1 312	720	-	0,000 013	0,000 014
Ag	374	240	0,14	0,000 075	0,000 084
Hg	265	960	0,21	0,000 031	0,000 034

В настоящее время существует множество подходов к отнесению химических элементов к тяжелым металлам. Термин «тяжелые металлы» обычно отождествляется с представлением об их высокой токсичности.

В одних определениях к тяжелым металлам относят металлы с атомной массой более 40 атомных единиц, в других – более 50. Некоторые исследователи тяжелыми металлами считают все известные металлы, за исключением щелочных и щелочноземельных. Помимо высокой атомной массы, признаком, который позволяют относить металлы к тяжелым, является их плотность. В этом случае значения плотности также разнятся – по одним данным это металлы с плотностью более $4,5 \text{ г/см}^3$ или 5 г/см^3 , по другим – более 8 г/см^3 [21, 30, 31, 37 и др.].

Термин «тяжелые металлы» является собирательным и не имеет научной точности. При этом он близок к понятию «микроэлементы». Не все тяжелые металлы токсичны, так как в эту группу входят элементы (медь, цинк, кобальт, марганец и др.), называемые микроэлементами и имеющие большое значение для живых организмов. «Микроэлементы» и «тяжелые металлы» – это понятия, которые относятся к одним и тем же элементам, но основаны на разных уровнях их содержания в объектах окружающей среды. Так, термин «тяжелые металлы» корректно использовать, когда речь идет об опасных для живых организмов концентрациях элементов, а термин «микроэлементы» – когда они присутствуют в природных средах и организмах в малых количествах.

В настоящее время в нашей стране действует ГОСТ 17.4.1.02-83, в соответствии с которым химические вещества, в том числе и металлы, по степени токсического действия на окружающую среду подразделены на три класса:

- 1) высоко опасные вещества – As, Cd, Hg, Pb, Se, Zn, F;
- 2) умеренно опасные вещества – B, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr;
- 3) малоопасные вещества – Ba, V, W, Mn, Sr.

Ниже приведена характеристика тяжелых металлов, относящихся к данным классам опасности.

8.1. Краткая характеристика ряда тяжелых металлов

Цинк – Zn (*Zincum*)

Химические свойства. Цинк – элемент 12-й группы 4-го периода периодической системы химических элементов (по устаревшей классификации – первый элемент в триаде (Zn, Cd, Hg) побочной подгруппы II группы) с атомной массой 65,37. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $3d^{10}4s^2$. Серебристо-белый металл с плотностью 7,13 г/см³, имеет хорошую электро- и теплопроводность. Элемент не обладает множественной валентностью, мягче и имеет более низкую температуру плавления по сравнению с медью (419,5 °С). Однако цинк имеет сходство с медью по способности образовывать комплексы, особенно с аммиаком, аминами, ионами галоидов и цианидами. По характеру химического взаимодействия с лигандами цинк занимает промежуточное положение между жесткими и мягкими акцепторами – он образует комплексы как с жесткими (кислородные доноры) основаниями, так и с мягкими (серные доноры). Это находит выражение в том, что цинк в природе присутствует в виде сульфидных и карбонатных руд. В соединениях цинк проявляет степень окисления +2.

Использование. Мировые идентифицированные запасы цинка на Земле составляют примерно 1900 млн т, резервы (идентифицированные и доступные для добычи) – примерно 250 млн т. Крупнейшие запасы цинка находятся в Австралии (22,4% от общего количества) и Китае (17,2%). Прогнозные ресурсы цинка в России составляют 62 млн т, или чуть более 3% мировых запасов.

В настоящее время цинк добывают и производят более чем в 30 странах. В ежегодном мировом потреблении металлов цинк занимает четвертое место после стали, алюминия и меди. Его используют в производстве сплавов – латуни (сплав с медью) и нейзильбера (с медью и никелем) – применяют как конструкционный материал в машиностроении, из него изготавливают электроды для электрохимических источников тока. Цинком покрывают стальные и чугунные изделия для защиты их от коррозии. Оксид цинка применяют в производстве красок (цинковых белил) и как полупроводниковый материал. Хлорид цинка используют как компонент флюсов при пайке металлов, им пропитывают древесину для предохранения от гниения.

Содержание в природных средах. Кларк цинка в литосфере колеблется от 0,004 до 0,008%. Цинк – относительно мало распространенный элемент, однако он имеет длительную историю использования, что связано со способностью образовывать месторождения и легкостью извлечения из руд. В природе цинк встречается в виде таких минералов, как *цинковая обманка* (сфалерит ZnS), *вюртцит* (ZnS), *цинкит* (ZnO), *смитсонит* или *цинковый шпат* ($ZnCO_3$), *каламин* ($Zn_2SiO_4 \cdot H_2O \cdot ZnCO_3$), *ганит* ($ZnAl_2O_4$). Но значительная доля элемента представлена в виде изоморфных примесей в слюдах, амфиболах, роговых обманках и других минералах. Наибольшее промышленное значение имеют карбонатные и сульфидные руды цинка. Основная руда, ZnS , встречается, как правило, совместно со свинцовыми рудами.

Содержание элемента в горных породах изменяется в широких пределах: в ультраосновных – 50-120 мг/кг, в основных – 104-220 мг/кг, в средних и кислых – 30-140 мг/кг, в осадочных – 57-125 мг/кг [32].

Содержание растворенного цинка в незагрязненных пресноводных системах колеблется от 0,5 до 15 мкг/л. Более высокие уровни содержания отмечаются в водных системах промышленных территорий. В прибрежных участках моря концентрация цинка изменяется от 0,4 до 5 мкг/л. При этом повышенные количества обычно отмечаются на глубинах более 1 км вследствие осаждения разлагающегося планктона. Содержание цинка в атмосферных осадках различных регионов мира в среднем колеблется в пределах 1-370 мкг/л, в поверхностных водах – 0,1-610 мкг/л, в грунтовых водах – 5-49 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 7-1600 мг/кг [30, 49, 51]. При этом предельно допустимая концентрация цинка в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 50 мкг/дм³, для пресных вод – 10 мкг/дм³ [22].

По данным А.П. Виноградова, среднее содержание цинка в почвах составляет $5 \cdot 10^{-3}\%$, при этом колебания в незагрязненных почвах весьма значительны – табл. 8.2 и 8.3.

Таблица 8.2

**Валовое содержание цинка в поверхностном слое почв
различных регионов мира, мг/кг [32, 38]**

Почвы	Среднее содержание Zn	Пределы колебаний
Дерново-подзолистые почвы	35,0	-
Серые лесные почвы	60,5	-
Черноземы мощные	79,4	-
Темно-каштановые почвы	96,9	-
Красноземы на коре выветривания магматических пород	66	57 – 74
Красноземы на зёбровидной глине	68	62 – 72
Желтоземы на глинистых сланцах	47	41 – 54
Желтоземы на элювии галечников и карбонатных пород	52	30 – 74
Желтоземно-подзолистые почвы	54	41 – 67
Дерново-карбонатные почвы	100	89 – 111

Таблица 8.3

Содержание цинка в пахотном слое почв России, мг/кг [7, 30]

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
5-62	20-63	29-63	42-52	7-62

Наибольшие средние уровни содержания цинка в почвах установлены для ряда аллювиальных почв, солончаков и каштановых почв, наименьшие – для светлых минеральных почв. Суглинистые почвы значительно богаче цинком, чем песчаные и супесчаные.

Распределение цинка по профилю почв, как правило, достаточно равномерное. Различные колебания обусловлены содержанием в почвенных горизонтах органического вещества, глинистой фракции, карбонатов и т.д.

К факторам, увеличивающим содержание цинка в почве, относятся: высокое содержание минералов тяжелой фракции и глинистых минералов, тяжелый механический состав, богатство коллоидами, наличие органического вещества.

Распределение цинка по почвенному профилю определяется типом почвы. Профиль чернозема характеризуется относительно равномерным распределением элемента по горизонтам. В подзолистых и серых лесных почвах отмечен вынос Zn из элювиального горизонта и накопление его в иллювиальной толще. Многочисленные исследования свидетельствуют о биогенном характере накопления цинка в почвах, однако возможности такого накопления неодинаковы для различных почв. В хорошо гумусированной, не затронутой элювиальным процессом почве, цинк аккумулируется в большей степени, чем в слабо гумусированной и подвергающейся оподзоливанию, лессивированию, осолодению и другим процессам.

Элювиальный процесс вызывает перемещение тонкодисперсных частиц, содержащих цинк, вниз по профилю, способствуя обогащению иллювиального горизонта. Чем ярче выражен подзолистый процесс, тем больше разница в содержании цинка между горизонтами подзолистых почв. Аналогично происходит перемещение элемента при формировании осолоделых и солонцеватых почв. В почвах полугидроморфного и гидроморфного рядов закономерности распределения усложняются процессами гидрогенной аккумуляции цинка из

почвенно-грунтовых вод. В подзолисто-глеевых почвах повышенное содержание Zn приурочено к глеевым горизонтам, в солончаках – к солевым.

Существует два различных механизма адсорбции цинка: один – в кислой среде – связан катионным обменом, а другой – в щелочной среде – рассматривается как хемосорбция и в значительной степени обусловлен количеством органических лигандов.

Цинк ассоциируется в почвах главным образом с гидрооксидами Fe и Al и с глинистыми минералами. Наибольшая селективность адсорбции Zn обнаружена у оксидов Fe, галлуазита, аллофана и имоголита, а наименьшая – у монтмориллонита. Кроме того, цинк может входить в кристаллическую решетку некоторых глинистых минералов (например, монтмориллонита).

Наиболее важными факторами, контролирующими растворимость Zn в почвах, являются содержание глинистых минералов, гидрооксидов Fe и Al и величина pH, тогда как образование органических комплексов и осаждение Zn в виде гидрооксидов, карбонатов и сульфидов имеют меньшее значение.

Цинк наиболее подвижен и биологически доступен в кислых легких минеральных почвах. Растворимость и доступность цинка имеют отрицательную корреляцию со степенью насыщенности кальцием и с содержанием фосфора. Эти соотношения могут отражать как влияние адсорбции и осаждения, так и взаимодействие между этими элементами. Кроме того, в области высоких значений pH необходимо учитывать влияние на растворимость и доступность Zn образование растворимых Zn-органических комплексов и комплексных анионных форм Zn.

Кадмий – Cd (Cadmium)

Химические свойства. Кадмий – элемент 12-й группы 5-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – второй элемент в триаде (Zn, Cd, Hg) побочной подгруппы II группы) с атомной массой 112,4. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $4d^{10}5s^2$. Кадмий – серебристо-белый, со слабым голубоватым оттенком, ковкий металл. Температура плавления составляет 321 °C; плотность – 8,65 г/см³. По сравнению с другими элементами побочной подгруппы – цинком и ртутью – имеет промежуточные свойства. Для него характерны умеренная ковалентная составляющая в химических связях и высокое сродство к SH-группам. Это приводит к большой растворимости в жирах, аккумуляции в живом веществе и токсичности его соединений.

По химическим свойствам кадмий – аналог цинка и отличается от ртути как по свойствам свободной, элементарной формы, так и по свойствам своих соединений. $Cd(OH)_2$ более основной, чем $Zn(OH)_2$, в то время как $Hg(OH)_2$ – крайне слабое основание. Галогениды цинка и кадмия имеют преимущественно ионную природу, в то время как $HgCl_2$ – ковалентное соединение, почти не диссоциирующее в водном растворе. Комплексы Hg^{2+} в целом на несколько порядков устойчивее комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+} .

Использование. Мировые запасы кадмия оцениваются геологической службой США в размере 560 тыс. т. Самые большие запасы имеются в Китае, Австралии, Перу, Мексике и России. Вместе они составляют около 300 тыс. т. В настоящее время кадмий и его соединения применяют в разнообразных промышленных изделиях и процессах:

- гальванические покрытия;
- красители;
- стабилизаторы пластмасс;
- электрические аккумуляторы;
- кадмиевые покрытия кинескопов, флуоресцентных ламп, рентгеновских экранов и т.п.;

– кадмиевые сплавы в кадмиево-серебряных припоях и др.

Содержание в природных средах. Содержание кадмия в литосфере колеблется около $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-5}\%$. Устойчивое состояние элемента в природной среде Cd^{2+} . Кадмий относится к

редким, рассеянным элементом: он содержится в виде изоморфной примеси во многих минералах и всегда в минералах цинка. Известно всего шесть кадмиевых минералов. Весьма редкими минералами кадмия являются *гринокит* CdS (77,8 % Cd), *хоулит* (то же), *отавит* CdCO_3 , *монтепонит* CdO (87,5 % Cd), *кадмоселит* CdSe (47 % Cd), *ксантохроит* $\text{CdS}(\text{H}_2\text{O})_x$ (77,2 % Cd). Геохимия кадмия тесно связана с геохимией цинка, но кадмий имеет большее сродство к сере, чем цинк, и обнаруживает большую, чем цинк, подвижность в кислых средах. Кадмий, как правило, присутствует вместе с цинком в карбонатных и сульфидных рудах. Распространенность кадмия в магматических и осадочных породах не превышает 0,3 мг/кг. Данный элемент концентрируется в глинистых осадках и сланцах.

Основная масса кадмия рассеяна в большом числе минералов (более 50), преимущественно в сульфидах цинка, свинца, меди, железа, марганца и ртути. Максимальная концентрация отмечена в минералах цинка, и прежде всего в сфалерите (до 5 %).

В большинстве же случаев содержание кадмия в сфалерите не превышает 0,4-0,6 %. В других сульфидах, например в станине, содержание кадмия – 0,003-0,2 %, в галените – 0,005-0,02 %, в халькопирите – 0,006-0,12 %; из этих сульфидов кадмий обычно не извлекается.

Кадмий не образует самостоятельных месторождений, а входит в состав руд месторождений других металлов. Относительно высоко содержание кадмия в рудах среднетемпературных свинцово-цинковых и частично медно-колчеданных месторождений.

Уровень концентрации растворенного кадмия в незагрязненных пресных водах изменяется в среднем от 0,01 до 0,5 мкг/л, однако на загрязненных территориях может достигать 17 мкг/л. Содержание кадмия в атмосферных осадках различных регионов мира в среднем колеблется в пределах 0,02-18 мкг/л, в поверхностных водах – 0,11-10 мкг/л, в грунтовых водах – 0,05-10 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 0,03-12,5 мг/кг [30, 49 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация цинка в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 10 мкг/дм³, для пресных вод – 5 мкг/дм³ [22].

Среднее содержание кадмия в почвах мало отличается от его содержания в литосфере и составляет $\sim 10^{-5}\%$. Уровни содержания данного элемента в различных типах почв представлены в табл. 8.4 и 8.5.

Основным фактором, определяющим содержание кадмия в почвах, является химический состав материнских пород. В почвах, развивающихся в условиях гумидного климата, миграция Cd вниз по профилю более вероятна, чем его накопление в поверхностном горизонте почв. Обогащение данным элементом верхних слоев часто свидетельствует об антропогенном загрязнении.

В настоящее время многочисленными исследованиями было установлено, что ведущим процессом в связывании Cd почвами является конкурирующая адсорбция на глинах. Именно адсорбция, а не осаждение контролирует концентрацию кадмия в почвенных растворах до тех пор, пока не будет превышена некоторая предельная величина pH. При $\text{pH} > 7,5$ кадмий в почве перестает быть легкоподвижным, его подвижность начинает контролироваться растворимостью CdCO_3 и, возможно, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$. Растворимость кадмия в значительной степени зависит от pH, однако важное значение имеет также природа сорбирующих поверхностей и органических лигандов. При этом энергия связи при адсорбции Cd больше у органического вещества, чем у присутствующих в почве глин. Вместе с тем, установлено, что оксиды Fe, аллофан и имоголит обладают наибольшей способностью к селективной адсорбции Cd.

В кислых почвах органическое вещество и полуторные оксиды могут в значительной степени контролировать растворимость кадмия, а в щелочных почвах при рассмотрении равновесий с участием Cd надо учитывать также осаждение соединений кадмия.

Кадмий наиболее подвижен в кислых почвах в интервале pH 4,5-5,5, тогда как в щелочных почвах он относительно неподвижен. Почвы имеют высокое сродство к кадмию при pH 6. В интервале pH 4-7,7 сорбционная емкость почв возрастает примерно втрое при увеличении pH на единицу.

Таблица 8.4

**Содержание кадмия в поверхностном слое почв
различных регионов мира, мг/кг [16]**

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее
Подзолы и песчаные почвы	Польша	0,01-0,24	0,07
	Канада	0,10-1,80	0,43
Подзолистые и дерново-подзолистые почвы	СНГ	0,30-2,40	0,56
Лессовые и пылеватые почвы	Польша	0,18-0,25	0,20
Суглинистые и глинистые почвы	Польша	0,08-0,58	0,26
	Канада	0,12-1,61	0,64
Почвы на ледниковых отложениях	Дания	–	0,25
	Великобритания	0,49-0,61	–
Флювисоли	Австрия	0,21-0,52	0,37
	Великобритания	0,41-2,00	1,10
	Болгария	–	0,42
Глейсоли	Польша	0,14-0,96	0,50
Рендзины	Польша	0,38-0,84	0,62
Бурые почвы	Австрия	0,22-0,49	0,33
Серые лесные почвы	СНГ	–	0,65
Черноземы	Польша	0,18-0,58	0,38
	Болгария	0,55-0,71	0,61
	СНГ	0,65-1,65	0,90

Таблица 8.5

Содержание кадмия в пахотном слое почв России, мг/кг [7, 30]

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
0,01-2,5	0,1-0,7	0,4-1,7	0,07-0,4	0,17-0,2

Ртуть – Hg (Hydrargyrum)

Химические свойства. Ртуть – элемент 12-й группы 6-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – третий элемент в триаде (Zn, Cd, Hg) побочной подгруппы II группы) с атомной массой 200,59. Ее атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $5d^{10}6s^2$. Ртуть – самый легкоплавкий металл (температура плавления равна $-38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$), имеет серебристо-белую окраску, в обычных условиях – жидкость. Плотность ртути равна $13,55\text{ г/см}^3$.

В химическом отношении ртуть малоактивна. Она не реагирует с хлороводородной и разбавленной серной кислотами и щелочами, окисляется азотной и концентрированной серной кислотами, не образует гидрооксидов. При нагревании взаимодействует с неметаллами (кислородом, серой, галогенами). Ртуть способна растворять многие металлы (цинк, олово, медь, золото, натрий), образуя жидкие и твердые сплавы – амальгамы.

Одной из главных особенностей ионов ртути является способность к образованию комплексных соединений с координационными числами от 2 до 8. Связь *ртуть – лиганд* во всех комплексах является ковалентной. Наиболее устойчивы комплексы с лигандами, содержащими атомы галогенов, углерода, азота, фосфора, серы.

В окружающей среде ртуть встречается в виде Hg^0 , Hg^{1+} , Hg^{2+} .

По токсикологическим свойствам соединения ртути делятся на следующие группы:

- элементарная ртуть;
- неорганические соединения;

– алкилртутные (метил- и этил-) соединения с короткой цепью и другие ртутьорганические соединения.

Использование. Мировые запасы ртути оцениваются примерно в $5,9 \cdot 10^5$ т, мировое производство составляет около $8,4 \cdot 10^3$ т/год.

Сочетание таких физико-химических свойств, как текучесть при комнатной температуре, однородное объемное расширение в широком интервале температур, высокое поверхностное натяжение и несмачиваемость стеклянных поверхностей, делают ртуть единственным веществом, пригодным для использования в измерительных приборах – термометрах, барометрах, манометрах. Низкая электросопротивляемость и высокая теплопроводность способствуют применению ртути в качестве электропроводника и холодильного теплоносителя. Пары ртути заполняют люминесцентные лампы. Оксид ртути (II) HgO используется для получения красок, которыми окрашивают днища морских судов (при этом они не обрастают водорослями). Ртуть широко применяется в составе пестицидов и фармацевтических препаратов. Амальгамы со многими металлами находят применение в металлургии и медицине, в частности в стоматологии. Из ртути изготавливают катоды для электрохимических производств. В настоящее время двумя основными областями применения ртути являются производство электрических приборов и электролитическое производство хлорной и каустической соды.

Содержание в природных средах. Массовая доля ртути в земной коре составляет $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-5}\%$. Основная форма нахождения ртути в природе – рассеянная, и только около 0,02 % её заключено в месторождениях. Изредка ртуть встречается в самородном состоянии, вкрапленная в горные породы, но главным образом она находится в природе в виде ярко-красного сульфида HgS или *киновари* (этот минерал применяется для изготовления красной краски). В природе известно около 20 минералов ртути, но главное промышленное значение имеет киноварь HgS (86,2 % Hg). Наиболее богатые ртутью руды содержат до 2,5 % ртути. Содержание элемента в различных типах изверженных пород близко между собой (около 100 мг/т). Из осадочных пород максимальные концентрации ртути установлены в глинистых сланцах (до 200 мг/т). Ртуть содержится в большинстве сульфидных минералов. Особенно высокие её содержания (до тысячных и сотых долей процента) устанавливаются в *блёклых рудах* (в *шватците* до 17 % Hg), *антимонитах* (сурьмяный блеск Sb_2S_3), *сфалеритах* (ZnS) и *реальгарах* (AsS). Известны крайне редкие селениды ртути – *тиманит* (HgSe) и *онофрит* (смесь тиманита и сфалерита). Близость ионных радиусов двухвалентной ртути и кальция, одновалентной ртути и бария определяет их изоморфизм во флюоритах и баритах.

Концентрация растворенной ртути в незагрязненных пресных водах колеблется в пределах 0,02-0,1 мкг/л, а в морских водах – от $< 0,01$ до 0,03 мкг/л. Содержание ртути в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,01-1,8 мкг/л, в поверхностных водах – 0,1-6,0 мкг/л, в грунтовых водах – 0,01-0,9 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 0,01-6,0 мг/кг [30, 47]. Существенная часть ртути в природных водах является связанной и мигрирует со взвешенным твердым веществом. Об уровнях содержания метилртути в пресных водоемах данных немного. Хотя в незагрязненных водных системах ее содержание менее 0,2-1 нг/л, в биоте отмечаются относительно высокие содержания.

При этом предельно допустимая концентрация ртути в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 0,1 мкг/дм³, для пресных вод – 0,01 мкг/дм³ [22].

Содержание ртути в почвах фоновых территорий изменяется в широких пределах – от $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-4}\%$. Уровень содержания данного элемента в почвах, как правило, выше, чем в почвообразующих породах. При этом осадочные породы характеризуются более высоким содержанием элемента по сравнению с магматическими. В табл. 8.6 и 8.7 приведены уровни содержания ртути в различных типах почв.

Повышенное содержание ртути характерно для пойменных почв незасоленного ряда (болотных, луговых, лугово-болотных), что обусловлено как достаточно высоким содержанием органического вещества, так и принадлежностью почв к супераквальным ландшафтам.

Таблица 8.6

**Содержание ртути в поверхностном слое почв
различных регионов мира, мг/кг [32, 42, 44 и др.]**

Страна, почва	Пределы колебаний	Среднее
Почвы Европы:		
Швеция	0,004-0,992	0,06
Великобритания (садовые)	0,01-0,06	—
Нидерланды	0,01-0,09	—
Франция (коричневые)	—	0,04
Австрия	0,005-0,34	0,095
Почвы России:		
Дерново-подзолистые (Московская обл.)	0,04-0,75	—
Серые лесные (Тульская обл.)	0,10-0,80	—
Черноземы типичные (Курская обл.)	0,10-0,40	—
Черноземы выщелоченные (Северная Осетия)	0,08-0,30	—
Бурые горно-лесные (Северная Осетия)	0,15-0,47	—
Почвы Японии	0,086-0,333	0,214
Почвы Африки	—	0,023
Почвы США:		
Песчаные почвы	< 0,01-0,54	0,08
Легкие суглинистые почвы	0,01-0,60	0,07
Глинистые и суглинистые почвы	0,01-0,90	0,13
Почвы на гранитах и гнейсах	0,01-0,14	0,06
Почвы на известняках и известковых породах	0,01-0,50	0,08
Светлые почвы пустынь	0,02-0,32	0,06
Пылеватые почвы прерий	0,02-0,06	0,04
Черноземы и темные почвы прерий	0,02-0,53	0,10
Органические легкие почвы	0,01-4,60	0,28

Таблица 8.7

Содержание ртути в пахотном слое почв России, мг/кг [30]

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
0,01-0,75	0,03-0,80	0,03-0,40	0,01-0,47	0,01-0,03

В нейтральной и слабощелочной среде миграция ртути ограничена, поэтому ее распределение по почвенному профилю характеризуется низкой контрастностью. В кислой среде при промывном типе водного режима соединения ртути обладают высокой подвижностью и могут активно мигрировать в почвенном профиле, аккумулируясь на геохимических барьерах. В многочисленных исследованиях указывается на обогащение ртутью верхних гумусовых горизонтов независимо от типа почвы, что в большинстве случаев связано с ее фиксацией органическими веществами. Доказана также способность илистой фракции почв и окислов железа к сорбции ртути, что приводит к накоплению элемента в иллювиальных горизонтах.

Свинец – Pb (Plumbum)

Химические свойства. Свинец – элемент 14-й группы 6-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – главной подгруппы IV группы) с атомной массой 207,19. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $6s^26p^2$. Свинец представляет собой мягкий пластичный синевато-серый металл (температура

плавления $237,4^{\circ}\text{C}$) с плотностью $11,35\text{ г/см}^3$. По характеру взаимодействия с различными лигандами свинец классифицируется как промежуточный акцептор между жесткими и мягкими кислотами. Жесткий акцептор характеризуется низкими поляризуемостью и электроотрицательностью, большой положительной величиной заряда и образованием ионных связей. Мягкому акцептору присущи противоположные свойства, и он образует преимущественно ковалентные связи. По химическим свойствам свинец более сходен с двухвалентными щелочноземельными металлами, чем с элементами своей подгруппы. Исключение составляют слабо растворимые соединения свинца: гидроксиды, сульфаты, фосфаты.

Свинец проявляет степень окисления +2 и +4, наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +2.

Использование. Совокупные мировые запасы, пригодные для добычи, оцениваются в настоящее время в размере 89 млн т. Разведанные запасы свинца есть во многих странах мира. По данным Геологической службы США, в настоящее время наибольшими запасами металла обладает Австралия – 36 млн. т, на втором месте по запасам Китай – 14 млн т. В России запасы на месторождениях свинца составляют 9,2 млн т.

Со времен средневековья свинец используется для производства водопроводных труб, боеприпасов, монет, припоя, кухонной посуды. В настоящее время он широко применяется в производстве аккумуляторов, различных металлических изделий, типографского шрифта (сплав с оловом, сурьмой, мышьяком), химических препаратов и красителей. На его основе производят сплавы, используемые как материал для подшипников (сплав с сурьмой и медью). Из свинца изготавливают оболочку для кабелей и проводов. Свинцовые изделия служат защитой от радиоактивного излучения. Соединения свинца используются в производстве красок (сурик Pb_3O_4); сурик и диоксид свинца PbO_2 применяют для заправки аккумуляторов; оксид свинца (II) PbO как специальная добавка входит в состав хрусталя, оптического стекла и эмалей. Долгое время тетраэтилсвинец (IV) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ применяли в качестве антидетонационной присадки к бензину.

Содержание в природных средах. Массовая доля свинца в земной коре колеблется от $1,25 \cdot 10^{-3}\%$ до $2,0 \cdot 10^{-3}\%$. Самородный свинец встречается редко, большая его часть находится в рассеянном виде. Данный элемент входит в состав более чем 200 минералов, важнейшие из них: *галенит* PbS , *церуссит* PbCO_3 , *англезит* PbSO_4 ; из более сложных – *тиллит* PbSnS_2 и *бетехтинит* $\text{Pb}_2(\text{Cu,Fe})_{21}\text{S}_{15}$, а также сульфосоли свинца – *джермсонит* $\text{FePb}_4\text{Sn}_6\text{S}_{14}$, *буланжерит* $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. Всегда содержится в рудах урана и тория, имея часто радиогенную природу. В природных условиях часто образуются крупные залежи свинцово-цинковых или полиметаллических руд. Галенит часто встречается и в месторождениях других металлов: колчеданно-полиметаллических, медно-никелевых, урановых, золоторудных и др. Сульфосоли обычно распространены в низкотемпературных гидротермальных месторождениях с сурьмой, мышьяком, а также в золоторудных месторождениях. Минералы свинца сульфидного типа имеют гидротермальный генезис, минералы окисного типа часто встречаются в корах выветривания (зонах окисления) свинцово-цинковых месторождений.

Концентрация растворенного свинца в незагрязненных водах суши, как правило, не превышает 3 мкг/л. Уровни содержания свинца в атмосферных осадках обычно изменяются от 0,03 до 50 мкг/л, однако в густонаселенных районах они могут превышать 1000 мкг/л, приводя к существенному загрязнению снежного покрова и почв. Содержание свинца в поверхностных водах различных регионов мира в среднем колеблется в пределах 0,7–36 мкг/л, в грунтовых водах – 0,1–11 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 0,9–100 мг/кг [30, 51 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 10 мкг/дм^3 , для пресных вод – 6 мкг/дм^3 [22].

Среднее содержания свинца в почвах – $n \cdot 10^{-3}\%$ (по данным А.П. Виноградова). Уровень содержания элемента в почвах, как правило, обусловлен содержанием элемента в почвообразующих породах. Миграция и конечное распределение в почвенном профиле

происходят под действием факторов почвообразования и обусловлены интенсивностью биологического круговорота элемента. В табл. 8.8 и 8.9 приведены данные по содержанию свинца в различных типах почв.

Таблица 8.8

**Содержание свинца в поверхностном слое почв
различных регионов мира, мг/кг [16, 37]**

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее
Подзолы и песчаные почвы	Польша Канада	8,5 – 23,5 2,3 – 47,5	16 10,4
Подзолистые и дерново-подзолистые почвы	СНГ	10,3 – 28,3	14,6
Лессовые и пылеватые почвы	Польша	14 – 32	26
Суглинистые и глинистые почвы	Польша Канада	12,5 – 52 1,5 – 50,1	25 16,6
Почвы на ледниковых отложениях	Дания	11,3 – 17,3	14,7
Флювисоли	Австрия	16 – 22	19
	Великобритания	24 – 96	63
	Польша	12,5 – 48,5	39
Глейсоли	Польша	19,5 – 48,5	30
Рендзины	Польша	17 – 46	28,5
Бурые почвы	Австрия	13 – 31	21
Лесные почвы	СНГ	10 – 56	37
Черноземы	Польша	19 – 29	25
	СНГ	-	21

Таблица 8.9

Содержание свинца в пахотном слое почв России, мг/кг [7, 30]

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
3-17	10-25	13-30	10-27	3-24

Свинец хорошо сорбируется почвенно-поглощающим комплексом почвы и с трудом вытесняется другими элементами. Сорбционные процессы удержания свинца почвами в значительной мере обусловлены содержанием в них органического вещества и глинистых минералов, однако ведущая роль принадлежит органическому веществу. В связи с этим характер распределения свинца по профилю почвы аналогичен распределению органического вещества. Наибольшее количество элемента, как правило, приурочено к верхним гумусовым горизонтам почв. В кислых подзолистых и дерново-подзолистых почвах происходит вынос свинца вниз по профилю и аккумуляция в иллювиальном горизонте. Таким образом, в данных почвах наблюдается два максимума содержания элемента – гумусовый и иллювиальный горизонты. Максимальное содержание подвижных соединений свинца в серых лесных почвах отмечается в верхнем 20-сантиметровом слое, что составляет около 40% его валовых запасов. В дерново-глеевых почвах основным барьером на пути передвижения свинца в условиях кислой реакции среды является глеевый горизонт, что связано с высоким содержанием в нем ила. Свинец в этом горизонте имеет малую подвижность, кроме того, при сильном оглеении возможно образование сульфидов.

Растения накапливают свинец в количествах $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-4}\%$. Хотя в природных условиях свинец присутствует во всех видах растений, его роль в метаболизме выявить не удастся. Однако имеются данные о стимулирующем действии на рост и развитие растений некоторых солей свинца. Взаимодействие свинца с другими элементами в различных условиях

среды не позволяет точно определить его токсичные для жизненных процессов концентрации. В ряде работ описано токсичное действие свинца на фотосинтез, дыхание, митоз и водный обмен, но при этом строго специфичных симптомов свинцового токсикоза у растений не отмечено.

В среднем за сутки организм человека поглощает 26-42 мкг свинца. При этом от 60 до 90% общего количества элемента находится в костях. Основным диагностическим показателем воздействия свинца на здоровье человека является уровень его содержания в крови. Так, уже при содержании 50-60 мкг/100 мл в поведении человека проявляются признаки депрессии, агрессивности, а также ухудшение общего самочувствия (цит. по [37, 38]).

Свинец вызывает хронические отравления с весьма разнообразными клиническими проявлениями: поражает центральную и периферическую нервную систему, костный мозг и кровь, почки, сосуды, генетический аппарат клетки, нарушает синтез белка, оказывает эмбриотоксическое действие (цит. по [37]). Согласно классификации, утвержденной Министерством здравоохранения, выделено несколько форм свинцового отравления (сатурнизма) – по мере увеличения тяжести отравления развиваются малокровие, токсический гепатит, свинцовая колика, энцефалопатия, паралич.

Медь – Cu (Cuprum)

Химические свойства. Медь – элемент 11-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы I группы) с атомной массой 63,54. Ее атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $3d^{10}4s^1$. Медь – мягкий пластичный металл розово-красной окраски с плотностью $8,96 \text{ г/см}^3$, обладает высокой электро- и теплопроводностью. Температура плавления составляет $1084,5^\circ\text{C}$. По характеру химического взаимодействия с донорными атомами медь классифицируется как промежуточный акцептор между жесткими и мягкими кислотами. Медь принадлежит к группе переходных металлов, обладающих широкой вариацией свойств, таких как спектральные, магнитные, способность к комплексообразованию и окислению. Эти свойства обусловлены незавершенностью d -орбитали атома меди. Медь проявляет степени окисления +1 и +2, но наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +2. Медь (I) является типичной мягкой кислотой.

Из солей меди (II) наибольшее практическое значение имеет $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос. Среди соединений меди (I) в природе наиболее распространены Cu_2O и Cu_2S , однако в водных растворах они малостойчивы.

Использование. Мировые запасы меди составляют около $6,8 \cdot 10^8 \text{ т}$, ежегодное мировое производство превышает $7 \cdot 10^6 \text{ т}$.

Она широко применяется в электротехнической, строительной и автомобильной промышленности, при производстве оборудования для водопроводных сетей.

Основная масса производимой чистой меди (с содержанием металла 99,98 – 99,999%) используется в электротехнической промышленности для изготовления проводов. В больших количествах идет на производство сплавов:

- медно-цинкового сплава (латуни);
- сплава меди с оловом, меди с алюминием, меди с бериллием (бронзы, алюминиевой бронзы, бериллиевой бронзы);
- медно-никелевых сплавов (мельхиора, константина);
- сплава меди с никелем и цинком (нейзильбера);
- сплава меди с никелем и марганцем (манганина).

Содержание в природных средах. Массовая доля меди в земной коре относительно невелика и составляет около 0,005-0,05%, однако она чаще, чем другие металлы, встречается в самородном состоянии, при этом самородки меди достигают значительной величины. В настоящее время известно около 170 медьсодержащих минералов. Медные руды в зависимости от входящих в их состав соединений подразделяются на оксидные (*куприт* Cu_2O)

и сульфидные (*халькопирит* или *медный колчедан* CuFeS_2 , *халькозин* или *медный блеск* Cu_2S , *ковеллин* CuS). Существуют также и гидрокарбонатные медные руды (*малахит* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Наибольшее значение имеют сульфидные руды, поскольку из них выплавляется 80% всей добываемой меди.

Наиболее высоким содержанием меди отличаются основные изверженные породы, менее богаты кислые массивно-кристаллические породы, мало меди в известняках, доломитах, валунных суглинках и песках.

Две трети мировых запасов меди связаны с магнитными гидротермальными месторождениями, которые располагаются в районах Тихоокеанского кольца и горных поясах Юго-Восточной Европы и Центральной Азии. Крупные месторождения меди известны также в Австралии и России.

Содержание растворимых форм меди в незагрязненных пресных водах обычно колеблется от 0,5 до 1,0 мкг/л, возрастая в городских районах. Значительно более высокие содержания (500-2000 мкг/л) характерны для горнорудных районов. Для морских акваторий отмечается постепенное убывание содержания элемента от прибрежных районов в сторону открытого моря. Количество меди в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,1-3,6 мкг/л, в поверхностных водах – 0,1-150 мкг/л, в грунтовых водах – 0,1-24 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 0,4-270 мг/кг [30, 50 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 5 мкг/дм³, для пресных вод – 1 мкг/дм³ [22].

В почвах содержание меди в несколько раз меньше, чем в земной коре, и составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$. Для данного элемента характерны большие колебания содержания в почвах (табл. 8.10, 8.11).

Таблица 8.10

**Валовое содержание меди в поверхностном слое
различных типов почв, мг/кг [17]**

Почвы	Среднее содержание	Пределы колебаний
Почвы тундры	9	2 – 23
Дерново-подзолистые почвы	15	0,1 – 47,9
Серые лесные почвы	15	5 – 38
Черноземы	30	7 – 18
Каштановые почвы	10	0,6 – 20
Сероземы	11	5 – 20
Засоленные почвы	27	4 – 42
Красноземы и желтоземы	76	27 – 140
Болотные почвы	11	2 – 37
Торфяники верховые	3	1 – 5
Дерново-карбонатные почвы Прибалтики	5	1,2 – 18,5

Таблица 8.11

Содержание меди в пахотном слое почв России, мг/кг [7, 30]

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
4-16	1-48	5-40	13-40	1-5

Распределение меди по почвенному профилю в значительной степени определяется типом почвы. К факторам, увеличивающим содержание элемента в почве, относятся: высокое содержание минералов тяжелой фракции и глинистых минералов, тяжелый механический состав, богатство коллоидами, наличие органического вещества. Как правило, основной запас

меди сосредоточен в илистой фракции почв, на ее долю приходится до 60-80% общего количества элемента в почве.

Накопление меди почвой определяется следующими процессами:

- адсорбцией;
- окклюзией и соосаждением;
- образованием органических хелатов и комплексообразованием;
- микробиологической фиксацией.

В почвах с высоким содержанием минеральной части определяющее значение имеет сорбция меди на поверхности почвенных минералов. Способность минералов адсорбировать ионы Cu из раствора обусловлена величиной поверхностного заряда адсорбента, который, в свою очередь, контролируется кислотностью, следовательно, адсорбция ионных форм Cu является функцией pH. Наибольшие количества адсорбированной меди связаны с оксидами Fe и Mn (гематитом, гетитом и др.), аморфными гидроксидами Fe и Al и глинистыми минералами (монтмориллонитом, вермикулитом и др.). Неспецифическая адсорбция включает окклюзию, соосаждение и замещение в кристаллической решетке. Некоторые почвенные минералы, такие как гидроксида Fe и Al , карбонаты, фосфаты, в некоторой степени силикаты, способны связывать Cu в неподвижные соединения (хемосорбция), которые представляют собой наиболее устойчивую форму элемента в почве.

Основными реакциями, управляющими поведением Cu в большинстве почв, являются хелато- и комплексообразование. Множество органических соединений образуют различные по растворимости комплексы с Cu , поэтому способность почв связывать медь в значительной степени зависит от характера и количества органического вещества.

Микробиологическая фиксация играет важную роль в связывании меди в некоторых типах почв. При этом количество элемента, связанное в биомассе микроорганизмов, варьирует в широких пределах и обусловлено такими факторами, как концентрация меди, свойства почвы, климатические условия.

Медь – один из наименее подвижных тяжелых металлов. В кислой среде он более подвижен, суммарная растворимость катионных и анионных форм Cu понижается при pH около 7. По имеющимся оценкам, при $\text{pH} < 7$ наиболее существенные формы меди – это продукты гидролиза CuOH^+ и $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, тогда как при $\text{pH} > 8$ становятся важными анионные оксикомплексы Cu . Растворимость меди в виде комплекса CuCO_3^0 не зависит от pH, и это соединение, вероятно, является главной неорганической растворенной формой Cu в нейтральных и щелочных почвенных растворах. Доля комплексов с нитратом, хлоридом и сульфатом в почвенных растворах незначительна. Однако наиболее важная форма меди в почвенных растворах – это ее растворимые органические хелаты, преобладающие в широком диапазоне pH.

Содержание меди в животных и растительных тканях составляет в среднем $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-3}\%$. К настоящему времени в биологических системах обнаружен ряд медьсодержащих протеинов, в частности связанный с кислородом гемоцианин, цитохромная оксидаза, тирозиназа и лакказа. Церулоплазмин (белок сыворотки крови) содержит свыше 95% всей меди, находящихся в организме млекопитающих. Количество церулоплазмينا находится в зависимости от различных патологических изменений и отражает нарушения метаболизма меди. Медь, как и железо, участвует в природной селекции аэробных клеток и в эволюции металлопротеинов и металлоферментов. Последнее выражается в развитии Cu-Zn -ферментов (сверхкислая дисмутаза), ферментов гем, Fe-Cu -ферментов и богатых кислородом белков. Во всех названных протеинах медь связывается с лигандами азота, кислорода и (или) серы. Вместе с тем доминирующая роль меди в биологических системах определяется ее способностью стабилизировать серные радикалы.

Многочисленными исследованиями растительных организмов доказано положительное влияние меди на интенсивность фотосинтеза, дыхание, перераспределение углеводов, восстановление и фиксацию азота, проницаемость сосудов ксилемы для воды. Cu

контролирует образование ДНК и РНК, оказывает влияние на механизмы, определяющие устойчивость к заболеваниям.

В настоящее время установлена потребность в меди ряда микроорганизмов. Так, грибы рода *Aspergillus niger* используют данный элемент для своего роста и развития. Существуют даже микробиологические методы определения меди в почве с использованием *Aspergillus niger* (по Мульдеру). Однако потребность микроорганизмов в меди не всегда пропорциональна их росту и развитию. В ряде случаев Cu , не влияя на рост и размножение микробных клеток, воздействуют на качественный состав микробного органического вещества и физиологические функции микроорганизмов. Например, рост бактерий *Azotobacter chroococcum* при добавлении меди не увеличивается, однако пигментация микробов резко изменяется: они становятся темно-коричневыми, в то время как не получившие меди клетки этих бактерий почти бесцветны.

Хронический избыток меди в организме человека ведет к остановке роста, гемолизу и низкому содержанию гемоглобина, а также к нарушению тканей в печени, почках, мозге (цит. по [37]).

Хром – Cr (*Chromium*)

Химические свойства. Хром – элемент 6-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы VI группы) с атомной массой 51,997. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $3d^5 4s^1$. Хром – твердый блестящий серовато-белый металл (температура плавления $1890^\circ C$) с плотностью $7,19\text{ г/см}^3$. В соединениях хром может проявлять различные степени окисления – от +1 до +6; из них наиболее устойчивы соединения хрома со степенями окисления +2, +3, +6.

Как и у алюминия, на поверхности хрома образуется оксидная пленка Cr_2O_3 . Поэтому хром в разбавленных серной и соляной кислотах начинает растворяться постепенно по мере растворения оксидной пленки. В азотной и концентрированной серной кислотах хром не растворяется, так как его оксидная пленка упрочняется, то есть хром переходит в пассивное состояние. По этой же причине не взаимодействуют с хромом разбавленные серная и соляная кислоты, содержащие растворенный кислород. Пассивация хрома устраняется очисткой поверхности металла.

При высокой температуре хром горит в кислороде, образуя оксид Cr_2O_3 . Раскаленный хром взаимодействует также с парами воды с образованием Cr_2O_3 . Металлический хром при нагревании реагирует с галогенами, галогеноводородами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором.

Хром образует три оксида: оксид хрома (II), или закись, CrO , имеющий основной характер, оксид хрома (III), или окись, Cr_2O_3 , проявляющий амфотерные свойства, и оксид хрома (VI), или хромовый ангидрид, CrO_3 – кислотный оксид. Соответственно этим трем оксидам известны и три ряда соединений хрома.

Использование. Мировые запасы хрома оцениваются примерно в $1 \cdot 10^9$ т; ежегодное мировое производство металлического хрома составляет $2 \cdot 10^4$ т. Самые большие месторождения хрома находятся в ЮАР (1-е место в мире), Казахстане, России, Зимбабве, Мадагаскаре. Также есть месторождения на территории Турции, Индии, Армении, Бразилии, на Филиппинах. Главные месторождения хромовых руд в РФ известны на Урале. Разведанные запасы в Казахстане составляют свыше 350 миллионов тонн (2-е место в мире).

Металлургия, огнеупорные материалы и химическая промышленность – главные области использования хрома, их относительные доли в общем потреблении хрома составляют в последние десятилетия в среднем 60, 20 и 20% соответственно.

Металлургические марки хромита используются в производстве ферросплавов. Наиболее важные из них – высоко- и низкоуглеродистый феррохром и кремнийсодержащий феррохром. Присутствие хрома в железном литье дает устойчивость к коррозии и окислению, а также повышает ударную прочность при повышенных температурах. Феррохромовые

сплавы широко применяются в производстве нержавеющей и жаропрочной стали, которая используется в агрессивных средах, нефтехимических производствах, турбинах и металлургических печах, в производстве режущих инструментов, в реактивных двигателях, станках и т.д.

Хромиты широко применяют для выделки огнеупорных кирпичей, огнеупорного цемента, смесей для набивки подов печей и их ремонта. Огнеупоры, содержащие хромит, используют в черной и цветной металлургии, а также в нагревательных камерах в стекольной промышленности и в регенерационных агрегатах для защиты от химического воздействия отработанных щелоков.

Кроме этого соединения хрома используются в качестве:

- пигментов, красок и закрепителей в текстильной промышленности;
- дубильных веществ в кожевенной промышленности;
- для хромирования, анодирования и травления;
- окислителей и катализаторов при производстве многих продуктов, например сахара, при отбелке и очистке масел, жиров и химикатов;
- средств для повышения влагоустойчивости клеев, чернил и т.д.

Содержание в природных средах. Массовая доля хрома в земной коре составляет 0,01–0,03%. Он является типичным литофильным элементом и почти весь заключен в минералах типа хромшпинелидов. Хром вместе с железом, титаном, никелем, ванадием и марганцем составляют одно геохимическое семейство.

Встречаются три основных минерала хрома: *магнохромит* $(\text{Mg, Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$, *хромпикотит* $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ и *алюмохромит* $(\text{Fe, Mg})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$. По внешнему виду они неразличимы, и их неточно называют «хромиты». Собственно *хромит* (*хромистый железняк*) FeCr_2O_4 сравнительно редок. Помимо различных хромитов хром входит в состав ряда других минералов – *хромовой слюды (фуксита)*, *хромового хлорита*, *хромвезувиана*, *хромдиопсида*, *хромтурмалина*, *хромового граната (уваровита)* и др., которые нередко сопровождают руды, но сами промышленного значения не имеют. В экзогенных условиях хром, как и железо, мигрирует в виде взвесей и может накапливаться в глинах.

Концентрация растворенного хрома в незагрязненных озерах и реках обычно изменяется в пределах 1–2 мкг/л, а в океане – 0,05–0,5 мкг/л. Более высокие значения (до 50 мкг/л) отмечаются в реках, протекающих через промышленные районы.

Содержание хрома в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,1–5,5 мкг/л, в поверхностных водах – 0,2–40 мкг/л, в грунтовых водах – 0,5–10 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 2–280 мг/кг [30, 50 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в пресных водах рыбохозяйственного назначения составляет: для трехвалентного хрома – 70 мкг/дм³, для шестивалентного хрома – 20 мкг/дм³ [22].

Среднее содержание хрома в почвах составляет 0,02%. Уровни содержания хрома в почвах в значительной мере определяются его содержанием в материнских породах. Именно поэтому наиболее высокие концентрации элемента обнаружены в почвах, сформированных на основных и вулканических породах. В табл. 8.12 и 8.13 представлены уровни содержания хрома в различных типах почв.

Поведение хрома в почвах обусловлено многими факторами, важнейшими из которых являются кислотно-основной и окислительно-восстановительный режимы почв. Большая часть хрома в почвах находится в виде Cr^{3+} , который входит в состав минералов или образует различные Cr^{3+} - и Fe^{3+} -оксиды. Вследствие инертности Cr^{3+} в кислой среде его соединения в почвах достаточно стабильны. Cr^{6+} , напротив, крайне нестабилен и легко подвижен как в кислых, так и в щелочных почвах.

Значения pH определяют и интенсивность адсорбции хрома глинистыми минералами: с увеличением pH адсорбция Cr^{6+} уменьшается, а Cr^{3+} – увеличивается. На поведение хрома в почвах большое влияние оказывает органическое вещество.

Переход растворимого шестивалентного хрома (наиболее доступного для растений) в нерастворимый трехвалентный хром в нормальных почвенных условиях представляет большой интерес с точки зрения изучения миграционных процессов данного элемента и

Таблица 8.12

**Содержание хрома в поверхностном слое почв
различных регионов мира, мг/кг (цит. по [37])**

Страна, почва	Пределы колебаний	Среднее
Почвы Европы:		
Австрия	1,4-31	—
Болгария	71-1085	221
Дания	—	15
Почвы СНГ:		
Подзолы и песчаные почвы	18-25	21
Лессовые и пылеватые почвы	—	84
Суглинистые и глинистые почвы	—	51
Черноземы	71-195	121
Лесные почвы	—	54
Почвы Новой Зеландии:		
Подзолы и песчаные почвы	47-530	—
Лессовые и пылеватые почвы	31-160	—
Суглинистые и глинистые почвы	70-1100	—

Таблица 8.13

Содержание хрома в пахотном слое почв России, мг/кг [7, 30]

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
10-181	12-250	20-287	71-330	3-90

транслокации его в растения. Однако в то же время в почвах могут наблюдаться и процессы окисления Cr^{3+} под действием соединений марганца.

Содержание хрома в живом веществе составляет $7 \cdot 10^{-5}\%$. Хром относят к числу необходимых для жизнедеятельности человека и животных элементов. В организме человека содержится около 6 мг хрома, распределенного между многими тканями. В настоящее время имеются данные, указывающие на участие хрома в метаболизме глюкозы и холестерина. Как показывают опыты на животных, недостаток хрома приводит к диабету, атеросклерозу, нарушениям роста. Cr^{6+} обладает гораздо большей токсичностью для живых организмов, чем Cr^{3+} .

Молибден – Mo (Molybdaenum)

Химические свойства. Молибден – элемент 6-й группы 5-го периода (по устаревшей классификации – побочной подгруппы VI группы) периодической системы химических элементов с атомной массой 95,94. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $4d^5 5s^1$.

Название данного элемента происходит от древне-греческого μόλυβδος, означающего «свинец». Оно дано из-за внешнего сходства минерала молибденита (MoS_2) со свинцовым блеском (PbS).

Молибден – переходный металл светло-серого цвета (температура плавления 2623°C) с плотностью $10,2 \text{ г/см}^3$. Химически стоек; на воздухе начинает окисляться при температуре выше 400°C . При этом при температуре выше 600°C быстро окисляется до триоксида MoO_3 . Степени окисления от +2 (II) до +6 (VI).

Использование. По данным Геологической службы США, общие мировые запасы молибдена составляют 11,05 млн т. Самые крупные запасы металла имеются в Китае – 4,3 млн т, в США – 2,7 млн т и Чили – 2,3 млн т. Месторождения молибдена также имеются в Перу,

России и некоторых других странах. В настоящее время в мире приблизительно 20% молибдена используются для производства нержавеющей стали, а доля конструкционной, инструментальной и других специальных сталей в потреблении молибдена вместе составляет около 57%. Оставшиеся 23% используются в модернизированных смазочных материалах, химических соединениях молибдена и как чистый металл. Весьма перспективны жаропрочные (для реактивных двигателей) и кислотоупорные (аппараты химической промышленности) сплавы; так, сплав Fe-Ni-Mo стоек ко всем кислотам (кроме HF) до 100 °С. Важный конструкционный материал в производстве нитей для электрических ламп и катодов для электровакуумных приборов. Оксиды MoO_2 , MoO_3 – катализаторы нефтехимических и других процессов. Чистый монокристаллический молибден используется для производства зеркал для мощных газодинамических лазеров. MoS_2 применяют в качестве твердой высокотемпературной смазки.

Содержание в природных средах. Массовая доля молибдена в земной коре составляет около $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4} \%$. В свободном виде молибден в природе не встречается. Известно около 20 минералов молибдена. Важнейшие из них: *молибденит* MoS_2 , *повелит* CaMoO_4 , *молибдит* $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и *вульфенит* PbMoO_4 . В породах молибден находится в следующих формах: молибдатной и сульфидной в виде микроскопических и субмикроскопических выделений, изоморфной и рассеянной (в породообразующих минералах). Молибден обладает большим сродством с серой, чем с кислородом, и в рудных телах образуется сульфид четырёхвалентного молибдена – молибденит. Наиболее благоприятны для кристаллизации молибденита восстановительная среда и повышенная кислотность. В поверхностных условиях образуются преимущественно кислородные соединения Mo^{6+} . В первичных рудах молибденит встречается в ассоциации с вольфрамитом и висмутином, с минералами меди (медно-порфировые руды), а также с галенитом, сфалеритом и урановой смолкой (в низкотемпературных гидротермальных месторождениях). В земной коре молибден распространён относительно равномерно. Меньше всего содержат молибдена ультраосновные и карбонатные породы (0,4-0,5 г/т). При этом количество молибдена в породах повышается по мере увеличения SiO_2 . Хотя молибденит является достаточно устойчивым сульфидом по отношению к кислым и щелочным растворителям, в природных условиях при длительном воздействии воды и кислорода воздуха он способен окисляться, вследствие чего молибден может интенсивно мигрировать с образованием вторичных минералов. Этим можно объяснить повышенные концентрации молибдена в осадочных отложениях – углистых и кремнисто-углистых сланцах и углях.

Кларковое содержание молибдена в океанической и морской воде составляет в среднем $1,2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \%$, в речных водах – $0,1 \cdot 10^{-7} - 1,1 \cdot 10^{-6} \%$ [1]. Молибден в поверхностных водах находится преимущественно в форме MoO_4^{2-} . При этом весьма вероятно существование его в виде органоминеральных комплексов. Возможность некоторого накопления в коллоидном состоянии обусловлена тем фактом, что продукты окисления молибденита представляют рыхлые тонкодисперсные вещества. Соединения молибдена попадают в поверхностные воды в результате выщелачивания их из экзогенных минералов, содержащих молибден. При загрязнении элемент попадает в водоемы в основном со сточными водами обогатительных фабрик, предприятий цветной металлургии. Предельно допустимая концентрация элемента в пресных водах водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 1 мкг/дм³ [22].

Среднее содержание молибдена в почвах составляет $2 \cdot 10^{-4} \%$ (по данным А.П. Виноградова). При этом содержание элемента в значительной мере определяется типом почвы (табл. 8.14). В незагрязненных почвах почвообразующие породы являются основным источником поступления молибдена. Как правило, в почвах тяжелого гранулометрического состава молибдена больше, чем в песчаных и супесчаных. Тенденция накопления молибдена в илистой фракции различных типов почв выражена нечетко, хотя коэффициенты его накопления в илистой фракции верхних горизонтов дерново-подзолистых почв могут достигать 5-6. С органическим веществом почв связано от 1,5% элемента в красноземах до 3-4% – в черноземах.

Таблица 8.14

Содержание молибдена в различных почвах [32]

Почвы	Мг/кг
Торфяники (Прибалтика)	0,13-7,5
Дерново-подзолистые (Прибалтика)	0,25-1,1
Дерново-подзолистые, серые лесные (Средняя Сибирь)	1,8-1,9
Дерново-подзолистые (юг Западной Сибири)	0,4-3,52
Подзолистые (юг Западной Сибири)	1,0-4,0
Дерново-подзолистые, серые лесные (Украина)	0,4-8,0
Серые лесные (Европейская часть России)	1,99
Серые лесные (юг Западной Сибири)	0,6-1,8
Черноземы (Украина)	2,4-5,6
Черноземы (Молдавия)	1,1-6,0
Черноземы (Европейская часть России)	2,3
Черноземы, каштановые (Казахстан)	0,4-2,0
Черноземы (юг Западной Сибири)	0,6-1,8
Черноземы, каштановые (Средняя Сибирь)	4,6-5,1
Каштановые (юг Западной Сибири)	0,2-2,31
Сероземы (юг Западной Сибири)	0,7-2,0
Красноземы (Западная Грузия)	0,9-4,0
Желтоземы (Западная Грузия)	0,7
Бурые горно-лесные (Западная Грузия)	0,9
Бурые горно-лесные на глинистых сланцах (Западная Грузия)	19,3
Бурые лесные (Европейская часть России)	2,68
Солонцы (Средняя Сибирь)	5,8
Солонцы, солончаки (юг Западной Сибири)	0,33-11,6
Луговые, болотные (юг Западной Сибири)	0,7-7,9
Горно-луговые (Западная Грузия)	0,5
Дерново-глеевые, иловато-глеевые (Западная Грузия)	1,1
Почвы бассейна озера Байкал	до 18

Ландшафтно-геохимическое распределение молибдена обусловлено участием элемента в различных почвообразовательных процессах. По А.И. Перельману, молибден относится к водным мигрантам, подвижным и слабо подвижным в окислительной обстановке и инертным в восстановительной, осаждающимся на сероводородном и глеевом барьерах. Кроме того, молибден накапливается и на сорбционных барьерах. Часто такого рода барьером служат положительно заряженные коллоиды – гидроксиды железа, алюминия и др. Роль этих барьеров особенно велика для ландшафтов с влажным климатом и слабой минерализацией вод. В аридных ландшафтах при наличии испарительного геохимического барьера (засоленные почвы) молибден может концентрироваться в соленосном горизонте, хотя для почв аридных районов с щелочной реакцией среды характерно увеличение подвижности элемента и его выщелачивание. Для почв различных природно-климатических зон и сопряженных ландшафтов свойственно накопление молибдена в аккумулятивных и супераккумулятивных ландшафтах.

Содержание молибдена в живом веществе составляет $2 \cdot 10^{-5}\%$. Он принадлежит к числу необходимых для жизнедеятельности человека и животных элементов. Молибден входит в состав многих ферментов, таких как альдегидоксидаза, ксантиноксидаза, сульфитоксидаза и др.), выполняющих важные физиологические функции. Молибден повышает эффективность действия антиоксидантов, в том числе витамина С. Является важным компонентом системы тканевого дыхания. Недостаток молибдена в организме сопровождается уменьшением содержания в тканях ксантиноксидазы – фермента, обеспечивающего переработку азотистых

соединений в нашем организме. При недостатке Мо нарушаются анаболические процессы, наблюдается ослабление иммунной системы. Молибден входит в состав активного центра нитрогеназы – фермента, необходимого для связывания атмосферного азота (характерного для бактерий и архей).

В организм человека молибден попадает главным образом через пищеварительную систему. При поступлении в кровь Мо перемещается в печень, где используется для синтеза ферментов. Выводится молибден преимущественно почками. Таким образом, в человеческом организме максимальные концентрации молибдена характерны для печени, где он используется на нужды организма, и для почек, через которые выводится его избыток.

Кобальт – Co (Cobaltum)

Химические свойства. Кобальт – элемент 9-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – первой триады d-элементов побочной подгруппы VIII группы) с атомной массой 58,93. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $3d^7 4s^2$. Кобальт – тягучий, похожий на железо блестящий металл (температура плавления 1494 °C) с плотностью 8,84 г/см³. Как и железо, кобальт обладает магнитными свойствами. В разбавленных кислотах растворяется значительно труднее, чем железо.

Наиболее распространены соединения кобальта со степенями окисления +2 и +3.

Кобальт образует два оксида: оксид кобальта (II), или закись, CoO и оксид кобальта (III), или окись, Co_2O_3 , которым соответствуют гидроксиды $Co(OH)_2$ и $Co(OH)_3$. Этим соединениям отвечают два ряда солей, но соли кобальта (III) нестойки и легко переходят в соли кобальта (II). Известен также смешанный оксид Co_3O_4 (или $CoO \cdot Co_2O_3$).

Для кобальта (III) характерна способность к комплексообразованию. Комплексные соединения кобальта (II) хотя и известны, но очень неустойчивы. В комплексных солях кобальт может входить как в состав катиона, так и в состав аниона.

Использование. Мировые запасы кобальта, согласно данным Геологической службы США, составляют приблизительно 7,5 млн т. Ведущее место по запасам кобальта занимает Африка, далее следуют Америка, Азия, Австралия и Океания, Европа.

Кобальт используют главным образом в сплавах, которые применяются в качестве жаропрочных и жаростойких материалов, для изготовления постоянных магнитов и режущих инструментов. Жаропрочный и жаростойкий сплав *виталлиум* содержит 65% кобальта, 28% хрома, 3% вольфрама и 4% молибдена. Этот сплав сохраняет высокую прочность и не поддается коррозии при температурах до 800-850 °C. Твердые сплавы *стеллиты*, содержащие 40-60% кобальта, 20-35% хрома, 5-20% вольфрама и 1-2% углерода, применяются для изготовления режущего инструмента. Кобальт входит также в состав керамико-металлических твердых сплавов – *керметов*.

Соединения кобальта используют при производстве синей краски.

Содержание в природных средах. Массовая доля кобальта в земной коре составляет 0,002-0,01%. В природе он встречается главным образом в составе минералов: *линнеит* Co_3S_4 , *каролит* $CuCo_2S_4$, *линнеит* Co_3S_4 , *кобальтин* $CoAsS$, *сферокобальтит* $CoCO_3$, *смальтин* $CoAs_2$, *скуттерудит* $(Co, Ni)As_3$ и др. В настоящее время известно около 30 кобальтосодержащих минералов. Кобальту, как правило, сопутствуют железо, никель, хром, марганец и медь.

Концентрация растворенного кобальта в незагрязненных океанических и морских водах составляет 0,05-0,1 мкг/л, в грунтовых водах – 4-60 мкг/л. Содержание кобальта в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,1-5,0 мкг/л, в поверхностных водах – 0,1-6,0 мкг/л, в грунтовых водах – 4-60 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 1-27 мг/кг [30, 46, 48, 50 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 5 мкг/дм³, для пресных вод – 10 мкг/дм³ [22].

Среднее содержание кобальта в почвах составляет около $8 \cdot 10^{-4}\%$. Уровни содержания кобальта в почвах тесно связаны с его содержанием в почвообразующих породах. Почвы, образованные на основных породах и на глинистых отложениях, наследуют от них повышенные концентрации кобальта; для почв, образованных на кислых породах, так же как и для самих пород, характерны более низкие уровни содержания данного элемента. В табл. 8.15 и 8.16 представлены уровни содержания кобальта в почвах различных регионов мира.

Направление и интенсивность процессов миграции кобальта в почвах обусловлены его тесной геохимической связью с железом и марганцем. В природных условиях кобальт встречается в двух состояниях окисления: Co^{2+} и Co^{3+} , кроме того, возможно образование также аниона $\text{Co}(\text{OH})_3^-$. В окислительной кислой среде кобальт относительно подвижен, но из-за активной сорбции оксидами железа и марганца, а также глинистыми минералами элемент мало мигрирует в растворенной фазе. Вследствие высокой избирательной способности оксидов железа к адсорбции кобальта характеры распределения кобальта и железа по почвенному профилю близки. Однако в ряде почв, богатых минералами марганца, ведущую роль в распределении кобальта играют оксиды марганца. При этом сорбция кобальта оксидами марганца резко увеличивается с ростом pH.

Таблица 8.15

Содержание кобальта в поверхностном слое почв, мг/кг (цит. по [37])

Страна, почва	Пределы колебаний	Среднее
Почвы Европы:		
Болгария	3,8-65,0	21,5
Великобритания	—	17,7
ФРГ	—	14,5
Почвы СНГ:		
Суглинистые и глинистые почвы	—	2,1
Каштановые и бурые почвы	2,3-3,8	2,9
Черноземы	0,5-50,0	12,0
Почвы Новой Зеландии:		
Подзолы и песчаные почвы	21-65	—
Лессовые и пылеватые почвы	17-24	—
Суглинистые и глинистые почвы	19-58	—
Почвы США:		
Подзолы и песчаные почвы	0,4-20,0	3,5
Легкие суглинистые почвы	3-30	7,5
Глинистые и суглинистые почвы	3-30	8,0
Аллювиальные почвы	3-20	9,0
Почвы на гранитах и гнейсах	3-15	6,0
Почвы на известняках и известковых породах	3-20	9,5
Светлые почвы пустынь	3-20	10,0
Пылеватые почвы прерий	3-15	7,5
Черноземы и темные почвы прерий	3-15	7,5
Органические легкие почвы	3-10	6,0

Таблица 8.16

Содержание кобальта в пахотном слое почв России, мг/кг [7, 30]

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
3-13	2-12	9-13	5-15	1-10

Большую роль в поведении кобальта в почвах играют органическое вещество и содержание глинистых частиц, так как в значительной мере определяют подвижность

кобальта: глины обладают высокой сорбционной способностью по отношению к кобальту, особенно монтмориллонитовые и иллитовые; органическое вещество образует с кобальтом соединения разной степени растворимости, а следовательно, и подвижности.

Содержание кобальта в живом веществе составляет $4 \cdot 10^{-5}\%$. Кобальт известен как необходимый компонент витамина B_{12} , хелатированный в комплексный корриновый макроцикл четырьмя связанными пиррольными кольцами. Суточная потребность человека в витамине B_{12} составляет всего 3 мкг, а его недостаток приводит к анемии и остановке роста.

В настоящее время доказана необходимость кобальта для синезеленых водорослей и микроорганизмов в фиксации ими молекулярного азота. Имеются сведения о заметном влиянии кобальта на способность бобовых растений и ольхи фиксировать молекулярный азот из воздуха.

Избыток кобальта в организме человека проявляет кардиотоксичность, а также уменьшает способность щитовидной железы аккумулировать йод.

Никель – Ni (Niccolum)

Химические свойства. Никель – элемент 10-й группы 4-го периода группы периодической системы элементов (по устаревшей классификации – первой триады d-элементов побочной подгруппы VIII) с атомной массой 58,71. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $3d^8 4s^2$. Серебристый-белый металл, твердый, тягучий, хорошо полируется, притягивается магнитом (температура плавления 1455°C). Плотность его равна $8,91\text{ г/см}^3$. Обладает хорошей термо- и электропроводностью. Характеризуется высокой коррозионной стойкостью – устойчив в атмосфере, в воде, в щелочах и ряде кислот. При этом активно растворяется в азотной кислоте. Химическая стойкость никеля связана с образованием на поверхности оксидных пленок, обладающих сильным защитным действием, то есть с пассивированием.

По характеру химического взаимодействия с донорными атомами никель классифицируется как промежуточный элемент между акцепторами жестких и мягких кислот. С этим связано образование никелем в земной коре разнообразных соединений: оксидов, карбонатов, силикатов с железом и магнием, а также сульфидов, арсенидов и теллуридов.

Наиболее распространены степени окисления никеля +2 и +3.

Соединения никеля сходны с соединениями кобальта. Подобно кобальту, никель образует оксид никеля (II), или закись, NiO и оксид никеля (III), или окись, Ni_2O_3 и соответствующие им основания. Однако известен только один ряд солей никеля, в которых он находится в степени окисления +2. Никель (II) образует много комплексных солей.

Использование. Мировые запасы никеля на месторождениях оцениваются примерно в $7,5 \cdot 10^7$ т, ежегодное мировое производство никеля составляет $1,9 \cdot 10^4$ т.

Такие физические свойства никеля, как коррозионная стойкость, высокая твердость и износостойчивость в широком интервале температур, хорошая тепло- и электропроводность, обеспечили широкое применение данного металла.

Никель в виде высокодисперсного порошка может растворить водорода в 17 раз больше своего объема, что позволяет использовать его при гидрогенизации.

Более 75% никеля используется для производства сплавов. Известно более 3000 различных сплавов, среди них нержавеющая сталь и сплавы стали, ковкое и литейное железо, купроникель и сплавы на основе никеля. Наиболее широко никель применяется для производства нержавеющей стали, при нанесении гальванического покрытия и получения различных сплавов на основе этого металла.

Чистый никель применяют в гальванопластике для производства бамперов и отделочных деталей автомобилей, бытовых приборов и водопроводных арматур. Никель идет также на производство никелево-кадмиевых батарей для различных источников питания, цинково-никелевых кислотных аккумуляторов, оборудования для получения солнечной энергии. Кроме того, его используют как катализатор при производстве пищевых жиров.

Содержание в природных средах. Никель является одним из распространенных элементов Земли, составляя около 2% ее веса, однако его массовая доля в земной коре составляет всего 0,006-0,018%. В земной коре встречается только в связанном виде. Подобно кобальту, никель присутствует в природе главным образом в соединении с мышьяком или серой. Его содержание в ультраосновных породах примерно в 200 раз выше, чем в кислых. В ультраосновных породах преобладающее количество никеля связано с оливинами, содержащими 0,13-0,41 % Ni. Никель проявляет сидерофильные и халькофильные свойства. Он способен изоморфно замещать железо и магний. Небольшая часть данного элемента присутствует в виде сульфидов. При повышенном содержании в магме серы возникают сульфиды никеля вместе с медью, кобальтом, железом и платиноидами. В гидротермальном процессе совместно с кобальтом, мышьяком и серой и иногда с висмутом, ураном и серебром никель образует повышенные концентрации в виде арсенидов и сульфидов никеля. Никель обычно содержится в сульфидных и мышьяксодержащих медно-никелевых рудах. Он встречается в составе следующих минералов: *никелин* (красный никелевый колчедан, купферникель) NiAs, *хлоантит* (белый никелевый колчедан) (Ni, Co, Fe)As₂, *магнитный колчедан* (Fe, Ni, Cu)S, *гарниерит* (Mg, Ni)₆(Si₄O₁₁)(OH)₆·H₂O и другие силикаты, *мышьяково-никелевый блеск* (герсдорфит) NiAsS, *пентландит* (Fe,Ni)₉S₈ и др.

Содержание растворенного никеля в незагрязненных водах суши колеблется в пределах 1-3 мкг/л, в морских водах – около 1,8 мкг/л. Под влиянием промышленного загрязнения концентрация никеля может повышаться до 10-50 мкг/л. Содержание никеля в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,11-33 мкг/л, в поверхностных водах – 0,3-46 мкг/л, в грунтовых водах – 2-89 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 1-140 мг/кг [30, 46, 50 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет 10 мкг/дм³ как для морских, так и для пресных вод [22].

Среднее содержание никеля в почвах составляет 4·10⁻³%. Уровни содержания никеля в почвах определяются его содержанием в почвообразующих породах и генезисом почв. В табл. 8.17 и 8.18 представлены уровни содержания никеля в почвах различных регионов мира.

Наибольшее содержание никеля характерно для почв, образованных на ультраосновных породах. С увеличением кислотности пород содержание никеля в самих породах и в почвах, образованных на данных породах, уменьшается. Для осадочных пород характерна следующая закономерность в содержании никеля – наиболее высокие значения отмечены в глинистых отложениях, наиболее низкие – в песчаниках. В целом распределение никеля в земной коре имеет большое сходство с распределением кобальта и железа.

Характер распределения никеля в почвенном профиле определяется множеством факторов, важнейшими из которых являются содержание органического вещества, глинистых минералов, оксидов железа и марганца, а также кислотность.

Содержание никеля в живом веществе составляет 8·10⁻⁵%. В биологических системах никель встречается почти всегда в виде Ni (II). В организме человека содержится около 10 мг никеля, а уровень в плазме крови заключен в довольно узких пределах, что свидетельствует о гомеостазе и, возможно, о необходимости никеля.

Низкие уровни никеля являются стимулирующими для животных. Он служит как кофактор для растительного фермента уреазы. Совместно с другими металлами активизирует некоторые ферменты в организме животных, но пока необходимость никеля для человека достоверно не доказана.

Хроническая интоксикация никелем приводит к разрушению сердечной и других тканей. Причины никелевой токсичности связаны, вероятно, с блокировкой ферментов и взаимодействием данного элемента с нуклеиновыми кислотами.

Таблица 8.17

Содержание никеля в поверхностном слое почв, мг/кг (цит. по [37])

Страна, почва	Пределы колебаний	Среднее
Почвы Европы		
Австрия	6-38	21
Великобритания	—	23
Дания	—	8
ФРГ	—	19
Почвы СНГ		
Дерново-подзолистые почвы	6-25	
Серые лесные почвы	11-30	—
Черноземы	20-70	—
Каштановые почвы	20-45	—
Красноземы	25-65	—
Торфяные	2-65	—
Почвы Новой Зеландии		
Подзолы и песчаные почвы	6-370	—
Лессовые и пылеватые почвы	3,6-44	—
Суглинистые и глинистые почвы	9-110	—
Почвы Канады	—	20

Таблица 8.18

Содержание никеля в пахотном слое почв России, мг/кг [7, 30]

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
6-25	11-30	20-72	20-45	2-65

Ванадий – V (Vanadium)

Химические свойства. Ванадий – элемент 5-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы V группы) с атомной массой 50,942. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $3d^3 4s^2$. Пластичный металл серебристо-серого цвета (температура плавления 1920 °C) с плотностью 6,11 г/см³. По внешнему виду похож на сталь. Химически ванадий довольно инертен. Он стоек к действию морской воды, разбавленных растворов соляной, азотной и серной кислот, щелочей. Соединения ванадия в степенях окисления +2 и +3 – сильные восстановители, в степени окисления +5 проявляют свойства окислителей.

С кислородом ванадий образует несколько оксидов: VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅. Оранжевый V₂O₅ – кислотный оксид, синий VO₂ – амфотерный, остальные оксиды ванадия – основные.

При нагревании на воздухе выше 300 °C ванадий поглощает кислород и становится хрупким. При 600-700 °C он интенсивно окисляется с образованием оксида V₂O₅, а также и низших оксидов. При нагревании ванадия выше 700 °C в токе азота образуется нитрид VN (температура кипения 2050 °C), устойчивый в воде и кислотах. С углеродом ванадий взаимодействует при высокой температуре, давая тугоплавкий карбид VC (температура плавления 2800 °C), обладающий высокой твердостью. Примеси кислорода, водорода и азота резко снижают пластичность ванадия и повышают его твердость и хрупкость.

С галогенами ванадий образует довольно летучие галогениды составов VX₂ (X = F, Cl, Br, I), VX₃, VX₄ (X = F, Cl, Br), VF₅ и несколько оксогалогенидов (VOCl, VOCl₂, VOF₃ и др.).

Известны тугоплавкий карбид ванадия VC (температура плавления 2800 °C), нитрид ванадия VN, сульфид ванадия V₂S₅, силицид ванадия V₃Si и другие соединения ванадия.

Использование. Мировые запасы ванадия на месторождениях оцениваются примерно в $14 \cdot 10^6$ т. Известны месторождения в Перу, США, ЮАР, Финляндии, Австралии, Армении, России.

Основной источник получения ванадия – железные руды, содержащие ванадий как примесь. Черная металлургия – основной потребитель элемента (до 95% всего производимого металла). Ванадий входит в состав быстрорежущей стали, ее заменителей, малолегированных инструментальных и некоторых конструкционных сталей. При введении 0,15-0,25% ванадия резко повышаются прочность, вязкость, сопротивление усталости и износоустойчивость стали. Применяют ванадий и для легирования чугуна.

Чистый металлический ванадий используют в атомной энергетике (оболочки для тепловыделяющих элементов, трубы) и в производстве электронных приборов. Его соединения применяют в химической промышленности как катализаторы, в сельском хозяйстве и медицине, в текстильной, лакокрасочной, резиновой, керамической, стекольной, фото- и кинопромышленности. Ванадий широко используется при производстве титановых сплавов; некоторые титановые сплавы содержат до 13% ванадия. В авиационной промышленности, ракетостроении и других областях техники широкое применение находят сплавы на основе ниобия, хрома и тантала, содержащие присадки ванадия. В настоящее время активно разрабатываются различные по составу жаропрочные и коррозионностойкие сплавы на основе ванадия с добавлением Ti, W, Zr и Al, а также сверхпроводящие сплавы и соединения ванадия с Ga, Si и Ti.

Содержание в природных средах. Массовая доля ванадия в земной коре составляет $0,9 \cdot 10^{-2} - 1,6 \cdot 10^{-2}\%$. Это довольно распространенный, но рассеянный в породах и минералах элемент. В свободном виде в природе не встречается. Наиболее высокие средние содержания ванадия в магматических породах отмечаются в габбро и базальтах. В осадочных породах значительное накопление данного элемента отмечается в биолитах (асфальтитах, углях, битуминозных фосфатах), битуминозных сланцах, бокситах, а также в оолитовых и кремнистых железных рудах. Важнейшими минералами ванадия являются *патронит* $V(S_2)_2$, *ванадинит* $Pb_5(VO_4)_3Cl$ и некоторые другие. Его носителями являются многочисленные минералы титана (титаномагнетит, сфен, рутил, ильменит), слюды, пироксены и гранаты, обладающие повышенной изоморфной ёмкостью по отношению к ванадию.

Содержание ванадия в незагрязненных водах составляет $3 \cdot 10^{-8} - 2,5 \cdot 10^{-7}\%$ [1]. В воде образует устойчивые анионные комплексы $(V_4O_{12})^{4-}$ и $(V_{10}O_{26})^{6-}$. В миграции ванадия существенна роль растворенных комплексных соединений его с органическими веществами. Основными источниками антропогенного поступления ванадия в природные воды являются сточные воды предприятий черной и цветной металлургии, добычи и переработки нефти. Предельно допустимая концентрация элемента в пресных водах водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 1 мкг/дм^3 [22].

Среднее содержание ванадия в почвах составляет $8,8 \cdot 10^{-3}\%$ (по данным А.П. Виноградова). Уровни содержания ванадия в почвах определяются его содержанием в почвообразующих породах: почвы, образованные на покровных суглинках, более богаты ванадием по сравнению с почвами, образовавшимися на морене, а почвы, развившиеся на песках, наиболее бедны этим элементом. Самые высокие концентрации ванадия (150–460 мг/кг) характерны для почв, развитых на основных породах. Распределение ванадия по профилю почв тесно связано с содержанием органического вещества, которое способствует накоплению данного элемента. Кроме того, прослеживается связь ванадия с оксидами железа и титана.

Комплексы ванадия в основном анионные, но в кислой среде они электронейтральные и катионные. Различие в заряде обуславливает высокую вариацию химических свойств металла. В кислых почвах более устойчив катион ванадила VO_2^+ , который прочно закрепляется гумусом. При этом больше ванадия входит в состав устойчивых гумусовых кислот, чем фульвокислот. В нейтральной среде ситуация становится более опасной, так как в этих условиях доминирует анион метаванадата VO_3^- , обладающий большей подвижностью и,

как следствие, более высокой токсичностью для живых организмов [14]. При подщелачивании почв опасность ванадия возрастает [5].

В табл. 8.19 представлены уровни содержания ванадия в различных почвах. Торфянистые почвы отличаются самым низким содержанием ванадия. Суглинистые и ферралитные почвы содержат повышенное количество ванадия, при этом его концентрация в почвах превосходит содержание в материнской породе. Верхние горизонты подзолистых почв несколько обеднены ванадием в результате выщелачивания высокой интенсивности.

Таблица 8.19

Содержание ванадия в почвах [16]

Почвы	Среднее содержание, мг/кг	Пределы колебаний, мг/кг
Подзолы, песчаные почвы	–	10-62
Лессовые и пылеватые	57	–
Суглинистые и глинистые почвы	–	34-210
Флювисоли	18	–
Глейсоли	118	–
Редзины	–	38-85
Каштановые и бурые почвы	–	25-55
Солончаки и солонцы	88	78-99
Черноземы	–	37-125
Луговые почвы	190	85-380
Гистосоли и др. органические соли	5	–
Лесные почвы	145	–
Торфянистые почвы	–	5-22

Содержание ванадия в живом веществе составляет в среднем $6 \cdot 10^{-5}\%$.

Соединения ванадия токсичны для живых организмов, при этом наибольшей токсичностью обладают соединения пентавалентного ванадия. Так, оксид ванадия (V) чрезвычайно ядовит при попадании внутрь организма через пищеварительную систему; при вдыхании в значительной степени поражается дыхательная система. В настоящее время установлено, что ванадий способен тормозить синтез жирных кислот, подавлять образование холестерина, ингибировать ряд ферментных систем, тормозить процессы фосфорилирования и синтеза АТФ и т.д. При остром воздействии токсических доз ванадия возникают системные аллергические реакции, а также лейкопения и анемия, которые сопровождаются нарушениями основных биохимических параметров организма.

Высокое содержание элемента выявлено у некоторых морских беспозвоночных (голотурий и асцидий), у которых ванадий входит в состав белковых комплексов плазмы и форменных элементах крови и целомической жидкости. Функция элемента в организмах голотурий и асцидий до конца не ясна; разные ученые считают его отвечающим либо за перенос кислорода в организме этих животных, либо за перенос питательных веществ.

В целом роль ванадия в функционировании различных систем живых организмов в настоящее время изучена недостаточно, однако известно, что он активно участвует в окислительных и восстановительных процессах на уровне клеток, необходим для дыхания и кроветворения, формирования костной ткани и роста зубов, для осуществления репродуктивных функций и др. Поэтому данный элемент считается необходимым для обеспечения жизнедеятельности. Попадая в организм человека, ванадий депонируется в основном в костях, а также в мышечной и жировой тканях; в небольших количествах присутствует в щитовидной железе и сердечной мышце, в легких, в селезенке и почках.

Вольфрам – W (Wolframium)

Химические свойства. Вольфрам – элемент 6-й группы 6-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы VI группы) с атомной массой 183,85. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $4f^{14}5d^46s^2$. Вольфрам обладает близкими физико-механическими и химическими свойствами к

молибдену. Блестящий серебристо-серый металл (похож на платину), имеющий самые высокие доказанные температуры плавления и кипения (температура плавления 3422 °С) с плотностью 19,25 г/см³. Более высокую температуру плавления имеет только неметаллический элемент – углерод. В обычных условиях вольфрам химически стоек. При повышенных температурах реагирует с кислородом, углеродом и другими элементами. С фтором реагирует при 20 °С, с другими галогенами – при нагревании. Кислоты, за исключением плавиковой и азотной, на вольфрам не действуют. В соединениях проявляет валентность от 2 до 6. Наиболее устойчивы соединения 6-валентного Вольфрама.

Из соединений вольфрама наибольшее значение имеют: триоксид вольфрама или вольфрамовый ангидрид, вольфраматы, перекисные соединения с общей формулой Me_2WO_x , а также соединения с галогенами, серой и углеродом.

Использование. Мировые запасы вольфрама на месторождениях оцениваются в $3,2 \cdot 10^6$ т. Наиболее крупными запасами обладают Казахстан, Китай, Канада и США. Известны также месторождения в Боливии, Португалии, России и Южной Корее, Армении и других странах.

Основное применение вольфрама – в качестве основы тугоплавких материалов в металлургии. Применяют вольфрам для легирования сталей (высоколегированная сталь, относящаяся к классу «быстрорежущая», с маркировкой, начинающейся на букву Р, практически всегда содержит вольфрам), для изготовления твердых сплавов нитей накаливания электроламп, нагревателей в электрических печах, электродов для сварки, катодов генераторных ламп, выпрямителей высокого напряжения и др.

Благодаря высокой плотности вольфрам является основой тяжёлых сплавов, которые используются для противовесов, бронебойных сердечников подкалиберных и стреловидных оперенных снарядов артиллерийских орудий, сердечников бронебойных пуль и сверхскоростных роторов гироскопов для стабилизации полёта баллистических ракет.

Высокая плотность вольфрама делает его удобным для защиты от ионизирующего излучения. Сульфид вольфрама WS_2 применяется как высокотемпературная (до 500 °С) смазка. Некоторые соединения вольфрама применяются как катализаторы и пигменты.

Содержание в природных средах. Кларк вольфрама в земной коре составляет 0,0013%. Вольфрам мало распространен в природе. Встречается в природе главным образом в виде окисленных сложных соединений, образованных трехокисью вольфрама WO_3 с оксидами железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. Образует собственные минералы – *вольфрамит* (вольфрамат железа и марганца $nFeWO_4 \cdot mMnWO_4$ – соответственно, ферберит и гюбнерит) и *шеелит* (вольфрамат кальция $CaWO_4$), а также содержится как примесь в минералах олова, молибдена, титана. Среднее содержание вольфрама в горных породах составляет, г/т: ультраосновных – 0,1, основных – 0,7, средних – 1,2, кислых – 1,9.

Кларковое содержание вольфрама в природных водах составляет $1 \cdot 10^{-8}\%$ [1]. Содержится в сточных водах металлургических, металлообрабатывающих, машиностроительных, электротехнических, текстильных, лакокрасочных производств.

Среднее содержание вольфрама в почвах составляет $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ (по данным А.П. Виноградова). По геохимическому поведению вольфрам очень близок к молибдену, а в биохимических процессах, как правило, наблюдается замещение молибдена вольфрамом.

Данных о распределении вольфрама в почвах немного. Так, в почвах Шотландии, развитых на различных материнских породах, содержание вольфрама колеблется от 0,68 до 2,7 мг/кг. При этом максимальные значения характерны для почв на кварцево-слюдистых сланцах, а минимальные – для почв на серпентинитах. В незагрязненных почвах США содержание вольфрама составляет 1,2-2,5 мг/кг [43]. В почвах Приуралья среднее содержание элемента находится в пределах 0,20 до 1,7 мг/кг, однако в гумусовых горизонтах некоторых почв вольфрам аккумулируется и до 20 мг/кг [40].

Содержание вольфрама в живом веществе составляет в среднем $1 \cdot 10^{-6}\%$.

В настоящее время необходимость вольфрама для живых организмов не доказана. Имеются отдельные сведения о том, что данный элемент входит в состав активных центров ферментов ряда бактерий. Существуют облигатно-зависимые от вольфрама формы археобактерий-гипертермофилов, обитающие вокруг глубоководных гидротермальных источников.

В целом соединения вольфрама не являются высокотоксичными. Степень негативного действия вольфрама на здоровье человека в значительной мере обусловлена формой его соединений. Так, металлический вольфрам, карбид вольфрама и особенно ангидрид вольфрамовой кислоты (WO_3) вызывают изменения в легких. При этом наблюдаются общие признаки отравления – недомогание, лихорадка, слабость. Гораздо более сильное поражение верхних дыхательных путей наблюдается при вдыхании пыли твердых сплавов вольфрама: развитие бронхитов, пневмосклероза, возникновение изменений в крови. При поступлении внутрь организма с водой или пищей металлический вольфрам в кишечнике не всасывается и постепенно выводится из организма. Растворимые же соединения вольфрама могут откладываться в кишечнике, в костях, в меньшей степени в селезенке и кожных покровах, следы вольфрама обнаруживаются в почках.

Марганец – Mn (Manganum)

Химические свойства. Марганец – элемент 7-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы VII группы) с атомной массой 54,938. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки $4d^5 4s^2$. Металл серебристо-белого цвета (температура плавления составляет 1244°C) с плотностью $7,44 \text{ г/см}^3$. Наряду с железом и его сплавами относится к черным металлам. В соединениях валентность марганца обычно изменяется от 2 до 7 (+2, +3, +4, +6, +7). В зависимости от степени окисления, которую проявляет марганец, его соединения могут быть как восстановителями, так и окислителями. При этом некоторые соединения элемента проявляют амфотерные свойства. Так, основные свойства характерны для соединений, в которых марганец имеет степень окисления +2, амфотерные – +4. С увеличением степени окисления возрастают окислительные и кислотные свойства соединений марганца. Высшая степень окисления позволяет соединениям выступать в роли сильнейших окислителей, например KMnO_4 и Mn_2O_7 .

В свободном виде на воздухе марганец очень слабо реагирует с водой, растворяется в разбавленных кислотах. Однако по мере увеличения температуры активность металла резко возрастает. Так, он способен взаимодействовать с азотом, углеродом, галогенами, кремнием, фосфором, серой и другими неметаллами. При нагревании без доступа воздуха металл легко переходит в парообразное состояние.

Использование. Мировые запасы на месторождениях марганцевой руды оцениваются в $6,3 \cdot 10^8$ т. Более 90% из них приходится на месторождения, связанные с осадочными горными породами, остальные запасы приурочены к коре выветривания и гидротермальным источникам. 95% запасов принадлежит 11 странам ЮАР, Украине, Габону, Казахстану, Австралии, Грузии, Бразилии, России, Китаю, Индии и Болгарии. Данные Геологической службы США показывают, что самыми большими запасами марганца обладает ЮАР (150 млн т), а второе место занимает Украина – 140 млн т. Запасы марганцевой руды в Южной Африке – это, по большей части, высокие марганцевые сорта (более чем 44% Mn), а в руде Украины сорта, как правило, ниже (меньше чем 30% Mn).

Основной потребитель марганца – черная металлургия, расходующая в среднем около 8-9 кг данного элемента на 1 т выплавляемой стали. Марганец входит во все виды чугуна и стали. Существует несколько видов сплавов, которые, благодаря марганцу, имеют уникальные свойства. Так, например, *сталь Гадфильда* настолько прочная и износостойкая, что ее используют для выплавки деталей экскаваторов, камнеперерабатывающих машин, дробилок, шаровых мельниц, броневых деталей. Марганец элемент входит в состав бронзы, латуни, образует собственный сплав с медью, который служит для изготовления турбин самолетов, лопастей и прочих деталей. Сплав 83 % Cu, 13 % Mn и 4 % Ni (*манганин*) обладает высоким электросопротивлением, мало изменяющимся с изменением температуры. Поэтому его применяют для изготовления реостатов и пр.

Диоксид марганца – обязательный окислительный элемент гальваники, его используют при создании деполяризаторов. Марганец используется в производстве стекла и в керамической промышленности; в красильной и полиграфической промышленности; в сельском хозяйстве и т.д. Многие соединения марганца нужны для осуществления органических синтезов различных веществ. Соединения марганца также широко используются как в тонком органическом синтезе (MnO_2 и KMnO_4 в качестве окислителей),

так и промышленном органическом синтезе (компоненты катализаторов окисления углеводородов).

Перманганат калия (или марганцовка) применяется в медицине в качестве сильного обеззараживающего средства.

Содержание в природных средах. Кларк марганца в литосфере составляет около 0,1%. Известны следующие минералы марганца: *пирролюзит* $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, самый распространённый минерал (содержит 63,2 % марганца); *манганит* (бурая марганцевая руда) $\text{MnO}(\text{OH})$ (62,5 % марганца); *браунит* $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ (69,5 % марганца); *гаусманит* $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}})\text{O}_4$; *родохрозит* (марганцевый шпат, малиновый шпат) MnCO_3 (47,8 % марганца); *псиломелан* $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (45-60 % марганца); *пурпурит* $\text{Mn}^{3+}[\text{PO}_4]$, (36,65 % марганца).

Содержание марганца увеличивается от кислых (600 г/т) к основным породам (2,2 кг/т). Сопутствует железу во многих его рудах, однако встречаются и самостоятельные месторождения марганца. Марганец, рассеянный в горных породах, вымывается водой и уносится в Мировой океан. При этом его содержание в морской воде невелико ($10^{-7} - 10^{-6}\%$), а в глубоких местах океана его концентрация возрастает до 0,3 % вследствие окисления растворённым в воде кислородом с образованием нерастворимого в воде оксида марганца, который в гидратированной форме ($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) и опускается в нижние слои океана, формируя так называемые железомарганцевые конкреции на дне, в которых количество марганца может достигать 45 % (также в них имеются примеси меди, никеля, кобальта). Такие конкреции могут стать в будущем источником марганца для промышленности.

Кларковое содержание марганца в морских и океанических водах составляет $2 \cdot 10^{-8} - 5,5 \cdot 10^{-7}\%$, в речных водах $- 2,8 \cdot 10^{-6} - 7,7 \cdot 10^{-4}\%$ [1]. В поверхностные воды марганец поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец. Значительные количества элемента поступают в процессе разложения водных животных и растительных организмов, особенно синезеленых, диатомовых водорослей и высших водных растений. Соединения марганца выносятся в водоемы со сточными водами марганцевых обогатительных фабрик, металлургических заводов, предприятий химической промышленности и с шахтными водами. Предельно допустимая концентрация двухвалентного марганца (Mn^{2+}) в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет 10 мкг/дм³ для пресных вод и 50 мкг/дм³ для морских вод [22].

Основные формы миграции соединений марганца в поверхностных водах: взвеси, состав которых определяется, в свою очередь, составом пород, дренируемых водами; коллоидные гидроксиды металлов и сорбированные соединения марганца. Большое значение в миграции данного элемента в растворенной и коллоидной формах имеют органические вещества и процессы комплексообразования марганца с неорганическими и органическими лигандами. $\text{Mn}(\text{II})$ образует растворимые комплексы с бикарбонатами и сульфатами. Комплексы марганца с ионом хлора встречаются редко. Комплексные соединения $\text{Mn}(\text{II})$ с органическими веществами (аминами, органическими кислотами, аминокислотами и гумусовыми веществами) обычно менее прочны, чем аналогичные соединения с другими переходными металлами. $\text{Mn}(\text{III})$ в повышенных концентрациях может находиться в растворенном состоянии только в присутствии сильных комплексообразователей, $\text{Mn}(\text{VII})$ в природных водах не встречается.

К факторам, определяющим изменения концентраций марганца в природных водах, можно отнести соотношение между поверхностным и подземным стоком, интенсивность потребления его при фотосинтезе, разложение фитопланктона, микроорганизмов и высшей водной растительности, а также процессы осаждения его на дно водных объектов. В связи с этим концентрация марганца в поверхностных водах подвержена сезонным колебаниям.

Среднее содержание марганца в почвах составляет $8,5 \cdot 10^{-2}\%$ (по данным А.П. Виноградова), он относится к широко распространенным в литосфере и почвах элементам. Марганец присутствует в почвах в виде оксидов и гидроксидов, осаждаемых как на почвенных частицах, так и в виде конкреций различного диаметра и отдельных примазок.

Наиболее высокие содержания марганца отмечаются в почвах, развитых на основных породах, в почвах, богатых железом и/или органическим веществом, а также в почвах аридных и семиаридных районов. Марганец может накапливаться в различных почвенных горизонтах,

особенно в обогащенных оксидами и гидроксидами железа, однако обычно данный элемент аккумулируется в верхнем слое почв вследствие его фиксации органическим веществом.

Колебания содержания марганца в почвах в глобальном масштабе происходят в пределах 10-9000 мг/кг (табл. 8.20). Значение соединений марганца для состояния почв весьма велико, поскольку он не только жизненно необходим для живых организмов, но и контролирует поведение ряда других питательных микроэлементов. Кроме того, марганец оказывает существенное влияние на некоторые свойства почв, в частности на равновесие системы $Eh - pH$. Соединения Mn способны быстро окисляться и восстанавливаться в изменчивых условиях почвенной среды. Окислительные условия могут заметно снижать доступность марганца и связанных с ним питательных веществ, тогда как восстановительные условия способствуют увеличению их доступности для растений, иногда даже до токсичных значений. В хорошо дренируемых почвах растворимость марганца всегда возрастает с увеличением кислотности почв. Однако способность Mn образовывать анионные комплексы и комплексы с органическими лигандами может приводить к увеличению его растворимости и в щелочных интервалах pH.

Таблица 8.20

**Содержание марганца в поверхностном слое почв различных стран,
мг/кг сухой массы [16]**

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее
Подзолы и песчаные почвы	Австралия	900-1000	—
	Австрия	9-59	—
	Болгария	451-883	—
	Норвегия	—	165
	Германия	25-200	—
	Новая Зеландия	1200-1900	—
	Польша	15-1535	—
	Россия	135-310	217
Лессовые и пылеватые почвы	Германия	775-1550	—
	Новая Зеландия	1600-1800	—
	Польша	110-1060	470
	Россия	—	370
Суглинистые и глинистые почвы	Австрия	107-133	—
	Германия	500-1500	—
	Мали	75-600	—
	Новая Зеландия	670-9200	—
	Польша	45-1065	420
	Россия	270-1300	475
Почвы на ледниковой морене Флювисоли	Дания	—	268
	Австрия	152-1030	554
	Индия	350-780	—
	Мали	165-250	—
	Польша	150-1965	1085
	Россия	—	240
Глейсоли	Австралия	1200-1900	—
	Австрия	—	765
	Великобритания	—	530
	Мадагаскар	900-2650	—
	Норвегия	—	80
	Польша	85-890	495
	Россия	—	190

Рендзины	Австрия	—	1315
	Польша	50-7750	440
	Германия	—	425
Каштановые и бурые почвы	Австралия	850-3150	—
	Австрия	253-1675	511
	Болгария	2190-3907	—
	Индия	924-2615	—
	Россия	390-580	460
Ферральсоли	Австралия	1350-4250	—
	Индия	925-2065	—
	Мадагаскар	850-3400	—
	Испания	10-315	—
Солончаки и солонцы	Мадагаскар	—	850
	Россия	265-1100	645
Черноземы	Польша	380-700	560
	Россия	340-1100	745
Луговые почвы	Россия	690-1250	950
Гистосоли и другие органические соли	Канада	240-540	338
	Дания	43-200	100
	Польша	20-2200	150
	Россия	510-1465	1005
Лесные почвы	Китай	—	840
	Венгрия	120-600	—
	Россия	—	710
Разные типы почв	Австрия	190-600	388
	Канада	80-850	325
	Дания	—	279
	Великобритания	70-8423	1055
	Германия	520-1800	—
	Мадагаскар	680-3500	—
	Румыния	194-1870	755

Содержание марганца в живом веществе составляет в среднем $9,6 \cdot 10^{-3}\%$. Он принадлежит к числу жизненно необходимых для живых организмов элементов. В физиологических процессах участвует двухвалентный и трехвалентный марганец, $Mn(II)$ и $Mn(III)$. Физиологическая роль марганца огромна. Он участвует в регулировании всасывания многих полезных веществ, в частности витаминов B_1 , B_4 , C , E . Входит в состав многих ферментных систем, обеспечивает метаболизм углеводов, белков и липидов. В ходе утилизации белков под действием марганца происходит их расщепление с образованием конечных азотистых продуктов, мочевины и креатинина. Марганец способствует расщеплению липидов, препятствуя тем самым отложению жировых масс в подкожном слое; снижению образования низкоплотного холестерина и его отложению на стенках сосудов в виде атеросклеротических бляшек; предотвращению жировой инфильтрации печени (жировому гепатозу). Кроме того, Mn осуществляет депонирование гликогена в печени и в скелетных мышцах. Оказывает инсулиноподобное действие, способствуя транспорту глюкозы внутрь клетки и ее последующему расщеплению с образованием АТФ. Именно поэтому он сосредоточен главным образом в митохондриях. Марганец обуславливает распространение нервных импульсов, формирование хрящей и укрепление костей. Вместе с медью он участвует в кроветворении, стимулирует свертывание крови. Марганец увеличивает выработку гормонов щитовидной железой.

Избыточное накопление марганца в организме сказывается, в первую очередь, на функционировании центральной нервной системы, а также сердечно-сосудистой и

гепатобилиарной систем. Высокие концентрации элемента способны вызвать аллергический и мутагенный эффекты.

При пероральном поступлении марганец относится к наименее ядовитым микроэлементам. Отравление людей наблюдается в основном в случаях хронической ингаляции больших количеств марганца на производстве. Оно проявляется в виде тяжёлых нарушений психики. Чтобы развилась клиническая картина хронического отравления марганцем, обычно требуется несколько лет.

8.2. Загрязнение экосистем тяжелыми металлами

Оценка состояния природной среды показывает, что весьма трудно провести четкую границу между природными и антропогенными факторами изменения экосистем. Естественные и антропогенные процессы в биосфере находятся в сложной взаимосвязи и взаимозависимости. Так, на ход химических превращений, приводящих к образованию токсических веществ, оказывают влияние климат, состояние почвенного покрова, вод, воздуха, уровень радиоактивности и т.д. В данной ситуации при изучении процессов химического загрязнения экосистем возникает проблема нахождения естественных, обусловленных в основном природными факторами, уровней содержания тех или иных химических элементов или соединений.

Основные источники загрязнения природной среды тяжелыми металлами можно объединить в две группы:

1) **естественные** (природные) – извержение вулканов, пыльные бури, лесные и степные пожары, морские соли, поднятые ветром, растительность и др.;

2) **искусственные** (антропогенные) – металлургическая и химическая промышленность, топливно-энергетический комплекс, жилищно-коммунальное хозяйство, транспорт и др.

Природные источники загрязнения носят либо систематический равномерный, либо кратковременный стихийный характер и, как правило, мало влияют на общий уровень загрязнения. Главными и наиболее опасными источниками загрязнения природы тяжелыми металлами являются антропогенные.

Имеющиеся в различных работах расчеты оценок относительного поступления металлов в биосферу из природных и антропогенных источников сильно варьируют – табл. 8.21, 8.22 [3].

По данным Н.Н. Роевой с соавторами [26], техногенная доля меди и цинка в атмосфере составляет примерно 75%, свинца – 50-80%, кадмия и ртути – 50%, никеля – 30%, кобальта – 10%.

Для получения полной и достоверной информации о фоновых уровнях содержания ТМ в различных компонентах конкретных экосистем, а также для выявления и оценки основных антропогенных источников поступления элементов в природную среду на территории Российской Федерации Росгидрометом организована сеть станций комплексного фонового мониторинга (СКФМ). Данные станции приурочены к основным биоклиматическим зонам европейской и азиатской части России, а также к горным областям высотной поясности. Размещение СКФМ в пределах особо охраняемых природных территорий – в биосферных заповедниках и национальных парках – позволяет обеспечить их удаленность от локальных источников загрязнения и оценить на этой основе характеристики регионального фонового состояния наземных экосистем. На постоянных опорных площадках сети СКФМ 1 раз в 3-5 лет по унифицированной методике производится пробоотбор почв и растительности с последующим анализом содержания в них приоритетных загрязняющих веществ глобального рассеивания в биосфере – тяжелых металлов и поллютантов органической природы.

В период 2007-2016 гг. средний уровень содержания валовых форм соединений тяжелых металлов – свинца, меди и кадмия – в поверхностных горизонтах почв районов размещения СКФМ полностью соответствовал санитарно-гигиеническим нормативам и не

превышал величины среднемировых кларков почв (табл. 8.23). Не выявлено и комплексного полиэлементного загрязнения почв тяжелыми металлами, лишь в горных почвах Кавказского и Алтайского биосферных заповедников зафиксированы незначительные систематические превышения кларковых значений свинца и меди (в среднем в 1,1-1,7 раз), которые определялись геохимической специализацией магматических пород горных областей, обогащенных халькофильными и сидерофильными элементами.

Таблица 8.21

Интенсивность поступления металлов в атмосферу, 10^3 т/год

Металл	Природные источники			Антропогенные источники	
	вынос из океана	извержение вулканов	выветривание литосферы	сжигание топлива	другие
Кобальт	0,2	0,1	7	0,9	2
Медь	5	6	10	2	50
Железо	50	300	10000	2000	4000
Марганец	7	9	200	8	400
Свинец	8	0,4	3	4	400
Иттрий	10	0,7	30	20	2
Цинк	8	10	80	80	200
Ртуть	4	0,004	0,24	—	0,11
Кадмий	—	0,17	0,4	—	0,055

Таблица 8.22

Поступление тяжелых металлов в атмосферу, % от суммы

Источник	Тяжелые металлы			
	Cd	Zn	Pb	Hg
Ветровая эрозия	1,4	3,7	1,6	0,2
Извержение вулканов	1,7	1,6	1,2	0,2
Лесные пожары	3,7	20,7	0,7	0,2
Испарение с поверхности почв и растений	2,0	3,0	0,4	72,5
Поступление с поверхности почвы	17,8	26,0	3,5	8,5
Всего с природными источниками	26,3	29,0	4,5	81,0
Всего с антропогенными источниками	73,7	71,0	95,5	19,0

Таблица 8.23

Средние величины содержания приоритетных тяжелых металлов в почвах станций комплексного фоновой мониторинга (по данным Росгидромета), мг/кг [9, 10]

Станции	Почвы	Pb	Cd	Cu
НП «Смоленское Поозерье»	Дерново-подзолистые супесчаные	8,2	0,24	11,3
Приокско-Террасный БЗ	Дерново-подзолистые суглинистые	4,0	0,25	12,7
Воронежский БЗ	Дерново-подзолистые песчаные	7,8	0,15	4,6
Астраханский БЗ	Аллювиальные луговые и лугово-болотные	4,6	0,24	11,6
Кавказский БЗ	Горные бурые лесные	16,6	0,17	16,0
Волжско-Камский БЗ	Дерново-подзолистые суглинистые	7,5	0,21	13,3
Алтайский БЗ	Горно-луговые	9,0	0,25	23,7
Байкальский БЗ	Горные мерзлотно-таежные	6,4	0,27	6,7
Кларк в почве		10	0,5	20
ОДК _{вал.}		32/65/130	0,5/1/2	33/66/132

Источники эмиссии тяжелых металлов и пути их проникновения в окружающую среду весьма разнообразны. Основными антропогенными источниками поступления металлов в биосферу являются предприятия по добыче и переработке черных и цветных металлов, тепловые электростанции и теплоцентрали, транспорт, машиностроительная и химическая промышленность, сельскохозяйственное производство, жилищно-коммунальные комплексы. Только в результате работы металлургических предприятий на поверхность Земли ежегодно поступает (тыс. т): меди – не менее 154,7, цинка – 121,5, свинца 89, никеля – 12, кобальта – 0,765, молибдена – 1,5, ртути – 0,031; вследствие сжигания угля и нефти (тыс. т): свинца – 3,6, ртути – 1,6, меди – 2,1, цинка – 7, никеля 3,7.

В настоящее время гальванические производства поставляют большое количество шламовых отходов, содержащих тяжелые металлы (гальваношламы, состоящие в основном из осадков нейтрализации гальваносточков), так как наиболее распространенными и доступными для предприятий являются реагентные методы обезвреживания сточных вод, отработанных электролитов, растворов. Главный недостаток реагентных методов в том, что образуются аморфные и обводненные вещества, отличающиеся дисперсностью и сложностью состава, с содержанием целого комплекса соединений тяжелых металлов, среди которых приоритетными загрязнителями являются Cr, Zn, Ni, Cu, Mn, Co, Pb (цит. по [39]). В осадках очистных сооружений гальванических производств большого города содержится Cr – 1,5%, Zn – 0,9%, Ni – 0,3%, Cu – 1,0% и т.д. В табл. 8.24 приведены данные по уровням концентрирования различных металлов в отходах гальванического производства (цит. по [21]).

В табл. 8.25 приведено содержание тяжелых металлов в выбросах ряда предприятий различных отраслей промышленности и топливно-энергетического комплекса [28].

Таблица 8.24

**Коэффициенты концентрирования химических элементов
в отходах гальванического производства**

Элемент	Осадки на фильтрах	Абразивная пыль	Элемент	Осадки на фильтрах	Абразивная пыль
Cr	265	318	Cd	85700	2
Cu	340	31	Sn	3200	4
Zn	217	5	Pb	374	2
V	90	669	Bi	3300	2
Ag	1000	29	W	2	3322

Таблица 8.25

**Концентрация химических элементов
в пыли различных производств**

Виды производства	Ряды относительной концентрации			
	n·1000	n·100	n·10	n·1
Энергетика				
Сжигание угля на ТЭС	–	–	B, Pb, Mo, Ge	Be, Li, V, Ni, Cu, Zn, Ag, W
Сжигание мазута на ТЭС	–	V, Ni	Cr, Zn, Mo, W, Pb	Cu, Sn, Ag
Переработка цветных металлов				
Производство алюминия	–	Cd, Zn, Sb, Pb	W, Sn, Cr, Bi, Mo	Mn, Ag, B, Co
Производство аккумуляторов	Sb, Ag	Bi, Pb, Cd, Sn	Ni, As, Co, Cu, Zn, W	–
Машиностроение и металлообработка				
Литье чугуна	–	–	Zn, W	Mo, Sn, Pb, Cu, Cr

Литье стали	–	–	Sn, Sb, Ni, W	Mn, Zn, B, Pb, Mo
Кузнечно-прессовое производство	–	Zn	W, Mn	Mo, Ni, Sn, Co, Pb
Механическая обработка черных металлов	–	W, Mo, Cu	Cr, Ni, Co, Zn	Mn, V, Pb, Sn
Механическая обработка цветных металлов	Cu, Zn, Pb	Cr, Ni	W, Sn	Co, Mo, V
Химическое производство				
Изготовление масляных красок	Hg, Cd	Ag, Zn, Sn, Cu, Bi, W	Sb, Mo	Co, Sn, Ni
Коксохимическое производство	Hg	–	Sb, W, Pb	Mo, Sn
Производство стройматериалов				
Обжиг цементной шихты	–	Ag	Sb, Zn, Bi, W	Sn, Cu, Mo, Ba, Tl
Производство керамзита	–	Pb	W, Ag, Bi, Mo	Co, Zn, Cu, Li, Ni, Cr, V
Производство огнеупорного кирпича	–	Sb, Pb	Bi	V, Cu, Cr, Sn, B, Ga, Zn, Nb

В пыли металлургических производств концентрация тяжелых металлов может быть повышена по сравнению с литосферой на несколько порядков (до 10^{12}). Отходы предприятий цветной металлургии, заводов лакокрасочной промышленности и железобетонных конструкций обогащены ртутью. В пыли машиностроительных заводов повышена концентрация W, Cd и Pb.

Таким образом, в отходах различных отраслей промышленности формируются техногенные ассоциации химических элементов:

- ✓ цветная металлургия – Pb, Zn, Cu, Hg, Mn;
- ✓ черная металлургия – Ni, Mn, Pb, Zn, Cu;
- ✓ энергетика – B, Sb, As, Se;
- ✓ нефтяная отрасль – Ni, Mn, Pb, Zn, Cu.

Загрязнение окружающей среды металлами в результате работы предприятий энергетического комплекса связано с работой угольных и мазутных электростанций. При этом состав отходов характеризуется более низкими коэффициентами концентрирования ТМ, чем отходы металлургических предприятий (табл. 8.26).

Таблица 8.26

Коэффициенты концентрирования химических элементов в золе углей

Элемент	K_k	Элемент	K_k	Элемент	K_k
B	16	As	6	Sb	10
Zn	2	Mo	6	W	3
Ge	4	Sn	3	Pb	2

Некоторые виды углей, добываемых на месторождениях Сибири, содержат следующие количества химических элементов: Sb – до 590 г/т, As – до 2000 г/т, Be – до 300 г/т и др. В угле Кузнецкого месторождения содержание As около 300 г/т, Cr – 100 г/т.

В одной тонне каменноугольной золы в среднем содержится 200 г свинца, 400 г урана, по 500 г германия и мышьяка, 700 г никеля и др. Зола торфа обогащена ураном, мышьяком, кобальтом, медью, никелем, цинком, свинцом. При ежегодном сжигании

2,4 млрд т каменного и 0,9 млрд. т бурого угля с золой в виде отходов в биосферу поступает 280 тыс. т мышьяка и 220 тыс. т урана при уровне их мирового производства 40 и 30 тыс. т в год соответственно. В золе угля и нефти обнаружены практически все металлы. Среди металлов, присутствующих в нефти (V, Ni, Cr, Cu, Pb, Zn, Hg, Mo и т.д.), «главными» являются ванадий ($10^{-3}\%$) и никель ($10^{-4}\%$). Большая часть ванадия концентрируется в тяжелых остатках нефти: начиная с 200°C содержание элемента увеличивается с ростом температуры кипения и достигает максимума во фракциях при точках кипения 350 , 470 , 500°C (мазуты). В твердых нефтяных остатках количество ванадия достигает десятых долей процента. Так, например, на ТЭЦ при сжигании высокосернистого мазута выделяется значительное количество ванадийсодержащих органических веществ, уносимых дымовыми газами.

В результате антропогенной эмиссии металлов их концентрации в промышленно развитых районах превышают фоновые в десятки раз, а около мощных источников выбросов могут увеличиваться в сотни и тысячи раз – основная масса выбросов осаждается в непосредственной близости от источника загрязнения. Теоретически техногенные аномалии представляют систему концентрических колец, в которых концентрация элемента убывает от центра к периферии. В реальной природной обстановке форма и размеры зон загрязнения существенно отличаются от теоретических; как правило, наблюдается достаточно четкая корреляция формы и размеров зон загрязнения с конфигурацией розы ветров. Вокруг крупных предприятий черной и цветной металлургии образуются техногенные аномалии металлов. Для таких предприятий характерно наличие зоны максимальных концентраций тяжелых металлов на расстоянии до 5 км от источника и зоны повышенных содержаний на расстоянии до 20-50 км. Далее содержание металлов убывает до величин местного фона. Вокруг промышленных предприятий меньшей мощности зона максимального загрязнения простирается на расстояние до 1-2 км.

Вокруг крупных тепловых электростанций располагаются зоны загрязнения 10-20 км в диаметре с максимальными значениями на расстоянии от источника 1-2 км.

Табл. 8.27 и 8.28 иллюстрируют уровни концентраций различных элементов в атмосферном воздухе и почвах территорий с различной техногенной нагрузкой [11, 15, 28].

Таблица 8.27

**Концентрации химических элементов в атмосферном воздухе
различных типов территорий, $\text{мкг}/\text{м}^3$**

Элемент	Южный полюс, 10^{-3}	Пригородная территория	Промышленный город	Около мощных источников загрязнения
Al	0,082	0,9	18	—
Ti	0,010	0,1	1,4	—
V	0,013	0,07	0,17	12
Cr	0,004	0,009	0,12	—
Mn	0,001	0,06	0,6	100
Fe	0,062	1,5	24	1000
Co	0,00005	0,001	0,04	8
Ni	—	0,06	0,12	7
Cu	0,003	0,07	1,1	6
Zn	0,003	0,3	1,7	10
As	0,003	0,005	0,1	60
Se	0,084	0,001	0,019	10
Br	0,260	0,05	1,3	—
Ag	0,00004	0,001	0,002	—
Cd	0,0015	0,006	0,13	1
Sb	0,00008	0,01	0,4	—
Hg	—	0,001	0,005	3
Pb	—	0,3	3,0	9

Таблица 8.28

**Концентрация химических элементов
в почвах зоны влияния различных предприятий**

Производство	Коэффициент концентрации относительно фона		
	более 10	10-3	3-1,5
Черная металлургия (завод по производству легированных сталей)	Co – 80, Mo – 65, Ni – 38, Cd – 32, Zn – 25, W – 25	Cr – 9, Cu – 7, Pb – 5	–
Цветная металлургия (комплексный завод по выпуску цветных металлов)	Zn – 3000, W – 350, Sn – 115, Cu – 105, Cd – 75, Pb – 85, Mo – 35	Cr – 5, Sr – 3	–
Приборостроение (радиотехническое производство)	Cd – 400, W – 15, Zn – 12, Sn – 10	Pb – 5, Ag – 3, Cu – 3	Mo – 2, Ni – 2, Cr – 2
Машиностроение и металлообработка (тяжелое машиностроение)	W – 47, Zn – 11, Pb – 10	Hg – 9, Cu – 6, Sn – 6, Ni – 5, Cr – 4	–
Химическая промышленность (производство пластмасс)	Hg – 45	Ag – 6, Cu – 4, Zn – 4	Pb – 2, Ni – 2 Co – 2, Cr – 2
Производство стройматериалов (цементный завод)	–	Hg – 3, Sr – 3, Zn – 3	Mo – 2, Co – 2, Ni – 2, Cu – 2

Локальные техногенные геохимические аномалии образуются также вокруг предприятий, которые перерабатывают сырье, содержащее металлы в качестве примесей (например, суперфосфатные заводы). К числу значительных источников поступления металлов в природную среду относятся и городские территории.

Таким образом, по мере промышленного развития человечества растут масштабы загрязнения биосферы тяжелыми металлами. При этом негативному воздействию в той или иной степени подвержены все ее компоненты. В силу наличия тесной взаимосвязи и взаимозависимости между природными средами при оценке загрязнения необходимо учитывать интенсивность переноса и накопления загрязняющих веществ во всех средах – почвах, водах и воздухе. Ведь часто атмосфера служит вторичным источником загрязнения почв и вод, которые, в свою очередь, могут стать источниками загрязнения атмосферы. В этой связи следует подчеркнуть тот факт, что количество тяжелых металлов, переносимых в системе «почва – воздух», существенно превышает соответствующие значения для системы океан–воздух. Антропогенный вклад в миграционные процессы наиболее заметен для Cd, Pb, Zn, Ni, Cu и Mn.

8.3. Миграция тяжелых металлов в почвах и сопредельных средах

Изучение закономерностей распределения химических элементов в природных средах, а также контроль за содержанием их соединений невозможно без знания факторов, определяющих подвижность данных элементов. Поведение металлов в экосистемах во многом зависит от специфичности миграционных форм и вклада каждой из них в общую концентрацию элементов. Для понимания миграционных процессов и оценки токсичности ТМ недостаточно определить только их валовое содержание. Необходимо дифференцировать формы металлов в зависимости от химического состава и физической структуры: окисленные, восстановленные, метилированные, хелатированные и др. Наибольшую опасность представляют лабильные формы, которые характеризуются высокой биохимической активностью и интенсивно накапливаются в биологических средах. В табл. 8.29 представлены основные биогеохимические свойства тяжелых металлов.

Известно, что миграционная способность химических элементов обусловлена наличием различных типов геохимических барьеров, способствующих их осаждению и накоплению.

Таблица 8.29

Биогеохимические свойства тяжелых металлов [26]

Свойства	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	В	У	У	В	У	В	У
Канцерогенность	-	В	-	-	В	—	-
Обогащение аэрозолей	В	Н	В	В	Н	В	В
Минеральная форма распространения	В	В	Н	В	Н	В	Н
Органическая форма распространения	В	В	В	В	В	В	В
Подвижность	В	Н	У	В	Н	В	У
Тенденция к биоконцентрированию	В	В	У	В	В	В	У
Эффективность накопления	В	У	В	В	У	В	В
Комплексообразующая способность	У	Н	В	У	Н	Н	В
Склонность к гидролизу	У	Н	В	У	У	У	В
Растворимость	В	Н	В	В	Н	В	В
Время жизни	Н	В	В	Н	В	Н	В

Примечание: В – высокая, У – умеренная, Н – низкая.

В атмосферном воздухе тяжелые металлы присутствуют в форме органических и неорганических соединений в виде пыли и аэрозолей, а также в газообразной форме (ртуть). При этом аэрозоли Pb, Cd, Cu и Zn состоят преимущественно из частиц диаметром 0,5-1 мкм, а аэрозоли Ni и Co – из крупнодисперсных частиц – более 1 мкм, которые образуются в основном при сжигании дизельного топлива. Ртуть в атмосферном воздухе существует в основном в элементной форме – 90-97%. При этом вклад антропогенных факторов в уровни содержания элемента в воздушной среде составляет в среднем 30-50% [20].

Источниками металлов в поверхностных пресных водах служат литосфера, атмосфера и почвенный покров. Разнообразие типов горных пород, почв и физико-географических условий в значительной мере формирует существующую природную изменчивость химического состава пресноводных экосистем. Существенным (а для ряда элементов – ведущим) фактором, влияющим на содержание и распределение металлов в гидросфере, является антропогенное загрязнение. В водных средах тяжелые металлы присутствуют в трех формах: взвешенной, коллоидной и растворенной, последняя из которых представлена свободными ионами и растворимыми комплексными соединениями с органическими и неорганическими лигандами (рис. 8.1).

Основными механизмами поступления металлов из атмосферы на поверхность почвы являются осаждение с атмосферными осадками и сухие выпадения. Следует отметить, что в атмосферных осадках, как правило, преобладают водорастворимые формы ТМ, что, вероятно, обусловлено наличием в атмосфере оксидов серы и азота, способствующих образованию растворимых солей данных металлов (главным образом сульфатов и нитратов). Ртуть представлена в атмосферных осадках элементной формой, органическими соединениями и неорганическими производными. Наибольшее количество ртути в осадках содержится в виде металлоорганических соединений.

Валовое содержание металлов в естественных незагрязненных почвах обусловлено рядом факторов, основными из которых являются направленность и интенсивность процессов почвообразования, а также их содержание в материнской породе. Ведущую роль в формировании количественных уровней данных элементов играют генезис, петрохимия и фациальные различия материнского субстрата. Кроме того, содержание металлов в почве связано с реакцией среды, количеством в почве органического вещества, биологическим круговоротом элементов, механическим составом, с процессами миграции в почвенно-грунтовом слое и с неоднородностью видового состава растительного покрова.

Рисунок 8.1. *Формы миграции металлов в природных водах [19]*

Миграция металлов в почвах

При анализе многочисленных экспериментальных данных становится очевидным факт высокой природной вариабельности содержания химических элементов даже в пределах одного почвенного типа, что обусловлено прежде всего геохимическими и географическими особенностями регионов формирования почв. Часто диапазон концентраций металлов в одном и том же типе почв различных территорий перекрывает их разброс в совершенно разных по генезису и свойствам почвах, что делает выявление четких различий в содержании данных элементов по почвенным типам достаточно проблематичным. Кроме того, задача осложняется глобальными масштабами антропогенного загрязнения, затрудняющего изучение естественного распределения тяжелых металлов в почвах.

Направление и интенсивность миграционных процессов тяжелых металлов в почвах определяется целым рядом факторов, важнейшими из которых являются окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства почв, содержание в них органического вещества, гранулометрический состав, а также водно-тепловой режим и геохимический фон региона. Передвижение соединений металлов в почвах может происходить с жидкостью и суспензией, при помощи корней растений или почвенных микроорганизмов. Адсорбция металлов корнями растений приводит к обеднению нижней части гумусового горизонта почвы данными элементами и обогащению верхней его части вследствие разложения растительных остатков.

Перераспределению металлов по профилю способствует и активность почвенных организмов. При этом одним из наиболее значимых миграционных процессов является миграция в жидкой фазе, так как большинство металлов попадает в почву в форме

растворимых соединений или в виде суспензий, и фактически все взаимодействия между металлами и компонентами почвы происходят на границе жидкой и твердой фаз. По степени подвижности в жидкой фазе почв выделяют три основные формы: предколлоидную нерастворимую (взвесь лизиметрических вод), коллоидную и частично растворимую. Тяжелые металлы во взвешенном веществе могут быть в составе алюмосиликатного материала (акцессорные и адсорбированные), в форме минеральных соединений (гидроксидов), в составе органо-минеральных ГК и ФК-комплексов, а также в форме сложных комплексов переменного состава, образующихся в результате сорбции глинистыми минералами и гидроксидами гумусовых и металлоорганических соединений. Возможными соединениями коллоидной группы ТМ могут быть минеральные, органические и органо-минеральные формы. В составе органо-минеральных соединений металлы могут присутствовать

в форме комплексных хелатных соединений или сложных металлоорганических комплексов переменного состава, образующихся в результате сорбции металлов коллоидным органическим веществом, а также образованных гидроксидами железа, марганца, алюминия и сорбированными на них молекулами ГК и ФК. Возможными соединениями истинного раствора могут быть простые и комплексные ионы и молекулы, в том числе органо-минеральные хелатирующие. Учитывая преимущественно фульватный состав почвенных вод и устойчивость ФК-соединений к биологическому и химическому разрушению, наиболее вероятно, что органо-минеральные комплексы тяжелых металлов большей частью представлены ФК-комплексами.

К механизмам закрепления ТМ почвой относятся: обменная адсорбция на поверхности глины и гумуса, формирование комплексных соединений с гумусом, адсорбция и окклюзия гидратированными окислами алюминия, железа, марганца и др., а также формирование нерастворимых соединений, особенно при восстановлении. Направленность и интенсивность данных процессов определяются как химическими характеристиками самих металлов, так и составом и свойствами почв, а также факторами внешней среды. При этом необходимо отметить, что в почвах, где уровень загрязнения намного выше их способности к адсорбции металлов, процессы осаждения и растворения начинают играть ведущую роль.

К основным физико-химическим факторам, контролирующим подвижность металлов, относятся следующие характеристики почвы:

- кислотно-основные условия;
- окислительно-восстановительные условия;
- гранулометрический состав;
- количество органического вещества.

Влияние **кисотно-основных условий** на степень подвижности металлов в почве весьма значительно, что обусловлено их участием в определении формы нахождения соединений элементов, а также знака и величины заряда их частиц в растворе. От того, в какой форме – в форме катиона, аниона или нейтральной частицы – находится элемент в растворе, зависит его количество, удерживаемое почвой, а также прочность данной связи. Значение pH почвенного раствора – один из наиболее важных параметров, определяющих величину сорбции ионов тяжелых металлов. Многочисленные исследования показывают, что наиболее прочно ионы большинства тяжелых металлов закрепляются в почве при нейтральных и слабощелочных значениях pH, так как ионы водорода при высокой концентрации в среде создают конкуренцию для металлов в процессе сорбции, в слабощелочных условиях возрастает устойчивость органо-минеральных комплексов.

При уменьшении pH увеличивается растворимость соединений большинства элементов, в том числе Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Mn, Fe, Co, а, следовательно, и их мобильность в системе твердая фаза – раствор. Другие элементы, в том числе Mo, мобилизуются в щелочных почвах; в кислых условиях они переходят в слабо-растворимые соединения.

Влияние pH на устойчивость соединений ТМ с органическим веществом можно проиллюстрировать на примере рядов стабильности комплексов металлов с фульвокислотами [23]:

при pH = 3 Cu>Ni>Co>Pb>Ca>Zn>Mn>Mg;
при pH = 4 Ni>Co>Pb>Cu>Zn>Mn>Ca>Mg.

Что касается влияния **окислительно-восстановительных условий**, то рядом работ установлена общая для большинства ТМ закономерность – доля их подвижных соединений максимальна при пониженном окислительно-восстановительном потенциале [42, 45].

Велика зависимость поведения металлов в почвах от **гранулометрического состава**, прежде всего от содержания глинистых минералов и полуторных окислов, способных удерживать их в результате ионного обмена, хемосорбции, осаждения и окклюзии. В целом обменная емкость различных типов глинистых минералов изменяется в следующей последовательности: монтмориллонит, вермикулит > иллит, хлорит > каолинит > галлуазит. Способность глин связывать ионы металлов коррелирует и их емкостью обмена – чем больше емкость, тем больше и количество адсорбированных катионов. По величине максимального насыщения Cu, Zn, Mn, Pb и Hg минералы образуют убывающий ряд: гидроксид алюминия > бентонит > гидромусковит > каолинит. Однако прочность фиксации при этом различна. Так, монтмориллонит поглощает большее количество металлов, чем каолинит, но прочность связи меньше.

Накопленные к настоящему времени многочисленные данные свидетельствуют о большой роли **органического вещества почв** в миграционных процессах ТМ. Так, работы В.С. Аржановой и П.В. Елпатьевского [2] показывают, что преобладающая часть тяжелых металлов (63-90%) от исходного количества в лизиметрических водах связана с водорастворимым органическим веществом. При этом способностью к образованию комплексов с ТМ обладают как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные фракции органического вещества. Последние – основной комплексообразующий компонент для цинка, кадмия и марганца, тогда как свинец и медь наиболее активно связываются высокомолекулярными фракциями органического вещества.

Начальным этапом формирования внутрипочвенного стока являются растворы гумусового горизонта, характеризующиеся преобладанием истинно растворимых форм для всех классов ландшафтов – природных и техногенных. Инфильтрация через нижележащие горизонты сопровождается выведением органического вещества и связанных с ним металлов из раствора и усложнением форм миграции элементов. Наиболее интенсивен этот процесс для металлов, ассоциированных с высокомолекулярными фракциями растворимого органического вещества – для Pb и Cu, мигрирующих в основном в составе коллоидной и взвешенной форм. В то же время комплексообразование Zn, Cd и Mn, в основном низкомолекулярными фракциями, обуславливает низкую долю сложных форм этих элементов и преимущественную миграцию в составе истинных растворов.

Поскольку водная миграция ТМ и трансформация их миграционных форм тесно связаны с органическим веществом, то естественно было бы ожидать, что и закрепление металлов в почвенном профиле также в значительной степени должно контролироваться процессами трансформации органического вещества и процессами, определяющими подвижность органических и органо-минеральных соединений. Переход тяжелых металлов из раствора, то есть их закрепление, происходит в процессе коагуляции частиц из суспензии, осаждения, адсорбции и диффузии в твердом состоянии (проникновение в кристаллическую решетку). Изучению данного вопроса посвящено множество исследований, на основании чего получены определенные закономерности закрепления ТМ в почвах, однако следует отметить, что полученные выводы часто весьма разноречивы. В почвах и горизонтах, богатых органическим веществом, фиксация свинца, кадмия и цинка определяется в основном соединениями гумуса, в почвах малогумусных и минеральных горизонтов – глинистыми минералами и полуторными окислами. Однако специфика условий формирования некоторых почв может приводить к изменениям данных закономерностей.

Уровень концентрации тяжелых металлов в водном экстракте, находящемся в равновесии с твердой фазой почвы, может дать ответ: находятся ли металлы в почве в виде самостоятельных твердофазных соединений (оксиды, гидроксиды, карбонаты, фосфаты и др.) либо они не образуют отдельных твердых фаз осадков, а адсорбированы основными почвенными компонентами (минералами, гумусом, оксидами и гидроксидами Fe, Mn и Al). В

первом случае уровень концентрации будет определяться равновесием реакции осаждения-растворения труднорастворимого соединения и соответствовать растворимости этого соединения. Константы равновесий реакций осаждения-растворения определены экспериментально или рассчитаны из величин свободных энергий образования для многих соединений ТМ и однозначно определяют именно этот единственный процесс, хотя и несколько варьируют для данного осадка в зависимости от степени его окристаллизованности.

Как правило, в большинстве почв растворы недосыщены по отношению к труднорастворимым соединениям, поэтому ведущими в закреплении металлов будут процессы адсорбции. При этом свинцу специфическая адсорбция свойственна в большей степени, чем кадмию и цинку, – селективность поглощения свинца выше примерно в 1000 раз. Только при содержании в почвах больших количеств тяжелых металлов они будут осаждаться в виде самостоятельных твердофазных соединений. Данные выводы согласуются и с проведенными нами исследованиями процессов поглощения тяжелых металлов дерново-подзолистой почвой и черноземом [38]. В кислой дерново-подзолистой почве обнаружено высокое содержание подвижных соединений цинка, свинца, меди, никеля и цинка, для чернозема характерна гораздо меньшая подвижность данных элементов. Одновременное присутствие в почве цинка, свинца и кадмия приводит к повышению мобильности цинка и кадмия, что, по-видимому, объясняется увеличением конкуренции ТМ за активные центры в процессе взаимодействия их с почвами. Подвижность свинца при этом не изменяется.

При оценке внешних факторов, воздействующих на миграцию химических элементов в почвах, необходимо отметить значительную роль форм рельефа и гидрологического режима, которые определяют интенсивность внутрипочвенного и поверхностного стока и сезонные изменения запасов влаги. Однако помимо природных факторов следует учитывать и то огромное воздействие, которое оказывает на природные среды хозяйственная деятельность человека.

Результатом совокупного действия различных механизмов миграции тяжелых металлов являются различия в характере профильного распределения элементов.

Процессы изменения валового содержания ТМ по профилю естественных незагрязненных почв обусловлены содержанием элементов в материнской породе и определяются генезисом, петрохимией и фациальными различиями материнского субстрата и процессами почвообразования. Распределение свинца и кадмия по профилю дерново-подзолистой почвы (Московская обл.), чернозема типичного (Курская обл.) и краснозема (Западная Грузия – Аджария) показано на рис. 8.2 и 8.3 [36]; закономерности изменения содержания свинца по профилю солонцов, луговых и светло-каштановых почв (Астраханская обл.) – на рис. 8.4 [4].

Для дерново-подзолистой почвы, как для свинца, так и для кадмия, характерен вынос данных элементов из подзолистого горизонта и накопление в нижележащем иллювиальном горизонте.

Таким образом, образуется два максимума содержания элементов в данном типе почвы. Чернозему присущ один ярко выраженный максимум – верхняя часть гумусового горизонта, хотя и нижняя часть профиля содержит достаточное количество металлов. Закономерности распределения свинца и кадмия в красноземе различны в силу обогащенности красноцветной коры выветривания кадмием – она содержит около 1,0 мг/кг Cd. Поэтому для свинца прослеживается один максимум – в гумусовом горизонте, а для кадмия – два: гумусовый горизонт и нижняя часть профиля.

В корковых солонцах наблюдается один ярко выраженный максимум содержания Pb в гумусово-элювиальном горизонте; в луговой сильносолонцеватой почве максимум отмечается в горизонтах B_{Na} и AB_{Na}; в светло-каштановой почве при некотором накоплении свинца в верхней части гумусового горизонта происходит его вынос в нижележащие иллювиальные горизонты.

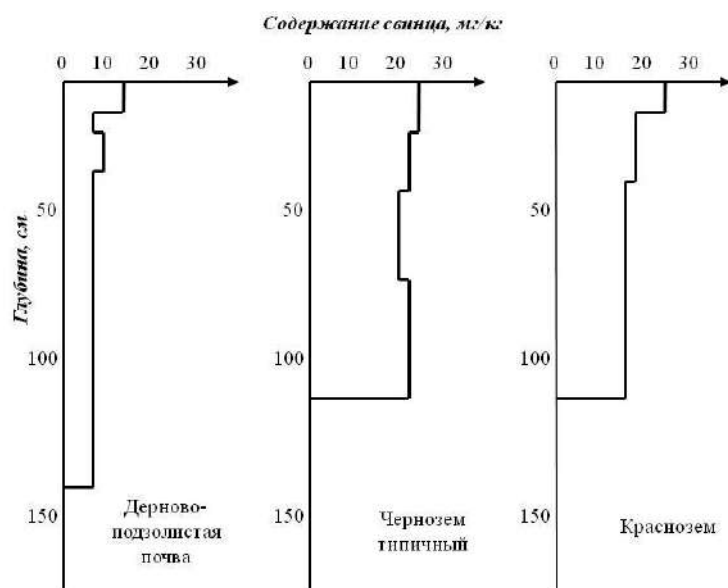


Рисунок 8.2. Распределение свинца по профилю разных типов почв

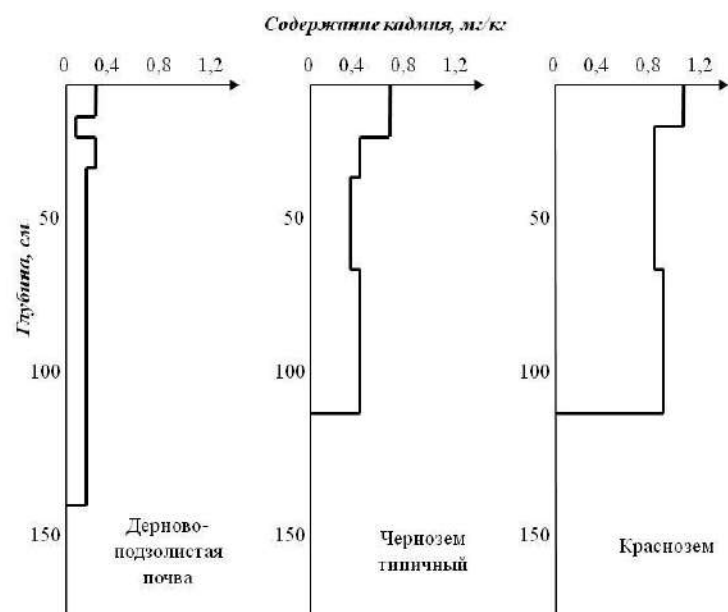


Рисунок 8.3. Распределение кадмия по профилю разных типов почв

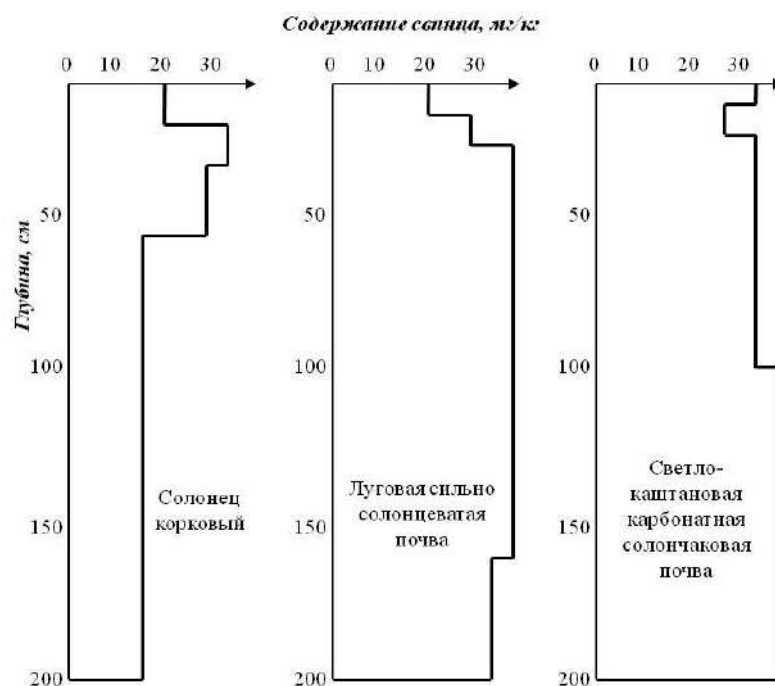


Рисунок 8.4. *Распределение свинца по профилю разных типов почв Астраханской области*

Формы нахождения металлов в почвах

Поступая в почву с пылью автодорог, промышленных предприятий, осадками сточных вод, удобрениями, соединения тяжелых металлов подвергаются изменениям под действием физико-химических и биологических факторов. Скорость и степень растворения будут зависеть как от свойств самих соединений, так и от процессов, протекающих в почве. В итоге содержание металлов в почвенном растворе приближается к термодинамическому равновесию с природными почвенными органическими и минеральными компонентами.

Направление и интенсивность путей трансформации соединений тяжелых металлов можно наметить, используя сведения о химической устойчивости индивидуальных соединений металлов, а также информацию по изучению взаимодействия элементов с разными компонентами почв. Известно, что почвы – сложные гетерогенные и полидисперсные природные системы, в которых одновременно происходит множество взаимосвязанных процессов на различных компонентах почвенного комплекса. Выделение одного из них способно нарушить природное равновесие, однако полученные результаты позволяют приближенно интерпретировать состояние металлов в реальных почвах.

В условиях загрязнения почва проявляет свои буферные способности, переводя водорастворимые соединения металлов в труднорастворимые формы, а труднорастворимые – в более мобильные, то есть прослеживается конвергенция поступивших соединений элементов, их превращение в соединения, свойственные самой почве конкретного состава и свойств. Следует иметь в виду, что буферная способность почвы не беспредельна, и с ростом экзогенных концентраций элементов постепенно увеличивается количество и тех форм, в которых они поступают в почву.

Поступающие в почву в составе осадков сточных вод металлосодержащие органические комплексы в начальный период высокорастворимы. Степень растворимости при этом обусловлена устойчивостью комплексов к замещению основными конкурирующими ионами Ca^{2+} и H^+ и устойчивостью лиганда к разложению микроорганизмами. Разрушение комплекса может привести к заметному снижению растворимости металлов за счет процессов гидролиза, осаждения и обменных реакций с компонентами почвенного поглощающего комплекса. Часть ионов, выделившихся при разрушении первоначального комплекса,

взаимодействуя с органическими лигандами, образует другие комплексы разной устойчивости.

Соединения металлов в виде окислов, образующихся при сжигании топлива и высокотемпературной обработке руд цветных металлов, попадая с газовыми выбросами в почву, в значительной степени труднорастворимы. Однако высокие содержания металлов в частицах пыли, их малый размер могут быть причинами большой растворимости в почвенном растворе.

Большой интерес и значение при изучении форм соединений металлов в почвах представляет их равновесная концентрация в водной вытяжке. Водорастворимые соединения ТМ являются наиболее токсичными для растений, так как именно эта группа соединений поглощается растениями в первую очередь.

Многочисленными исследованиями установлена общая для большинства почв закономерность в содержании различных групп соединений тяжелых металлов, а именно: высокая кислотность почв, низкое содержание органического вещества и тонкодисперсной фракции способствует высокому содержанию подвижных соединений ТМ (в том числе обменных и водорастворимых). Так, в исследованиях, проведенных Н.А. Черных [35], содержание подвижных соединений металлов (переходящих в ацетатно-аммонийный буферный раствор с $pH = 4,8$) в кислой дерново-подзолистой загрязненной почве составило: для свинца – 42-67%, для кадмия – 90-96%, для цинка – 57-71%, для меди – 40-62% от общего содержания. В черноземе типичном, также подверженном загрязнению, количество подвижных соединений данных элементов значительно меньше – 20-42%, 44-48%, 46-65% и 20-37 % соответственно. Кроме того, полученные в ходе исследований данные прекрасно иллюстрируют тот факт, что подвижность металлов в почве в большой степени обусловлена химическими свойствами самих элементов. В частности, подвижность кадмия и цинка намного выше, чем свинца и меди.

Трансформация экзогенных соединений металлов в почве весьма активно происходит во времени. Так, через 8 мес. после поступления в дерново-подзолистую почву ZnO наблюдалось резкое повышение содержания подвижных соединений элемента (от 78,3 до 877 мг/кг в водной вытяжке при общем содержании 2000 мг/кг), через два года с момента поступления было обнаружено 150 мг/кг, через десять лет – 114 мг/кг [34]. То есть со временем произошло закрепление водорастворимых соединений цинка. В общем виде трансформация оксидов ТМ в почвах представляет собой суммарный процесс следующих изменений: растворения оксидов вследствие их неустойчивости в почвенных условиях, адсорбции катионов металлов компонентами твердой фазы почв с преобладанием специфического типа адсорбции в области низких концентраций, образования новых твердофазных осадков при поступлении очень высоких концентраций металлов.

При поступлении металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) в форме водорастворимых солей (нитратов, сульфатов и др.) через год наблюдалось резкое уменьшение содержания их подвижных соединений, через два года – некоторое повышение; дальнейшая трансформация привела к установлению подвижного равновесия между различными формами соединений ТМ в почве.

Таким образом, многочисленные исследования свидетельствуют о том, что форма поступления элемента в почву влияет на трансформацию его соединений только на начальных этапах этого процесса, в дальнейшем она определяется типом почвы и свойствами самих элементов.

8.4. Накопление и распределение тяжелых металлов в растениях

По запасам, ежегодной продукции, разнообразию форм, средообразующей и климатообразующей роли, хозяйственной, научной и эстетической ценности объектам растительного мира нет равных среди природных ресурсов. Современное состояние растительного покрова того или иного региона служит важным индикатором качества окружающей среды. С растительностью тесно связаны численность и видовое разнообразие животного мира. По данным В.А. Ковды, распределение наземной растительной биомассы

суши имеет следующий вид, т/га: тропические и субтропические пустыни – 2,5; суббореальные и полярные пустыни, засоленные почвы – 2,5-5; тундра – 12,5-25; лесотундра – до 50; степи, саванны, пампы, мангровые заросли – 12,5-150; тайга – до 400; лиственные леса средней полосы – 400-500; тропические леса – 500-1700.

В России большая часть ее территории (1,6 млрд га, или 94% от общей площади суши) покрыта древесной и кустарниковой растительностью. Растительный мир является одним из основных компонентов окружающей природной среды. При этом лесная растительность остается наиболее представительным типом растительного покрова страны: леса России составляют 22% лесов мира. Общая площадь земель лесного фонда составляет 1172,3 млн га, или 69% территории России.

Изучение процессов накопления тяжелых металлов в растительном покрове является актуальной научной задачей, позволяющей оценить структуру элементного состава растительного покрова; чувствительность, аккумуляторные и индикаторные свойства разных видов растений, а также дать прогноз изменений состояния окружающей среды по данным элементного состава растений.

Данные по биогеохимическим особенностям растительности представляют определенный интерес как в области изучения биогеохимической дифференциации вещества, так и для биогеохимического районирования территории. Актуальность изучения уровней содержания химических элементов в растениях повышается с каждым годом в связи с интенсификацией процессов антропогенного воздействия.

В условиях крайне напряженной экологической ситуации, сложившейся во многих регионах мира, повышение продуктивности растениеводства должно быть неразрывно связано с контролем качества получаемой сельскохозяйственной продукции. Для ведения сельского хозяйства в условиях техногенного загрязнения необходимо обладать достоверной информацией о токсическом действии тяжелых металлов и закономерностях их поступления и накопления в растениях. Решение поставленных в этой связи задач представляется довольно сложным, поскольку связано с изучением большого числа разнообразных факторов, обуславливающих особенности поведения тяжелых металлов в процессе их биологической миграции. Большое значение при этом имеют исследования по изучению механизмов поступления тяжелых металлов в растения и их влияния на рост и развитие растений, на качество растениеводческой продукции в зависимости от содержания металлов в почвах разных типов и в пределах одного типа, но различающихся по механическому составу, физико-химическим свойствам и уровню плодородия.

Уровни содержания металлов в различных видах растений

Широкий диапазон колебаний тяжелых металлов в растениях обусловлен действием различных факторов, таких как наличие геохимических аномалий, степень техногенного воздействия, сезонные колебания, свойства почв, способности генотипа накапливать тот или иной элемент. Тем не менее, естественные уровни содержания металлов в растениях незагрязненных районов, по-видимому, довольно постоянны и лежат в пределах определенного интервала концентраций (табл. 8.30).

Таблица 8.30

Концентрация металлов в листьях растений, мг/кг сухого вещества (обобщенные данные для многих видов) (цит. по [38])

Элемент	Концентрация		Элемент	Концентрация	
	Нормальная	Токсичная		Нормальная	Токсичная
Ag	0,5	5-10	Mo	0,2-1	10-50
Cd	0,05-0,2	5-30	Ni	0,1-5	10-100
Co	0,02-1	15-50	Pb	0,5-10	30-300
Cr	0,1-0,5	5-30	Sb	7-50	150
Cu	5-30	20-100	V	0,2-1,5	5-10
Mn	20-300	300-500	Zn	27-150	100-400

Необходимо подчеркнуть, что в условиях высокой антропогенной нагрузки установление нормальных и токсичных уровней содержания металлов в растениях – весьма

сложная задача. Понятие «фоновое содержание» довольно условно, поскольку его геохимические параметры достаточно динамичны. Согласно многочисленным литературным данным, фоновые концентрации для одних и тех же элементов в растениях могут сильно различаться, иногда в несколько раз (табл. 8.31 и 8.32). Тем не менее, при оценке антропогенного воздействия необходимо опираться на местные фоновые характеристики с учетом всех компонентов ландшафта.

Таблица 8.31

Содержание тяжелых металлов в различных видах дикорастущих растений Семипалатинского Прииртышья, мг/кг сухого вещества [24]

Вид растения	Mn	Cu	Zn	Co	Mo
<i>Asteraceae Dumort. – Семейство астровые</i>					
<i>Achillea millefolium</i> L. (Тысячелистник обыкновенный)	12,6-117,6	4,3-17,0	20,3-52,4	0,08-0,56	0,31-1,25
<i>Artemisia arenaria</i> DC. (Полынь песчаная)	13,6-51,2	3,0-8,8	10,0-31,7	0,09-0,49	0,10-0,48
<i>Aster eremophilus</i> Bge. (Астра пустынно-степная)	28,7-98,7	3,8-14,8	24,5-70,2	0,13-0,50	0,27-1,18
<i>Centaurea sibirica</i> L. (Василек сибирский)	17,4-45,6	2,1-8,7	12,5-29,8	0,10-0,43	0,10-0,75
<i>Betulaceae S.F. Gray. – Семейство березовые</i>					
<i>Betula pendula</i> Roth (Береза повислая)	20,7-325,6	1,1-8,7	12,8-110,0	0,03-0,62	0,18-0,98
<i>Caprifoliaceae Juss. – Семейство жимолостные</i>					
<i>Lonicera tatarica</i> L. (Жимолость татарская)	31,7-63,5	2,0-8,5	15,0-131,3	0,09-0,24	0,55-0,97
<i>Caryophyllaceae Juss. – Семейство гвоздичные</i>					
<i>Dianthus superbus</i> L. (Гвоздика пышная)	17,9-160,0	1,7-9,4	17,9-118,7	0,04-0,38	0,10-0,84
<i>Chenopodiaceae Vent. – Семейство маревые</i>					
<i>Atriplex alba</i> L. (Лебеда белая)	20,0-86,9	0,2-10,4	20,0-85,0	0,24-0,70	0,45-0,59
<i>Fabaceae Lindl. – Семейство бобовые</i>					
<i>Trifolium lupinaster</i> L. (Клевер лупиновый)	20,7-87,9	3,7-14,9	15,4-56,9	0,09-0,82	0,76-3,15
<i>Pinaceae Lindl. – Семейство сосновые</i>					
<i>Pinus sylvestris</i> L. (Сосна обыкновенная)	60,9-625,0	0,6-9,4	12,7-63,8	0,02-0,63	0,27-1,35
<i>Polygonaceae Juss. – Семейство гречишные</i>					
<i>Polygonum aviculare</i> L. (Горец птичий)	60,0-82,0	1,4-11,0	20,0-168,0	0,17-0,74	0,19-0,40
<i>Rosaceae Luss. – Семейство розоцветные</i>					
<i>Padus racemosa</i> (Lam.) Gilib. (Черемуха обыкновенная)	27,6-115,6	1,9-13,9	8,7-89,7	0,08-0,62	0,20-0,75
<i>Rosa spinosissima</i> L. (Шиповник колючейший)	41,1-138,7	2,0-7,2	17,6-56,7	0,07-0,51	0,25-0,96
<i>Salicaceae Mirb. – Семейство ивовые</i>					
<i>Populus alba</i> L. (Тополь серебристый или белый)	27,6-186,2	0,8-6,5	28,7-157,5	0,06-0,52	0,10-0,73

Таблица 8.32

**Содержание тяжелых металлов в дикорастущих растениях
Республики Кот-д'Ивуар, мг/кг сухого вещества [29]**

Вид растения	Mn	Mo	Cu	Zn
Семейство молочайные (<i>Euphorbiales</i>):				
Кодиеум (<i>Codiaeum variegatum</i>)	206,4±3,5	0,34±0,08	4,7±0,2	43,6±1,0
Пуансетия (<i>Euphorbia pulcherrima</i>)	147,8±4,0	0,25±0,02	3,5±0,5	45,9±1,1
Маниок (<i>Manihot esculenta</i>)	156,0±2,1	0,47±0,06	4,9±0,3	34,9±0,8
Семейство злаки (<i>Poaceae</i>):				
Бамбук (<i>Bambusa vulgaris</i>)	124,7±5,6	0,50±0,11	7,1±0,7	40,6±1,8
Семейство бомбаксовых (<i>Bombacaceae</i>):				
Африканский баобаб (<i>Adansonia digitata</i>)	86,2±3,0	0,73±0,04	6,0±0,4	28,0±0,7
Семейство стеркулиевые (<i>Sterculiaceae</i>):				
Кола блестящая (<i>Cola nitida</i>)	110,8±6,1	0,70±0,10	5,9±0,6	42,1±0,8
Вид растения	Co	Cd	Pb	
Семейство молочайные (<i>Euphorbiales</i>):				
Кодиеум (<i>Codiaeum variegatum</i>)	0,76±0,11	0,055±0,005	0,52±0,07	
Пуансетия (<i>Euphorbia pulcherrima</i>)	0,45±0,05	0,061±0,003	0,40±0,04	
Маниок (<i>Manihot esculenta</i>)	0,32±0,10	0,044±0,004	0,85±0,10	
Семейство злаки (<i>Poaceae</i>):				
Бамбук (<i>Bambusa vulgaris</i>)	0,40±0,04	0,067±0,004	1,10±0,03	
Семейство бомбаксовых (<i>Bombacaceae</i>):				
Африканский баобаб (<i>Adansonia digitata</i>)	0,54±0,10	0,046±0,002	0,82±0,05	
Семейство стеркулиевые (<i>Sterculiaceae</i>):				
Кола блестящая (<i>Cola nitida</i>)	0,69±0,09	0,053±0,002	0,42±0,10	

Несоблюдение принципа соответствия техногенного ландшафта и его ближайшего фонового ландшафта-аналога приводит к существенным ошибкам в оценке антропогенного геохимического воздействия на экосистему. Загрязнение природной среды металлами, как правило, способствует обеднению флоры вследствие выпадения чувствительных видов. В результате формируются сообщества с резко ограниченным числом видов или даже моноценозы. Для таких сообществ характерны обычные виды местной флоры, которые переносят большие концентрации металлов или благодаря исходно высокой металлоустойчивости вида в целом, или в результате формирования устойчивых к металлам популяций.

Металлоустойчивые популяции ряда видов растений, приуроченные к почвам с естественным, природным обогащением металлами, известны для районов рудных месторождений. Кроме того, известны виды, образующие металлоустойчивые популяции в условиях атмосферного загрязнения окружающей среды (табл. 8.33). Описаны устойчивые к свинцу популяции, сформировавшиеся в городах или вдоль автомобильных дорог. Вблизи металлургических предприятий выявлены популяции видов злаков, устойчивые к меди, цинку, свинцу и кадмию.

Устойчивость вырабатывается именно к тому металлу, который присутствует в среде в избытке, то есть она специфична. Могут формироваться популяции, устойчивые одновременно к двум или нескольким металлам – множественная устойчивость. Для металлоустойчивых популяций характерны карликовые формы, пониженная биологическая продуктивность, ослабление прорастания семян и роста проростков при нормальном содержании металлов в среде. Свойство металлоустойчивости наследуется, передаваясь в семенном потомстве.

Способность вида формировать металлоустойчивые популяции определяется его генетической изменчивостью, то есть наличием некоторого количества устойчивых к металлам индивидуумов в исходной популяции. В условиях загрязнения среды металлами действует отбор по признаку металлоустойчивости: неустойчивые индивидуумы быстро выпадают, устойчивые отбираются.

Таблица 8.33

Металлоустойчивые популяции растений, сформированные при атмосферном загрязнении среды [25]

Вид	Металл	Источник загрязнения
<i>Marchantia polymorpha</i>	Pb	Автомобильный транспорт
<i>Senecio vulgaris</i>	Pb	То же
<i>Plantago lanceolata</i>	Pb	То же
<i>Festuca rubra</i>	Pb	То же
<i>Agrostis stolonifera</i>	Cu	Металлургические предприятия
<i>A. tenuis</i>	Zn, Cd	То же
<i>Festuca ovina</i>	Zn, Cd, Pb	То же
<i>Holcus lanatus</i>	Cd	То же
<i>Deschampsia caespitosa</i>	Cu, Ni, Al, Zn, Pb, Co	То же

Формирование видом металлоустойчивых популяций имеет большое экологическое значение, так как позволяет ему выжить при загрязнении. Исследования в этой области находят практическое применение – устойчивые популяции используют для рекультивации горнорудных отвалов и других грунтов, обогащенных металлами.

Следует отметить, что устойчивость растений к металлам не связана с ограничением их поступления. Более того, металлоустойчивые виды и популяции чаще поглощают даже больше металлов, чем чувствительные или обычные. Механизмы устойчивости растений к металлам в условиях природного обогащения и при загрязнении среды имеют много общего. Они действуют как в корнях, так и в надземной части растений. Возможно также, что при атмосферном загрязнении приобретают значение механизмы, связанные с листьями, которые обеспечивают барьерные функции кутикулы и эпидермиса, иммобилизацию металлов в неактивных формах или выведение их из листа.

Металлоустойчивость растений обеспечивается различными механизмами в зависимости от природы металла, биологических особенностей вида и факторов окружающей среды. Так, в условиях атмосферного загрязнения действуют следующие механизмы:

- обезвреживание металла внутри растения: связывание в нерастворимые комплексы; перевод (складирование) в вакуоли и (или) клеточные стенки;
- выведение металла во внешнюю среду: сбрасывание листьев; вымывание осадками; выделение в воздух;
- адаптация к металлу: перестройки в метаболизме; потребность в металле.

Токсическое действие металлов на растение в природе нередко с трудом поддается объяснению, будучи результатом сложных взаимоотношений металлов, находящихся в избытке в растении, с другими необходимыми минеральными элементами. Данные процессы взаимодействия еще более усложняются факторами окружающей среды, такими как температура и влажность воздуха и почвы, интенсивность освещения и др., которые могут видоизменять, ослаблять или усиливать реакцию растения на токсическое действие металлов.

В исследованиях С.В. Гальченко [6] изучены различия в аккумуляционной способности различных видов декоративных растений, используемых для озеленения городов, по отношению к свинцу. Показано, что бегония клубненосная способна накапливать свинец в большей степени, чем амарант «Лисий хвост» и бархатцы «Кармен».

Большинство дикорастущих гипераккумуляторов тяжелых металлов относится к семейству крестоцветных – близких родственников капусты и горчицы. Один из видов горчицы, называемой индийской, или сарептской, является весьма эффективным накопителем свинца, меди и никеля. Свинец способны накапливать также кукуруза и известный сорняк амброзия. Из овощных культур по количеству поглощенных металлов (кадмия, цинка, хрома и никеля) выделяются зеленные культуры (петрушка, салат, укроп), из трав – райграс многоукосный. Эти же культуры отличаются и повышенной чувствительностью к

загрязнению почв, то есть они проявляют признаки угнетения при повышенном содержании металлов в почве.

Необходимо отметить, что имеющиеся в литературе данные по оценке фитоаккумуляционной способности тяжелых металлов весьма противоречивы. При этом авторы приводят различные ряды растений по степени накопления того или иного металла. Этот факт вполне объясним, если учесть то многообразие факторов, которое обуславливает процессы аккумуляции элементов живыми организмами.

Закономерности распределения металлов в растительных организмах

Поглощение химических элементов растениями – процесс, в значительной мере регулируемый организмом в зависимости от характера строения и химического состава клеточных оболочек у разных видов. Пассивная диффузия составляет всего 2-3% от всей массы усвоенных минеральных элементов.

Однако регулирование растением поглощения элементов имеет место только при питании из уравновешенных растворов с низкой концентрацией минеральных веществ. При повышении концентрации процессы регуляции в значительной степени подавляются, в результате чего происходит значительное накопление элементов в растительном организме.

Небольшие количества тяжелых металлов практически не оказывают неблагоприятного воздействия на растения благодаря буферным свойствам почвы, приводящим к инактивации токсикантов. Однако защитные возможности почвы не безграничны. При повышении уровня загрязнения инаktivация становится неполной, и поток вредных ионов начинает атаковать корни. Часть ионов растение способно перевести в менее активное состояние еще до проникновения их в корни: хелатировать с помощью корневых выделений и адсорбировать на внешней поверхности корней. И все же большое количество токсикантов попадает в корень, где частично адсорбируется на стенках. Для участия в метаболизме корней им необходимо преодолеть плазмалемму. Преодоление клеточных мембран требуется и для достижения ионами ксилемы: обойти пояски Каспари они могут только путем перехода из апопласта в симпласт. Апопластический путь проходит по свободному пространству клеточных оболочек и межклетников по принципу диффузии и потока воды с растворенными в ней веществами. Этим путем в растения могут поступать ненужные для нормального метаболизма элементы. Симпластический путь по непрерывному симпласту между клетками по плазмодесмам носит избирательный характер, локализованный на мембранах механизм избирательного поглощения ионов ограничивает проникновение в клетку балластных и избыточных ионов. Если в клетках корня окажется ионов все же больше допустимого уровня, то начинает действовать еще один механизм защиты, переводящий излишек в вакуоли.

Таким образом, в корнях часть ионов задерживается в свободном пространстве или в вакуолях, другая часть используется в процессах метаболизма, третья – с ксилемным соком поднимается в надземные органы. При передвижении по ксилеме металлы могут сорбционно поглощаться ее стенками, а также закомплексовываться присутствующими в клеточном соке органическими соединениями, но большее их количество проходит по ксилеме транзитом в листья, прежде всего в апопласт. Для проникновения в клетки листа тяжелым металлам необходимо вновь преодолеть клеточную мембрану, то есть по аналогии с корнями здесь действует механизм избирательного поглощения.

Наличие двух путей перемещения элементов в растении – апопластического и симпластического – определяет разные уровни содержания тяжелых металлов в органах растительного организма: корнях, стеблях, листьях, репродуктивных органах (табл. 8.34-8.39; рис. 8.5, 8.6). В вегетативные части растений ионы металлов поступают преимущественно апопластическим путем, а в репродуктивные – симпластическим. Биологический фильтр симпласта защищает растения от неконтролируемого накопления металлов.

Таблица 8.34

Содержание тяжелых металлов в кокосовой пальме (*Cocos nucifera*) [29]

Металл	Листья		Мякоть плода		Молоко
	мг/кг сухого вещества	КБП	мг/кг сухого вещества	КБП	мг/кг сырого продукта
Mn	103,2±1,2	0,12	74,1±1,1	0,09	0,07±0,005
Mo	0,94±0,04	0,47	0,62±0,03	0,31	0,05±0,004
Cu	21,9±0,2	1,10	14,3±0,5	0,72	0,54±0,012
Zn	88,1±1,2	1,47	100,2±1,0	1,67	2,48±0,020
Co	0,97±0,06	0,12	0,28±0,03	0,04	0,03±0,002
Cd	0,74±0,012	1,48	0,25±0,004	0,50	0,006±0,001
Pb	1,80±0,04	0,18	0,49±0,05	0,05	0,08±0,007

Примечание: КБП равен отношению концентрации металла в растении к мировому кларку в почве

Таблица 8.35

Содержание тяжелых металлов в манго (*Mangifera indica*), мг/кг сухого вещества [29]

Металл	Листья		Мякоть плода	
	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП
Mn	143,7±1,2	0,17	86,5±1,3	0,10
Mo	1,32±0,04	0,66	0,52±0,03	0,26
Cu	19,5±0,2	0,98	23,9±0,4	1,20
Zn	32,3±0,4	0,54	51,5±1,0	0,86
Co	0,86±0,04	0,11	0,19±0,02	0,02
Cd	0,38±0,012	0,76	0,12±0,005	0,24
Pb	2,9±0,03	0,29	0,36±0,04	0,04

Примечание: КБП равен отношению концентрации металла в растении к мировому кларку в почве

Таблица 8.36

Содержание тяжелых металлов в банане (*Musa paradisiaca*), мг/кг сухого вещества [29]

Металл	Листья		Плод			
			Мякоть		Створки	
	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП
Mn	139,4±0,8	0,16	81,0±1,3	0,10	105,7±1,0	0,12
Mo	0,60±0,05	0,30	0,56±0,07	0,28	0,40±0,05	0,20
Cu	25,5±0,6	1,28	24,9±0,4	1,25	11,8±0,3	0,59
Zn	57,6±0,3	0,96	40,2±0,4	0,67	26,9±0,5	0,45
Co	0,79±0,06	0,10	0,41±0,05	0,05	0,27±0,04	0,03
Cd	0,85±0,014	1,70	0,04±0,006	0,08	0,36±0,010	0,72
Pb	1,80±0,05	0,18	0,53±0,08	0,05	1,15±0,12	0,12

Примечание: КБП равен отношению концентрации металла в растении к мировому кларку в почве.

Таблица 8.37

**Содержание тяжелых металлов и мышьяка в стеблях и корнях
тростника обыкновенного и водяного гиацинта
(река Шерепок, Вьетнам), мг/кг сухого вещества [41]**

Элемент	Содержание, мг/кг сухой массы			
	Тростник обыкновенный (<i>Phragmites australis</i>)		Водяной гиацинт (<i>Eichhornia crassipes</i>)	
	Стебли	Корни	Стебли	Корни
Fe	179,8 ± 54,6	339,1 ± 98,7	283,7 ± 72,7	321,1 ± 69,6
Cu	8,03 ± 4,64	20,95 ± 17,80	14,02 ± 10,24	30,15 ± 16,86
Zn	28,32 ± 14,34	57,43 ± 42,44	40,71 ± 32,06	65,28 ± 37,56
As	5,52 ± 1,75	9,23 ± 2,97	5,22 ± 1,79	9,48 ± 3,57
Cd	0,144 ± 0,095	0,422 ± 0,215	0,143 ± 0,146	0,494 ± 0,372
Pb	8,38 ± 4,63	19,81 ± 13,72	8,61 ± 3,76	16,49 ± 10,42

Таблица 8.38

**Ряды относительного распределения Zn и Cd
в структурных компонентах древесных растений Южной Мецеры
и коэффициенты транслокации (TF) данных металлов
из корней в надземные органы [13]**

Вид	ТМ	TF	Ряды относительного распределения
<i>Pinus sylvestris</i>	Zn	1,146	Т.К.-К. > Хвоя > Т.К. > Т.В. > К. > Т.К.-Др. > Др.
	Cd	0,431	Т.К.-К. > Т.К. > Т.В. > К. > Хвоя > Др. > Т.К.-Др.
<i>Picea abies</i>	Zn	0,361	К. > Т.К.-К. = Т.К. > Т.В. > Хвоя > Т.К.-Др. > Др.
	Cd	0,182	Т.К. > Т.К.-К. > К. > Т.В. > Др. > Т.К.-Др. > Хвоя
<i>Betula pendula</i>	Zn	2,338	Листья > К. > Т.К.-К. > Т.В. > Т.К. > Т.К.-Др. > Др.
	Cd	0,576	Т.К. > Т.К.-К. > Листья > Т.В. > Т.К.-Др. > К. > Др.
<i>Populus tremula</i>	Zn	1,727	К. > Листья > Т.В. > Т.К.-К. > Т.К. > Т.К.-Др. > Др.
	Cd	1,173	К. > Листья > Т.В. = Т.К.-К. > Т.К. > Т.К.-Др. > Др.
<i>Quercus robur</i>	Zn	0,341	Т.К. > Т.К.-К. > Листья > Т.В. > К. > Т.К.-Др. > Др.
	Cd	0,486	Т.К. > Т.К.-К. > К. > Т.В. > Листья > Т.К.-Др. > Др.
<i>Alnus glutinosa</i>	Zn	1,575	К. > Т.В. > Листья > Корни > Др.
	Cd	0,312	Корни > К. > Т.В. > Др. > Листья

Примечание: Сокращения: Т.К. – тонкие корни (< 3 мм в диаметре); Т.К.-Др. – древесина толстых корней; Т.К.-К. – кора толстых корней; Т.В. – тонкие ветви; К. – кора ствола; Др. – древесина ствола.

Таблица 8.39

Распределение свинца в органах растений, мг/кг сухого вещества [33]

Вид растения	Орган	Pb	Вид растения	Орган	Pb
Ячмень (зерновка)	Оболочка	1,35	Салат	Черешок	19,7
	Эндосперм	0,50		Лист	28,4
	Зародыш	8,90		Корень	37,4
Пшеница (зерновка)	Оболочка	0,74	Щавель	Черешок	37,5
	Эндосперм	1,22		Лист	28,0
	Зародыш	7,69	Эстрагон	Черешок Лист	18,4 7,0
Овес (зерновка)	Оболочка	3,85			
	Эндосперм	8,33			
	Зародыш	63,33			

Гречиха (плод)	Оболочка	0,94	Лук	Луковица	13,8
	Эндосперм	1,28		Лист	5,0
	Зародыш	5,56			
Подсолнечник (семя)	Оболочка	0,06	Укроп	Стебель	41,7
	Эндосперм	0,06		Лист	24,8
	Зародыш	0,09			
Кинза	Черешок	3,5	Чеснок	Луковица	10,0
	Лист	1,7		Лист	30,0
Петрушка	Черешок	2,5	Хрен	Лист	0,25
	Лист	1,0		Черешок	0,75
	Корень	0,5		Корнеплод	0,25
Сельдерей	Лист	2,0			
	Черешок	4,0			
	Корнеплод	3,5			

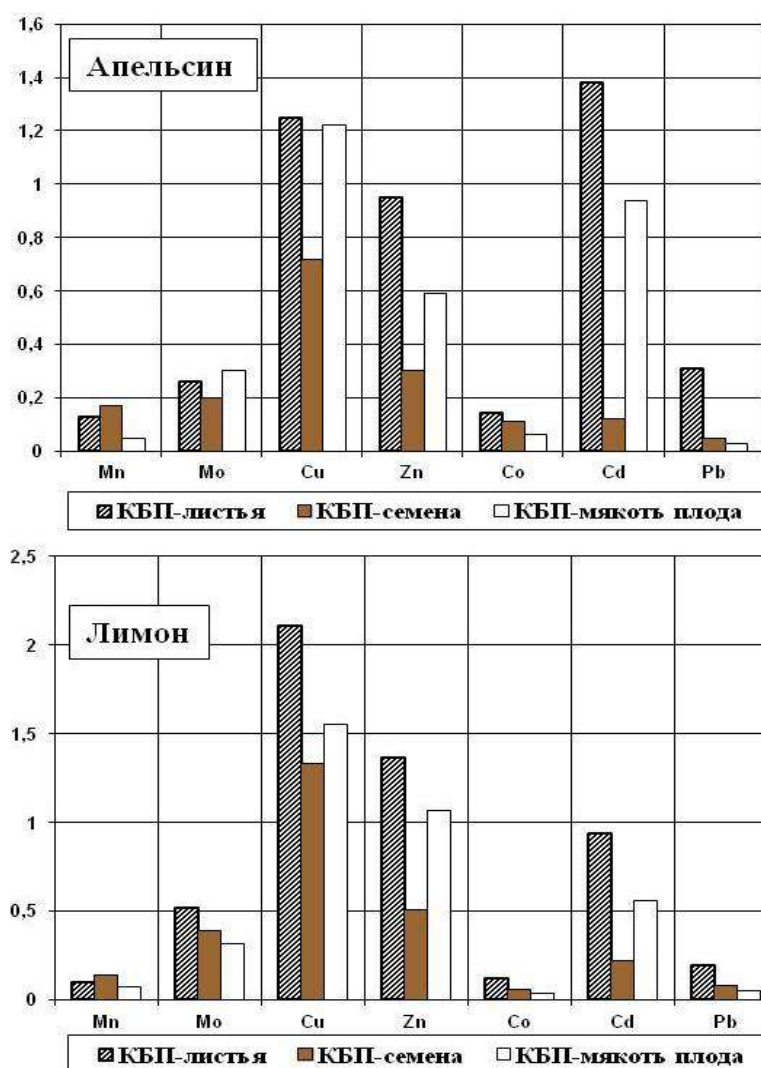


Рисунок 8.5. Коэффициенты биологического поглощения металлов апельсином (*Citrus sinensis*) и лимоном (*Citrus limon*) [29]

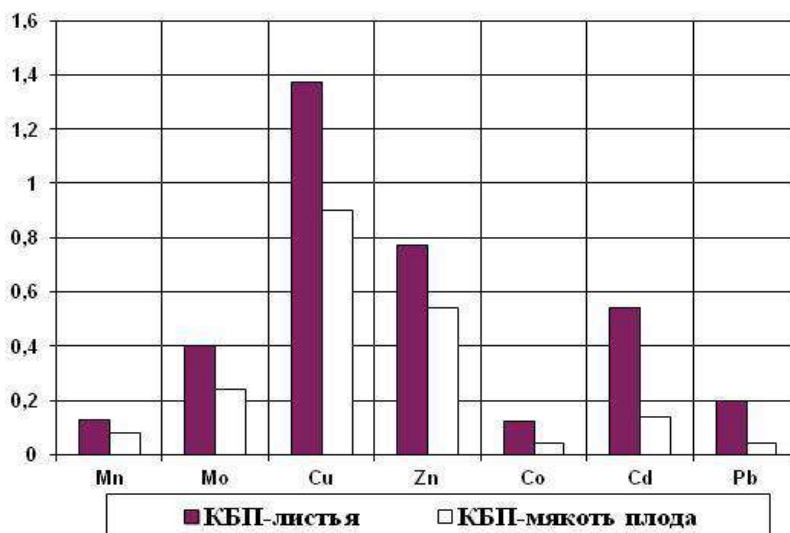


Рисунок 8.6. Коэффициенты биологического поглощения металлов растениями ананаса (*Ananas sativus*) [29]

Основные понятия, используемые в тексте:

Ксилема (древесина) – основная водопроводящая ткань наземных сосудистых растений; один из двух подтипов проводящей ткани растений наряду с флоэмой (лубом).

Плазмалемма – клеточная мембрана (также цитолемма) – эластическая молекулярная структура, состоящая из белков и липидов. Отделяет содержимое любой клетки от внешней среды.

Пояски Каспари – опробковевшие и одревесневшие участки радиальных и трансверсальных стенок эндодермы (иногда и экзодермы) в виде пояса.

Анопласт – внеклеточная структура у высших растений, составленная клеточными стенками и межклетниками. По анопласту за счёт капиллярных сил, возникающих между элементами клеточной стенки, осуществляется транспорт почвенной и осадочной влаги и всех растворённых в ней веществ (например, минеральных солей). Анопластический транспорт блокируется в гидрофобных частях клеточных стенок: поясах Каспари, воздухоносных полостях и кутикуле. В отличие от симпластического транспорта при анопластическом транспорте энергия растения напрямую не расходуется.

Симпласт – многоядерная структура, образованная при слиянии однотипных клеток. Строение ткани, характеризующееся отсутствием границ между клетками и расположением ядер в сплошной массе цитоплазмы. Симпласт является одним из путей, обеспечивающих транспорт веществ в растении.

Плазмодесмы – цитоплазматические мостики, соединяющие соседние клетки растений. Плазмодесмы проходят через каналцы поровых полей первичной клеточной стенки.

Помимо отмеченных выше механизмов защиты от избытка ТМ, у растений имеет место усиленное формирование корневой системы в условиях загрязнения за счёт сокращения биомассы надземных органов.

Кроме свободных ионов корни растений могут мобилизовывать и потреблять обменные, прочно и даже химически связанные элементы с минеральными и органическими составляющими почвы в результате воздействия выделяемых ими органических кислот, ионов водорода. Освобожденные ионы переводятся, вероятно, в хелатное состояние (прежде всего ионы тяжелых металлов), а металлохелаты уже достаточно легко поглощаются растениями. Например, известно [12], что при недостатке в растениях железа их корни выделяют в почву

так называемые фитосидерофоры, которые переводят в растворимое состояние содержащиеся в почве железосодержащие минералы. При этом фитосидерофоры способствуют также мобилизации в почвах и накоплению в растениях меди, цинка, марганца. Лучше всего изучены фитосидерофоры ячменя и кукурузы – мугеиновая и дезоксимугеиновая кислоты, а также выделяемая овсом авениковая кислота. Роль фитосидерофоров, возможно, играют и некоторые белки, обладающие способностью связывать тяжелые металлы и делать их более доступными для растений. Доступность для растений ТМ, связанных с частицами почвы, повышают и находящиеся на мембранах корневые ферменты редуктазы. Так, установлено, что у гороха, испытывающего недостаток железа и меди, повышается способность восстанавливать ионы этих элементов. Корни некоторых растений (например, фасоли и других двудольных) могут при недостатке железа повышать кислотность почвы, в результате чего его соединения переходят в растворимое состояние. В повышении биологической доступности металлов немалую роль может играть и корневая микрофлора.

Активный транспорт ионов в корень растения регулируется электрохимическим потенциалом, в создании которого решающая роль принадлежит протонному градиенту (разности концентраций ионов водорода по одну и другую стороны клеточной мембраны) и интенсивности использования энергии макроэргических связей. Механизм поглощения при этом следующий (согласно теории «переносчиков»): ионы присоединяются к заряженным энергией участкам на наружной стороне клеточной мембраны, связываются со специфическими соединениями (пермеазами), способными к проникновению через мембраны, в комплекс, который, пройдя через мембрану, диссоциирует с образованием иона металла и свободного переносчика. Ион вступает во взаимодействие с компонентами мезоплазмы, а переносчик возвращается на мембрану [18, 27].

Помимо поступления тяжелых металлов в растение через корни из загрязненных почв существует еще один путь – поглощение металлов через листовую поверхность из газопылевых выбросов и аэрозолей. Содержащие металлы частицы, попадая из воздуха на листья и другие органы растений, частично удерживаются на их поверхности, частично удаляются с осадками и ветром. Определенная доля удерживаемых частиц проникает внутрь тканей.

Процессы отложения и удержания аэрозольных частиц на листьях определяются рядом факторов, которые можно разделить на три группы:

1) особенности поверхностей растений, как структурно-морфологические, так и функциональные (опушенность, наличие воскового слоя, шероховатость, смачиваемость, клейкость и др.);

2) факторы окружающей среды (количество атмосферных осадков и их кислотность, скорость ветра, относительная влажность воздуха и др.);

3) свойства загрязняющих частиц и соединений металлов, как физические, так и химические (их размеры, форма, химическая природа, растворимость и др.).

Список литературы к главе 8

1. Алексеенко, В.А. Экологическая геохимия [Текст] : учебник / В.А. Алексеенко. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
2. Аржанова, В.С. Миграция микроэлементов в бурых горно-лесных почвах / В.С. Аржанова, П.В. Елпатьевский // Почвоведение, 1979. – № 11. С. 51-60.
3. Афанасьев, Ю.А. Мониторинг и методы контроля окружающей среды / Ю.А. Афанасьев, С.А. Фомин. – М.: Изд-во МНЭПУ, 1998. – С. 137.
4. Батовская, Е.К. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв Прикаспийской низменности тяжелыми металлами / Е.К. Батовская. - Автореф. канд. дис. - М., 2002. – 21 с.

5. Водяницкий, Ю.Н. Об опасных тяжелых металлах/металлоидах в почвах / Ю.Н. Водяницкий // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева, 2011. – Вып. 68. С. 56-82.
6. Гальченко, С.В. Оценка влияния техногенных выбросов на экологическое состояние урбанизированных систем (на примере г. Рязани) / С.В. Гальченко. - Автореф. канд. дис. – М., 2002. – 30 с.
7. Гогмачадзе, Г.Д. Агроэкологический мониторинг почв и земельных ресурсов Российской Федерации / Г.Д. Гогмачадзе. – М.: Изд-во Московского университета, 2010. – 592 с.
8. Горбатов, В.С. Трансформация соединений цинка, свинца и кадмия в почвах / В.С. Горбатов. – В сб.: Агрохимические исследования в Сибири. Научные основы использования и охраны почв земельных ресурсов Сибири. – Красноярск, 1984. – С. 120-125.
9. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году». – М.: Минприроды России. НИА-Природа, 2017. – 760 с.
10. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». – М.: Минприроды России. НПП «Кадастр», 2019. – 844 с.
11. Добровольский, В.В. Глобальные циклы миграции тяжелых металлов в биосфере / В.В. Добровольский. – В сб.: Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. – М., 1988. – С. 4-13.
12. Душенков, В. Фиторемедиация: зеленая революция в экологии / В. Душенков, И. Раскин // Химия и жизнь 21 век, 1999. – № 11-12. С. 48-49.
13. Железнова, О.С. Цинк и кадмий в фитомассе древесных растений лесных экосистем: закономерности транслокации, аккумуляции и барьерных механизмов / О.С. Железнова, Н.А. Черных, С.А. Тобратов // Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности, 2017. – Т. 25. № 2. С. 253-270.
14. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 1–6. / В.В. Иванов. - М.: Недра–Экология, 1994–1997.
15. Ильин, В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В.Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
16. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
17. Ковда, В.А. Микроэлементы в почвах Советского Союза / В.А. Ковда, И.В. Якушевская, А.Н. Тюрюканова. - М.: Наука, 1959. – 165 с.
18. Лархер, В. Экология растений / В. Лархер. – М.: Наука, 1978. – 384 с.
19. Линник, П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986.
20. Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. – М.: Химия, 1996. – 316 с.
21. Мотузова, Г.В. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия [Текст]: учебник / Г.В. Мотузова, Е.А. Карпова. – М.: Изд-во Московского университета, 2013. – 304 с.
22. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 10 марта 2020 года), утв. Приказом Минсельхоза РФ от 13 декабря 2016 года № 552 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/420389120>, свободный. – Яз. рус.
23. Орлов, Д.С. Биогеохимия / Д.С. Орлов, О.С. Безуглова. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Феникс», 2000. – 320 с.
24. Панин, М.С. Аккумуляция тяжелых металлов растениями Семипалатинского Прииртышья / М.С. Панин. – Семипалатинск: ГУ «Семей», 1999. – 308 с.
25. Растения в экстремальных условиях минерального питания / Под ред. М.Я. Школьника, Н.В. Алексеевой-Поповой. – Л.: Наука, 1983. – 176 с.

26. Роева, Н.Н. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах / Н.Н. Роева, Ф.Я. Ровинский, Э.Я. Кононов // Журнал аналитической химии, 1996. – Т. 51. № 4. С. 384-397.
27. Рубин, Б.А. Физиология растений / Б.А. Рубин. – М.: Наука, 1976. – 575 с.
28. Сает, Ю.Е., Раевич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Сает, Б.А. Раевич, Е.П. Янин и др. – М., 1990. – 335 с.
29. Сика ауа Эдмон Тяжелые металлы в почвах и растительном покрове Республики Кот-д'Ивуар / Сика ауа Эдмон, Н.А. Черных. – М., 2003. – 120 с.
30. Соколов, О.А. Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды / О.А. Соколов, В.А. Черников, С.В. Лукин. – 2-е изд., доп. – Белгород: КОНСТАНТА, 2008. – 188 с.
31. Справочник по элементарной химии / под ред. А.Т. Пилипенко. – 2-е изд., перераб. и доп. – К.: Наукова думка, 1977 – 544 с.
32. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Н.Г. Зырина и Л.К. Садовниковой. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 208 с.
33. Черников, В.А. Экология пищевых продуктов / В.А. Черников, О.А. Соколов, С.В. Лукин. – Белгород: КОНСТАНТА, 2013. – 606 с.
34. Черных, Н.А. Влияние различного содержания цинка, свинца и кадмия в почве на состав и качество растительной продукции / Н.А. Черных. – Автореф. канд. дис. – М., 1988. – 27 с.
35. Черных, Н.А. Закономерности поведения тяжелых металлов в системе почва-растение при различной антропогенной нагрузке / Н.А. Черных. – Докт. дис. – М., 1995. – 386 с.
36. Черных, Н.А. Формы и трансформация соединений свинца и кадмия в разных типах почв / Н.А. Черных, Прасанна Джагат // Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности, 2000. – № 4. С. 82-89.
37. Черных, Н.А. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах / Н.А. Черных, М.М. Овчаренко. – М.: Изд-во «Агроконсалт», 2002. – 200 с.
38. Черных, Н.А. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере [Текст] : монография / Н.А. Черных, С.Н. Сидоренко – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с.
39. Ширкин, Л.А. Миграция и трансформация тяжелых металлов из гальваношламов в почвах / Л.А. Ширкин. – Автореф. канд. дис. – Владимир, 2002. – 24 с.
40. Якупов, И.Ж. Тяжелые металлы в почвах Приуралья / И.Ж. Якупов. – Автореф. канд. дис. – Уфа, 2013. – 19 с.
41. Chernykh, N.A. The regularities of heavy metals and arsenic accumulation in the vegetation of riverside depending on the level of technogenic load / N.A. Chernykh, Ngo The Cuong, Chan Hoan Kuok, Yu.I. Baeva, V.A. Grachev // Journal of Pharmaceutical Sciences and Research (India). ISSN09751459. – 2018. Vol. 10(4). P. 800-804.
42. Davies, B.E. Applied Soil Trace Elements / B.E. Davies. – John Wiley and Sons. New York, 1980. – P. 482.
43. Furr, A.K. Multielement absorption by crops grown on soil amended with municipal sludges ashes / A.K. Furr, T.F. Parkinson, C.A. Bache et. al. // J. Agric. Food Chem., 1980. – V. 660. № 28.
44. Kitagishi, K. Heavy Metal Pollution in Soils of Japan / K. Kitagishi, I. Yamane (Eds.). –Tokyo: Japan Science Society Press, 1981. – P. 302.
45. Lindsay, W.L. Chemical Equilibria in Soils / W.L. Lindsay. – Wiley-Interscience. New York, 1979. – P. 449.
46. Nazneen, S. Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Surface Sediments of Chilika Lagoon, East Coast of India / S. Nazneen, P. Patel // Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology, 2016. – № 10. P. 63-71.
47. Nguyen, Thi Thuong Assessment of trace metal contamination and exchange between water and sediment systems in the To Lich River in inner Hanoi, Vietnam Environ / Thi Thuong Nguyen, M. Yoneda, Y. Shimada, Y. Matsui // Earth Sci., 2015. – V. 73. I. 7. P. 3925-3936.

48. Paramasivam, K. Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India / K. Paramasivam, V. Ramasamy, & G. Suresh. - *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015. – V.137. P. 397-407.
49. Parween, M. Waste water management and water quality of river Yamuna in the megacity of Delhi / M. Parween, A.L. Ramanathan, & N.J. Raju // *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017. – doi: 10.1007/s13762-017-1280-8.
50. Priyanka Patel, N. Heavy metal contamination in river water and sediments of the Swarnamukhi River Basin, India: risk assessment and environmental implications / N. Priyanka Patel, N. B.C. Janardhana Raju et. al. - 2017. – doi: 10.1007/s10653-017-0006-7.
51. Xiaoling, Ma Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques / Ma Xiaoling, Zuo Hang // *Chemosphere*, 2016. – V. 144. P. 264-272.



<https://pixabay.com/ru/>

Глава 9. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде

Нефть – одно из важнейших полезных ископаемых, жидкость, обладающая горючими свойствами. Подавляющая часть месторождений нефти приурочена к осадочным породам. По химическому составу и происхождению нефть близка к природным газам; обнаруживается вместе с газообразными углеводородами на глубинах от десятков метров до 5-6 км. Однако на глубинах свыше 4,5-5 км преобладают газовые и газоконденсатные залежи с незначительным количеством лёгких фракций. Максимальное же число залежей нефти располагается на глубине 1-3 км.

Нефтепродукты – это товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, использующиеся в различных видах хозяйственной деятельности: авиационные и автомобильные бензины, реактивные, тракторные и осветительные керосины, дизельное топливо, мазуты, растворители, смазочные масла, гудроны, нефтяные битумы и другие нефтепродукты (парафин, нефтяной кокс, присадки, нефтяные кислоты и др.).

В соответствии с ГОСТ 26098-84 «Нефтепродукты. Термины и определения» (с Изменением № 1, январь 2001 г.) **нефтепродукт** – готовый продукт, полученный при переработке нефти, газоконденсатного, углеводородного и химического сырья [6].

Негативное воздействие на окружающую среду может происходить в ходе добычи, транспортировки, переработки и использования нефти и нефтепродуктов (загрязнение почв и деградация земель, загрязнение водных объектов, нарушение ландшафтов, потеря местообитания биологических видов и др.). В условиях крайне напряженной экологической ситуации, складывающейся во многих регионах мира, загрязнение почвенного покрова нефтью и нефтепродуктами представляет собой серьезную проблему, требующую серьезного комплексного изучения и выработки алгоритма ее решения с учетом региональных природно-климатических и социально-экономических особенностей. Естественное самоочищение

компонентов биосферы от нефтяного загрязнения является длительным процессом, который может продолжаться несколько десятилетий.

9.1. Состав и свойства сырой нефти

Нефть представляет собой природную маслянистую горючую жидкость со специфическим запахом, состоящую в основном из сложной смеси углеводородов различной молекулярной массы и ряда других химических соединений. Физические свойства нефти, так же как и её химические характеристики, изменяются в достаточно широком диапазоне, в зависимости от её состава. При этом консистенция нефти изменяется в широких пределах – от легкой, насыщенной газами, до тяжелой и густой, с высоким содержанием смол. Удельный вес нефти, как правило, варьирует от 0,80 до 0,95 г/см³. Нефть различается по цвету (от светлого, почти прозрачного, до темно-коричневого, почти черного). Наиболее распространена нефть бурого-коричневого и черного цветов, изредка встречается нефть желто-зеленого и зеленого цвета, а также бесцветная. Цвет и запах нефти в значительной степени обусловлены присутствием азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов, которые концентрируются в смазочном масле и нефтяном остатке. Большинство углеводородов нефти, за исключением ароматических соединений, в чистом виде лишено запаха и цвета.

Сырая нефть представляет собой сложную смесь углеводородов: алифатических (**метановых углеводородов** или парафинов), циклических насыщенных (**нафтеновых**), циклических ненасыщенных (**ароматических**) и смешанных, гибридных (**метано-нафтеновых и нафтенново-ароматических**), содержащую также небольшие количества соединений серы, азота, кислорода и других элементов. В составе нефти обнаружено свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих в среднем 82-87% углерода, 11-14,5% водорода, 0,01-6 (до 8)% серы, 0,001-1,8% азота, 0,005-0,35 (до 1,2)% кислорода и незначительную примесь минеральных соединений. В жидких углеводородах растворены смолисто-асфальтеновые высокомолекулярные соединения, содержащие до 88% углерода. Всего в нефти обнаружено более 50 элементов. Так, наряду с вышеперечисленными элементами, в нефти присутствуют V ($10^{-5} - 10^{-2} \%$), Ni ($10^{-4} - 10^{-3} \%$), Cl (от следов до $2 \cdot 10^{-2} \%$) и др. Следует отметить, что содержание указанных соединений и примесей в сырье разных месторождений колеблется в широких пределах, поэтому «средний химический состав нефти» – понятие достаточно условное.

Углеводороды, входящие в состав нефти:

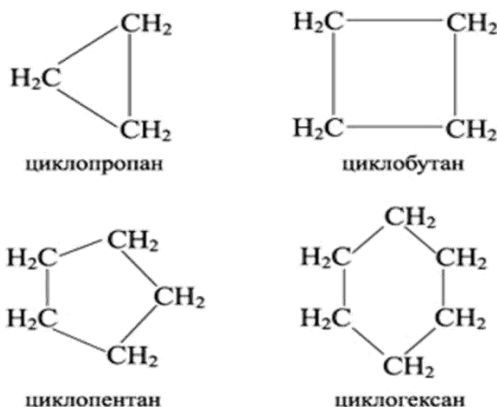
■ **Метановые углеводороды. Алканы** (насыщенные алифатические углеводороды, парафины) – ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} . Алканы являются насыщенными углеводородами и содержат максимально возможное число атомов водорода. Примеры: метан (CH_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), пентан (C_5H_{12}) и др.

При нормальных условиях $CH_4 - C_4H_{10}$ – газы, $C_5H_{12} - C_{15}H_{32}$ – жидкости, $C_{16}H_{34}$ – твердые вещества. Газообразные углеводороды и твердые высокомолекулярные углеводороды (парафины) находятся в растворенном состоянии.

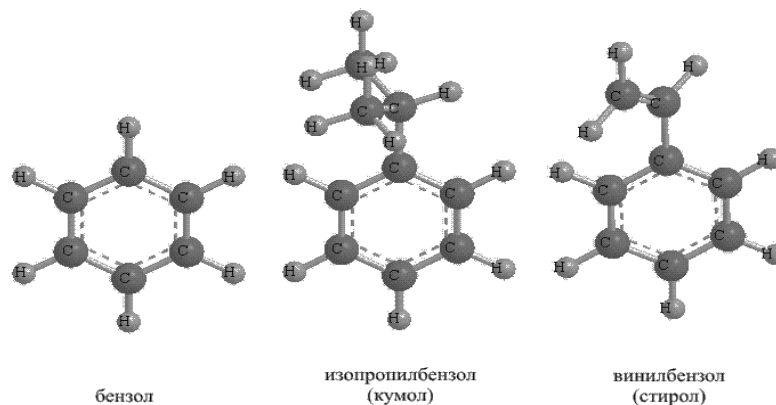
Нефть с преобладанием метановых углеводородов относится к метановому типу. Выделяют высокопарафинистые (> 6% парафина), парафинистые (1,5-6% парафина) и малопарафинистые (< 1,5% парафина) разновидности нефти.

■ **Нафтеновые углеводороды. Циклоалканы** – алициклические насыщенные углеводороды, по химическим свойствам близки к предельным углеводородам. Основные представители – циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и их производные.

Нафтеновые углеводороды присутствуют во всех типах нефти, но преобладают крайне редко.

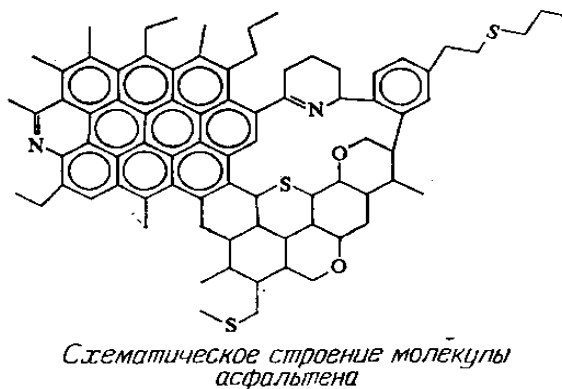


▪ **Ароматические углеводороды** – циклические органические соединения, которые имеют в своём составе ароматическую систему. Основными отличительными свойствами являются повышенная устойчивость ароматической системы и, несмотря на ненасыщенность, склонность к реакциям замещения, а не присоединения.

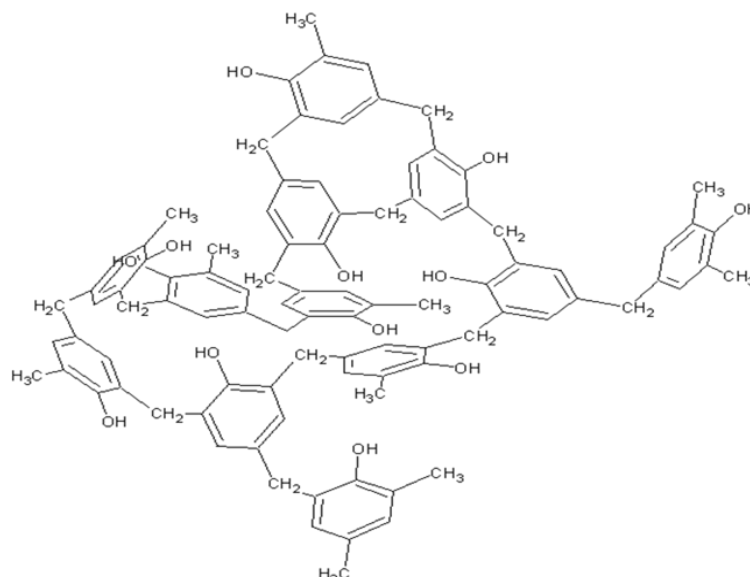


Различают бензоидные (арены и структурные производные аренов; содержат бензольные ядра) и небензоидные (все остальные) ароматические соединения. Среди небензоидных ароматических соединений хорошо известны азулен ($C_{10}H_8$), аннулены (общая формула $(CH)_{2m}$), гетарены (пиридин – C_5H_5N , пиррол – C_4H_4NH , фуран – C_4H_4O , тиофен – C_4H_4S). Известны и неорганические ароматические соединения, например боразол ($B_3H_6N_3$) – «неорганический бензол».

▪ **Асфальтены** – наиболее высокомолекулярные компоненты нефти. Твёрдые хрупкие вещества чёрного или бурого цвета; размягчаются в инертной атмосфере при 200-300 °С с переходом в пластичное состояние; плотность около 1,1 г/см³.



▪ **Смолы нефтяные** – высокомолекулярные гетероатомные компоненты (1—20% по массе) нефти, растворимые в низкокипящих насыщенных углеводородах.



Смолы – вязкие вещества, а асфальтены – твердые. И те и другие вещества растворены в жидких углеводородах. Высокое содержание смол и асфальтенов ведет к увеличению удельного веса и вязкости нефти.

Нефть разных месторождений содержит одни и те же химические компоненты, но может различаться их соотношением. Например, в бакинской нефти преобладают алканы и нафтены, а в нефти Краснодарского края содержится заметное количество ароматических углеводородов.

По содержанию серы нефти делятся на три группы:

- малосернистые ($< 0,5\% S$);
- сернистые ($0,5-2\% S$);
- высокосернистые ($> 2\% S$).

9.2. Источники поступления нефти и нефтепродуктов в природные среды

Российская Федерация обладает значительными запасами нефти – 29,8 млрд т. По данным Роснедр, за период 2013-2018 гг. прирост ресурсов углеводородного сырья в РФ составил в среднем 6,1 млрд т условного топлива в год (1 т условного топлива равна 1 000 м³ газа или 1 т нефти). В 2018 г. на государственный учет впервые были поставлены запасы 55 месторождений углеводородного сырья. Наибольшее количество месторождений было открыто в Приволжском федеральном округе (39 мелких и очень мелких месторождений).

Наиболее крупные месторождения, открытые в 2018 г.:

- нефтяные месторождения Нептун и Тритон в акватории Охотского моря;
- нефтяное месторождение Иртышское в Тюменской области;
- уникальное Северо-Обское газоконденсатное месторождение в акватории Карского моря [2].

К основным потенциальным источникам загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами можно отнести нефтепромыслы, нефтепроводы, нефтеперерабатывающие предприятия, нефтехранилища, наземный и водный транспорт, перевозящий нефтепродукты (табл. 9.1).

Загрязнение экосистем в процессе недропользования происходит главным образом в результате аварий в ходе добычи и транспортировки нефти. В районах нефтепромыслов основные загрязняющие вещества – это сырая нефть и высокоминерализованные нефтяные и сточные воды, продукты сжигания попутных газов. Нефтеперерабатывающие предприятия и нефтехранилища загрязняют природную среду главным образом через выбросы в атмосферу и сбросы сточных вод. Их можно отнести к локальным источникам загрязнения.

Таблица 9.1

Главные потенциальные источники загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами (цит. по [7])

Предприятия и сооружения	Источник загрязнения	Основные причины загрязнения	Загрязняющие вещества
Нефтепромыслы	Скважины	Стравливание во время ремонта, нарушение герметичности арматуры, аварийные выбросы	Сырая нефть, товарная нефть (обессоленная нефть), минерализованные воды
	Трубопроводы	Коррозия и механические повреждения труб	NaCl, CaSO ₄ и др.
	Сборные пункты, нефтехранилища	Испарения углеводородов в атмосферу, утечки в результате нарушения герметичности емкостей	Конденсаты
	Пункты первичной подготовки	То же, что на сборных пунктах и трубопроводах; сброс сточных вод	Конденсаты, сажа; углеводороды, обладающие канцерогенными свойствами
	Факелы	Неполное сгорание нефтепродуктов, конденсация стравленных в воздухе углеводородов	Конденсаты, сажа; углеводороды, обладающие канцерогенными свойствами; сернистые соединения
Нефтепроводы	Нефтепроводы	Механические повреждения труб, коррозия	Товарная нефть, жидкие нефтепродукты
Нефтеперерабатывающие предприятия, нефтехранилища	Очистные сооружения, канализация	Аварии, разгерметизация соединений трубопроводов, испарение нефтепродуктов в атмосферу	Сточные воды с нефтью и нефтепродуктами
	Резервуары для хранения нефтепродуктов	Выбросы в атмосферу при избыточном давлении паров, нарушение герметичности резервуаров	Легкие углеводороды, мазуты, дизельные и другие топлива
	Технологические установки	Выбросы через предохранительные клапаны	Углеводороды, сероводород
	Факельные системы	Неполное сгорание углеводородов, сероводорода, отсутствие пламени на факеле	Углеводороды, сероводород, оксиды серы, углерода, фенолы, бензол, бенз(а)пирен

Нефтепроводы, по которым перекачивают сырую и товарную нефть, а также различные жидкие нефтепродукты, представляют собой наименее управляемый источник загрязнения. По данным Минэнерго России, на предприятиях топливно-энергетического комплекса основная доля (более 90%) аварий, связанных с разливами нефти от порывов нефтепроводов, происходит из-за коррозии металла труб. В 2018 г. на территории РФ территориальными органами Росприроднадзора было зафиксировано 3 053 факта разлива нефти и ее производных, что на 376 ед. меньше, чем в 2017 г. (3 429 ед.). Наибольшее количество фактов разлива нефтепродуктов, как и в предыдущие годы, было выявлено в Уральском федеральном округе (81,5 % от общего количества нефтеразливов в Российской Федерации); наибольшая площадь загрязнения отмечена на территории Южного федерального округа (63,4 %); наибольший объем вылившихся нефтепродуктов – в Южном (44,2 %) и Центральном (38,3 %) федеральных округах (табл. 9.2).

В процессе изыскания трасс, строительства и эксплуатации трубопроводов происходит воздействие на все компоненты биосферы, а именно на почвенный покров, подземные и поверхностные воды, приземный слой атмосферы, растительность, животный мир. При этом

в качестве источников воздействий выступают перекачиваемые продукты (нефть, газ, нефтепродукты), продукты сгорания нефти и газа, транспорт и строительно-монтажная техника, тепло транспортируемой по трубопроводам жидкости или газа, трубопроводы.

Таблица 9.2

**Сведения о загрязнениях нефтепродуктами
по Федеральным округам Российской Федерации в 2017- 2018 гг.
(по данным Росприроднадзора)[2]**

Федеральные округа	Количество загрязнений нефтепродуктами, шт.		Площадь загрязнения		Объем поступивших в окружающую среду нефтепродуктов, м ³	
	2017 г.	2018 г.	2017 г.	2018 г.	2017 г.	2018 г.
Центральный	36	22	1,03	9,43	13,28	4 296,57
Северо-Западный	28	50	3,21	1,08	606,94	105,95
Южный	79	364	14,96	135,98	8 774,91	4 962,51
Северо-Кавказский	7	8	1,87	0,37	17,65	-
Приволжский	36	30	2,53	9,12	5,61	900,2
Уральский	2 999	2 489	22,49	45,98	32,91	232,13
Сибирский	223	66	6 135,02	1,80	274,31	6,05
Дальневосточный	21	24	2,46	10,80	553,25	711,4
Всего по РФ	3 429	3 053	6 183,57	214,56	10 278,86	11 214,81

Основными загрязняющими веществами, образующимися в процессе добычи и переработки нефти, являются углеводороды (48%) и оксид углерода (44%). Кроме того, нефть содержит около 30 металлов, среди которых максимальные концентрации (порядка долей %) характерны для ванадия и никеля. В отличие от многих антропогенных воздействий нефтяное загрязнение оказывает комплексное воздействие на окружающую природную среду и вызывает ее быструю отрицательную реакцию. Хронические разливы нефти, нефтепродуктов соленых пластовых вод, выносимых эксплуатационными скважинами вместе с нефтью и газом, приводят к продуктивности земель и деградации ландшафтов.

Воздействия могут быть прямыми, длительными и кратковременными (импульсными), могут проявляться в виде механического разрушения или нарушения, загрязнения, теплового влияния и т.д. Последствия этих воздействий обратимы и необратимы (нерегулируемы), носят первичный или вторичный характер.

По характеру последствий факторы воздействий на природную среду можно условно объединить в две группы:

- 1) химические факторы, частично или полностью разрушающие биогеоценозы (разливы нефти);
- 2) физико-механические факторы, частично или полностью разрушающие биогеоценозы (взрывы газа, работы по строительству и эксплуатации нефтепроводов).

Наиболее опасными для состояния окружающей среды являются разливы нефти. Их опасность в значительной степени обусловлена тем, что природная среда еще не выработала механизмов противостояния или восстановления без каких-либо последствий для растительного и животного мира. Разливы нефти уничтожают практически все живое, о чем свидетельствуют высохшие леса, приуроченные к местам скопления нефти. Несмотря на многочисленные научные исследования, воздействия нефти и нефтепродуктов на экосистемы изучены слабо, особенно вопросы отдаленных последствий.

Так как все компоненты природной среды: почва, растительность, животные, вода, приземная атмосфера – образуют единую сложную систему, то в основу оценки воздействия того или иного токсиканта должно быть положено всестороннее изучение данного вещества применительно ко всем звеньям экосистем.

9.3. Экологические последствия нефтяного загрязнения

Токсичность нефти определяется присутствием летучих ароматических углеводородов – толуола, ксилола, бензола, нафталина и др. Они легко разрушаются и удаляются из почвы. Поэтому период острого токсичного действия сравнительно небольшой. Напротив, парафины не оказывают сильного токсического действия на почвенную биоту или планктон и бентос морей и океанов, но благодаря высокой температуре отвердевания существенно влияют на физические свойства почвы, изменяют ее структуру. Высокое содержание серы свидетельствует об опасности сероводородного загрязнения почв и поверхностных вод.

Легкая фракция нефти ($t_{\text{кип.}} < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), куда входят наиболее простые по строению низкомолекулярные метановые (алканы), наftenовые (циклопарафины) и ароматические углеводороды, – наиболее подвижная часть нефти. Большую часть легкой фракции составляют метановые углеводороды с числом углеродных атомов от 5 до 11 (пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан). Нормальные (неразветвленные) алканы составляют в этой фракции 50-70%.

Метановые углеводороды легкой фракции, находясь в почвах, водной и воздушной средах, оказывают наркотическое и токсическое действие на живые организмы. Особенно быстро действуют нормальные алканы с короткой углеродной цепью, содержащиеся в основном в легких фракциях нефти. Эти углеводороды лучше растворимы в воде, легко проникают в клетки организмов через мембраны, дезорганизуют цитоплазматические мембраны организма. Нормальные алканы, содержащие в цепочке менее 9 атомов углерода, большинством микроорганизмов не ассимилируются, хотя могут быть окислены. Их токсичность ослабляется в присутствии нетоксичного углеводорода, который уменьшает общую растворимость алканов.

Легкая фракция, мигрируя по почвенному профилю и водоносным горизонтам, расширяет, иногда значительно, ореол первоначального загрязнения. На поверхности эта фракция в первую очередь подвергается физико-химическим процессам разложения, входящие в ее состав углеводороды наиболее быстро перерабатываются микроорганизмами.

Углеводороды легкой фракции обладают повышенной токсичностью для живых организмов, но их высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению природной среды. Значительная часть легкой фракции нефти разлагается и улетучивается еще на поверхности почвы или смывается водными потоками. Путем испарения из почвы удаляется от 20 до 40% легкой фракции.

Метановые углеводороды во фракции, кипящей выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пристан $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$, фитан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ и др.), практически нерастворимы в воде. Их токсичность выражена гораздо слабее, чем у низкомолекулярных структур.

Содержание *твердых метановых углеводородов (парафина)* в нефти колеблется от очень малых количеств до 15-20% и более. Эта характеристика очень важна при изучении нефтяных разливов на почвах. Твердый парафин не токсичен для живых организмов, но вследствие высоких температур застывания ($+18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше) и растворимости в нефти ($+40\text{ }^{\circ}\text{C}$) в условиях земной поверхности он переходит в твердое состояние, лишая нефть подвижности.

Твердый парафин трудно разрушается, с трудом окисляется на воздухе. Он надолго может «запечатать» все поры почвенного покрова, лишив почву свободного влаго- и газообмена. Это, в свою очередь, приводит к полной деградации биоценоза.

К *циклическим углеводородам* в составе нефти относятся наftenовые (циклоалканы) и ароматические (арены). Общее содержание наftenовых углеводородов в нефти изменяется в среднем от 35 до 60%. Циклические углеводороды с насыщенными связями окисляются очень трудно, что связано с их малой растворимостью и отсутствием функциональных групп. Биodeградация полярных алканов идет легче, окисление происходит главным образом по месту присоединения боковой цепи или месту соединения циклов.

Ароматические углеводороды – наиболее токсичные компоненты нефти. При концентрации 1% в воде они вызывают гибель всех водных растений. С увеличением содержания ароматических соединений в нефти возрастает ее гербицидная активность. Содержание ароматических углеводородов в нефти изменяется в среднем от 5 до 35%.

Бензол и его гомологи оказывают более быстрое токсическое действие на организм, чем полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Последние действуют медленнее, но более длительное время, являясь хроническими токсикантами.

Ароматические углеводороды трудно поддаются разрушению, обычно медленно окисляясь микроорганизмами.

Смолы и асфальтены относятся к высокомолекулярным компонентам нефти, определяя во многом ее физические свойства и химическую активность. Структурный каркас смол и асфальтенов составляют высококонденсированные полициклические ароматические структуры, состоящие из десятков колец, соединенных между собой гетероатомными структурами, содержащими серу, кислород, азот. Смолы – вязкие мазеподобные вещества с относительной молекулярной массой 500-1200, асфальтены – твердые вещества, нерастворимые в низкомолекулярных углеводородах с массой 1200-3000. В них содержится основная часть микроэлементов нефти.

Вредное экологическое действие смол и асфальтенов заключается не столько в химической токсичности, сколько в изменении водно-физических свойств почв. Если нефть просачивается сверху, ее смолисто-асфальтеновые компоненты сорбируются в основном в верхнем, гумусовом горизонте, иногда прочно цементируя его. При этом уменьшается поровое пространство почвы. Смолисто-асфальтеновые компоненты гидрофобны. Обволакивая корни растений, они снижают поступление к ним влаги, в результате чего растения засыхают.

9.4. Изменение состояния водных экосистем

Все категории природных вод: континентальные поверхностные и подземные, воды морей и океанов, в той или иной степени подвержены антропогенному загрязнению нефтью и нефтепродуктами. Ежегодно в Мировой океан и поверхностные воды суши привносится около 15-17 млн т нефти и нефтепродуктов. По мнению ряда специалистов, в настоящее время нефтью и нефтепродуктами загрязнено около 20% поверхности воды Мирового океана.

Так, уровень загрязнения вод Северного Прикаспия (Каспийское море) нефтяными углеводородами в 2018 г. составил в среднем 1,3 ПДК (максимальное значение 2,0 ПДК), что существенно ниже показателей 2017 г. Следует отметить, что воды Северного Каспия последние годы характеризуются как «загрязненные», преимущественно за счет растущего загрязнения нефтяными углеводородами. Даже без учета загрязнения металлами, состояние вод Северного Каспия в последние годы ухудшилось - класс качества вод изменился от «чистых» в 2013 г. до «загрязненных» в 2017 г.

Нефтяные углеводороды являются одним из наиболее существенных загрязнителей вод Таганрогского залива (Азовское море). В 2018 г. их концентрация изменялась в диапазоне от величины менее предела обнаружения до 8,4 ПДК. В Темрюкском заливе максимальная концентрация нефтяных углеводородов составила 0,18 мг/дм³ (3,6 ПДК), (в 2017 г. – 0,23 мг/дм³, или 4,6 ПДК); среднегодовая концентрация составила 0,08 мг/дм³ (1,6 ПДК), что выше, чем в 2017 г. (1,0 ПДК).

Нефтяные углеводороды входят в число приоритетных загрязняющих веществ вод Керченского пролива (Черное море). В 2018 г. их содержание существенно повысилось – средняя концентрация составила 0,15 мг/дм³ (3,0 ПДК), превысив предыдущий уровень в 3,5 раза; максимальная – 0,78 мг/дм³ (15,6 ПДК), превышение в 4,9 раза. Воды района между эстуариями рек Мзымта и Сочи в 2018 г. характеризовались как «чистые». Значения среднегодовых концентраций всех нормируемых загрязняющих веществ были ниже нормативов, установленных для морских вод. Максимальная концентрация нефтяных углеводородов превышала ПДК в 2,6 раза.

На рис. 9.1 представлена динамика средней концентрации нефтяных углеводородов (мг/дм^3) в прибрежных водах Кавказа в 1996-2018 гг.

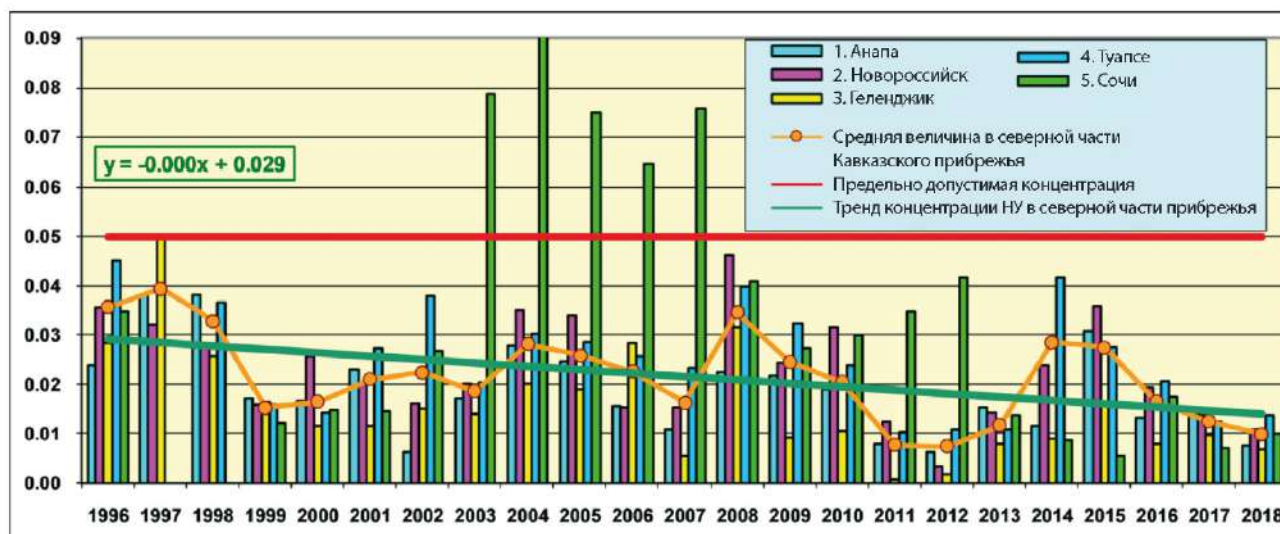


Рисунок 9.1. Содержание углеводородов нефти в водах Кавказского побережья Черного моря [2]

В 2018 г. в водах Кольского залива (Баренцево море) содержание нефтяных углеводородов изменялось от $0,022 \text{ мг/дм}^3$ до $0,146 \text{ мг/дм}^3$ при среднегодовом значении $0,095 \text{ мг/дм}^3$ (1,9 ПДК); максимальное значение соответствовало 2,9 ПДК.

Среднегодовое содержание нефтяных углеводородов в водах Авачинской губы в 2018 г. составило $0,049 \text{ мг/дм}^3$ (1,0 ПДК), максимальное, как и в 2017 г., — $0,200 \text{ мг/дм}^3$ (4 ПДК). Наибольшие концентрации наблюдались преимущественно в районах сброса сточных вод судоремонтных заводов, транспортных предприятий и в местах стоянки судов; распространению загрязнений на всю акваторию губы способствуют приливо-отливные, сгонно-нагонные явления и течения.

В 2010-2018 гг. среднегодовая концентрация нефтяных углеводородов в морских водах залива Петра Великого (Японское море) варьировала в пределах 0,8-4,4 ПДК. Наибольшее среднемноголетнее значение сохранилось в бухте Золотой Рог и в проливе Босфор Восточный. Максимальная концентрация в 2018 г. составила $0,51 \text{ мг/дм}^3$ (10 ПДК) в заливе Находка и $0,41 \text{ мг/дм}^3$ (8 ПДК) в проливе Босфор Восточный в бухте Улисс [2].

Нефтяные пленки препятствуют нормальному газо- и теплообмену между атмосферой и поверхностными водами, следствием чего явилось снижение численности живых организмов в Мировом океане на 20-30% за последние 20 лет. Несмотря на низкую растворимость в воде, небольшого количества нефти достаточно, чтобы резко ухудшить качество воды. Нефтяные компоненты образуют с водой эмульсии, которые трудно разрушить. Чаще всего нефтяные пленки плавают на поверхности воды, обволакивая взвешенные частицы и оседая с ними на дно водоемов. Как правило, в районах добычи поверхностные воды загрязнены минеральными солями и органическими соединениями. Вместе с загрязнением поверхностных вод значительно изменяется и состав почвенно-грунтовых вод, в отдельных случаях на 1-2 порядка. При этом загрязнение может затрагивать пласты подземных вод питьевого назначения [7].

По существующим нормам ПДК нефти в водоемах рыбохозяйственного назначения не должно превышать $0,05 \text{ мг/л}$, а в водоемах санитарно-бытового использования — $0,1-0,3 \text{ мг/л}$. При этом даже в концентрациях, значительно ниже предельно допустимых, нефть обладает выраженным мутагенным и ингибирующим действиями. Значительная группа полициклических углеводородов, находящихся в сырой нефти, являются канцерогенами, губительно воздействующими на гидробионты. Так, концентрация нефти на уровне ПДК ($0,05$

мг/л) вызывает нарушения в соотношении основных липидных компонентов в теле сеголеток русского осетра, что может привести к патологическим процессам [5]. Кроме того, на рыб и других обитателей водоемов нефть оказывает механическое воздействие, препятствующее движению, питанию и дыханию. Потребление нефти с кормом сказывается на снижении численности промысловых видов рыб; происходит накопление нефтепродуктов во внутренних органах и икре рыб, ухудшаются пищевые качества рыбопродуктов. В настоящее время отдельные притоки реки Оби полностью утратили свое рыбохозяйственное значение в связи с тотальным загрязнением их бассейнов.

Общее воздействие нефтепродуктов на состояние гидробионтов принято подразделять на пять категорий:

- 1) непосредственное отравление организмов с летальным исходом;
- 2) серьезные нарушения физиологической активности гидробионтов;
- 3) прямое обволакивание морских животных и птиц нефтепродуктами;
- 4) болезненные изменения в организме гидробионтов, вызванные внедрением углеводородов;

- 5) изменение химических, биологических и биохимических свойств среды обитания.

Опасность отравления нефтью возрастает с увеличением ее концентрации. Токсичность в водной среде проявляется при концентрации более 1 мг/м³. Даже относительно невысокое содержание нефти (200-400 мг/м³) придает воде специфический запах [9].

Массовая гибель морских организмов отмечается, как правило, в прибрежных районах. При загрязнении морской воды вдали от берегов, на больших глубинах, токсичные нефтяные фракции успевают частично испариться, частично разбавиться водой до менее опасных концентраций. Однако и в невысоких концентрациях ароматические углеводороды нефти оказывают губительное воздействие на морские биоценозы: смерть взрослых морских организмов может наступить после нескольких часов уже при концентрации 10⁻⁴-10⁻²%. Смертельные концентрации ароматических углеводородов для икринок и мальков еще ниже – табл. 9.3 (цит. по [8]).

Таблица 9.3

**Чувствительность морских организмов
к ароматическим углеводородам нефти**

Морские организмы	Концентрация, вызывающая отравление, $\times 10^{-4}$ (%)
Растения	10-1000
Рыба (взрослые особи)	5-50
Личинки (все виды)	0,1-1,0
Обитатели морского дна (креветки)	1-10
Брюхоногие (улитки)	10-100
Двустворчатые моллюски (устрицы)	5-50
Морские ракообразные	1-10
Другие морские беспозвоночные	1-10

9.5. Дегградация почвенного покрова

Почвенный покров – важнейший компонент биосферы Земли, что обусловлено в первую очередь тем фактом, что именно почвенная оболочка определяет многие процессы, происходящие в биосфере в целом, выполняет функции биологического поглотителя, разрушителя и нейтрализатора различных загрязнений. Если это звено будет разрушено или уничтожено на больших пространствах, то установившееся функционирование биосферы необратимо нарушится. Именно поэтому чрезвычайно важно изучение современного состояния почвенного покрова и осуществление контроля за изменением его состояния под влиянием антропогенной деятельности. Воздействие нефтепромыслов и нефтепроводов на

почвенный покров проявляется в основном в механическом нарушении почвенного покрова при строительстве и химическом загрязнении почв при авариях.

Механические и физико-химические факторы воздействия на целостность почвенного покрова

Строительство нефтепромысловых предприятий и прокладка нефтепроводов часто приводит к нарушению не только почвенного покрова, но и ландшафта в целом. Масштабы нарушений почвенного покрова, вызванных механическим воздействием, зависят, с одной стороны, от размера вводимых сооружений, а с другой – от ранимости природной среды в различных регионах.

Строительно-монтажные и ремонтные работы сопровождаются механическим перемешиванием почвенной толщи, погребением гумусовых, наиболее плодородных горизонтов, загрязнением естественной почвы непочвенными материалами и токсическими веществами. При этом изменяются не только морфологические признаки почв, но и весь комплекс физических, химических и биологических свойств. Нарушаются гидрологический, воздушный и тепловой режимы и, как следствие, баланс элементов питания, то есть уровень плодородия почв. Все эти процессы вызывают снижение продуктивности сельскохозяйственных угодий, ухудшают состояние естественных фитоценозов. Так как почва представляет собой динамичную целостную систему, то изменение физических и химических параметров ее состояния приводит к сдвигу равновесного состояния в сообществах почвенных микроорганизмов.

В целом педотурбация и снятие плодородных горизонтов почвы приводят к двум основным последствиям:

- во-первых, кардинально изменяются собственно почвенные свойства (физические, химические, биологическая активность);
- во-вторых, развиваются несвойственные ненарушенному почвенному покрову гипергенные процессы (водная и ветровая эрозия, заболачивание, деградация болот и др.) либо интенсивность данных процессов возрастает [13].

Характерным примером объектов, где механический фактор нарушения почвенно-растительного покрова инициировал нежелательные гипергенные процессы, являются предприятия по добыче и транспорту газа на Ямале. Разрушение хрупких тундровых экосистем вызвало эскалацию водно-эрозионных процессов.

Большую опасность для нормального функционирования почв представляет загрязнение сырой нефтью и нефтепродуктами, которое проявляется в изменении физико-химических свойств почв, в торможении интенсивности биологических процессов, снижении растворимости большинства микроэлементов, резком увеличении соотношения между углеродом и азотом и т.д. Нефтяное загрязнение препятствует нормальному тепло- и газообмену почв, что может вызвать некоторые изменения климатических условий. При высоких дозах нефти почвенная масса становится гидрофобной, механические элементы и структурные агрегаты покрываются нефтяной пленкой, которая изолирует питательные вещества от корневых систем растений. Почвенные частицы слипаются, а при старении и частичном окислении компонентов нефти последняя загустевает и почвенный слой превращается в асфальтоподобную массу, которая совершенно непригодна для произрастания естественной растительности или возделывания сельскохозяйственных культур. Усиливается кутанообразование, происходит изменение цвета почвы, ухудшается структура, реакция почвенного раствора сдвигается в щелочную сторону, общее содержание углерода увеличивается в 2-10 раз, а количество углеводов – в 10-100 раз. И как следствие этого, происходит нарушение экологических функций и экосистемных сервисов почвы. Общая численность и видовое разнообразие почвенных микроорганизмов при этом претерпевают значительные изменения.

Трансформация нефти и нефтепродуктов в почвах

При нефтяном загрязнении тесно взаимодействуют три группы экологических факторов:

- уникальная многокомпонентность состава нефти, находящегося в процессе постоянного изменения;
- гетерогенность состава и структуры любой экосистемы, находящейся в процессе постоянного развития;
- многообразие и изменчивость внешних факторов, под воздействием которых находится экосистема: температура, давление, влажность, состояние атмосферы, гидросферы и т.д.

Для достоверной оценки процессов накопления и трансформации нефти и нефтепродуктов в почве, изучения их токсичности, а также для удаления данных веществ необходимо учитывать конкретное сочетание этих трех групп факторов.

При поступлении на земную поверхность нефть оказывается в качественно новых условиях существования: из анаэробной обстановки с замедленными темпами геохимических процессов она попадает в хорошо аэрируемую среду, в которой помимо абиотических факторов большую роль играют биогеохимические факторы, и прежде всего деятельность микроорганизмов.

В почвах нефть и нефтепродукты могут находиться в следующих формах [10]:

- в пористой среде – в парообразном и жидком легкоподвижном состоянии, в свободной или растворенной водной или водно-эмульсионной фазе;
- в пористой среде и трещинах – в свободном неподвижном состоянии, играя роль вязкого или твердого цемента между частицами и агрегатами почвы; в связанном состоянии на частицах почвы, в том числе на гумусовой составляющей почвы;
- в поверхностном слое почвы в виде плотной органоминеральной массы.

На рис. 9.2 схематически показаны возможные процессы трансформации углеводородов в почве [4].

Будучи смесью различных по строению и свойствам компонентов, нефть разлагается очень медленно – процессы деструкции одних соединений ингибируются другими, при трансформации отдельных компонентов происходит образование трудноокисляемых форм и т.д. Преобладание в составе нефти легких фракций способствует быстрому испарению наиболее токсичных компонентов нефти из почв. Преобладание тяжелых фракций в составе нефти и наличие в ней высокого содержания серы ($>0,5\%$) способствуют тому, что стойкие битуминозные вещества могут длительное время сохраняться и накапливаться в почвах. При одинаковом составе нефти степень опасности загрязнения целиком определяется конкретными природно-климатическими условиями.

Вертикальное передвижение нефти и нефтепродуктов по почвенному профилю создает эффект хроматографической колонки, приводящей к их дифференциации: в гумусово-аккумулятивных горизонтах сорбируются высокомолекулярные компоненты, содержащие смолисто-асфальтеновые и циклические соединения; легкие углеводороды проникают в нижележащие минеральные горизонты.

Глубина проникновения нефти и ее боковая миграция в различных типах почв зависит от механического состава почв и грунтов, водного режима почв, уровня грунтовых вод, уклона и расчлененности территории, объема разлитой нефти, сезона разлива, мощности и строения напочвенного растительного покрова и др.

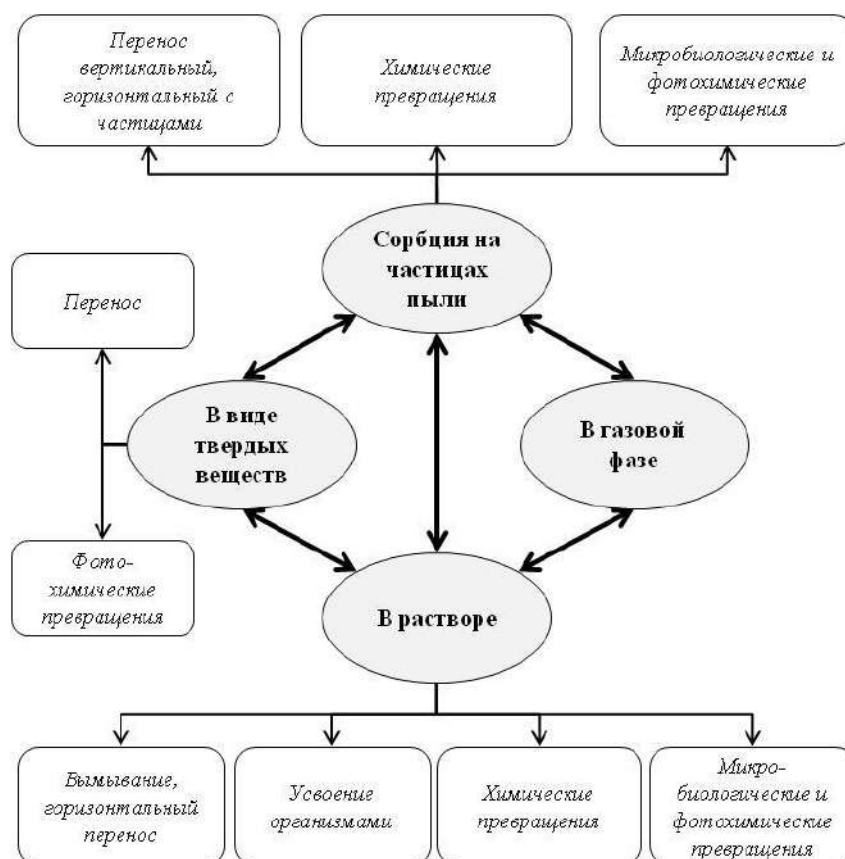


Рисунок 9.2. Поведение ксенобиотиков (углеводородов нефти) в почве

Так, на болотных участках глубина проникновения нефти при высоком стоянии грунтовых вод обычно не превышает 10 см. В торфянисто-подзолистых почвах просачивание происходит только до глубины подзолисто-глеевого горизонта (10-20 см), который становится упором на пути проникновения нефти. В торфяно-болотных почвах нефть способна проникать на глубину до 20-50 см и растекаться в горизонтальном направлении.

При аварийных выбросах нефти формируются достаточно контрастные ореолы загрязнения, обладающие сложной пространственной структурой. Зональность данных ореолов обусловлена закономерностями радиальной и латеральной миграции загрязняющих веществ. Среди других причин, определяющих общие особенности строения ореолов загрязнения, наиболее важное место имеют [11]:

- свойства исходных почв и соответственно свойства элементарных геохимических ландшафтов;

- способы использования земель;

- изменение окислительно-восстановительных условий.

В связи с этим скорость деградации нефти, активность самоочищения почв или устойчивое сохранение в них загрязняющих веществ в разных ландшафтах заметно различаются.

Высокая интенсивность процессов трансформации характерна для почв с высоким уровнем естественного плодородия, имеющих благоприятный режим аэрации и высокую биологическую активность; в почвах супераквальных ландшафтов (с избыточным увлажнением) разложение нефти замедлено. При этом процессы оглеения можно рассматривать как фактор, препятствующий деструкции нефти в почвах. Исследованиями З.Ю. Дибировой (2001 г.) [3] показано, что дефляция, эродированность и засоление уменьшают сопротивляемость почв к загрязнению нефтью и нефтепродуктами.

При авариях нефтепроводов в зимнее время воздействие нефти на окружающую среду будет иметь свою специфику: растительности, находящейся в состоянии покоя, и мерзлым почвам будет нанесен меньший вред, чем летом, несмотря на то, что зимой общая эффективность самоочищения от пленок сырой нефти в 3 раза меньше, чем в условиях положительных температур. Здесь основную роль играет испарение со снежной и ледяной поверхности – 50-80% и фотоокисление – 15-35%. Пятна нефти нарушают термическое состояние снега и льда, тем самым усиливая их таяние. Благодаря этому образуются проталины, препятствующие распространению нефти. Прекращение растекания нефти и ее локализация будут происходить также за счет увеличения ее вязкости при низких температурах. Лед способен захватывать нефть с поверхности воды в количестве до 25% собственной массы и во время ледохода переносить нефтепродукты на большие расстояния. Таким образом, льды могут очищать районы загрязнения и загрязнять вторично гидросферу в районах таяния льда.

Наибольшая опасность устойчивого загрязнения почв нефтепродуктами может создаваться в Тимано-Печорском и Западно-Сибирском бассейнах, где условия разложения химических веществ в почвах крайне неблагоприятны. Широкое развитие здесь получили процессы мерзлотного оглеения, тиксотропии, криогенной ретинизации техногенных органических веществ и метаморфизации солевых растворов при высокой способности оторфованных горизонтов к поглощению токсических нефтепродуктов и продуктов их распада.

Наименьшая опасность загрязнения почв нефтью складывается в Каракумском нефтегазоносном бассейне, особенно в районах распространения достаточно увлажненных лугово-сероземных почв. Эти районы имеют высокую энерго- и влагообеспеченность с преобладанием почв легкого механического состава и окислительных условий, что способствует быстрому разложению загрязняющих веществ до нетоксичных органических и минеральных соединений или полной минерализации продуктов нефтедобычи.

На территории Русской равнины в районе Днепровско-Припятского нефтегазоносного месторождения наибольшей угрозе загрязнения подвержены подзолистые и дерново-подзолистые почвы, наименьшей – черноземы, где оптимальные условия тепла и влаги способствуют разложению и очищению почв от нефтепродуктов.

На основе имеющихся в настоящее время многочисленных экспериментальных данных и анализа природных особенностей различных типов почв России и стран СНГ можно сделать вывод о том, что опасность остаточного накопления нефтепродуктов в почвенном покрове возрастает с юга на север, а в пределах отдельных биоклиматических зон и провинций – от песчаных почв к суглинистым и глинистым, от автоморфных почв к гидроморфным, от распаханых почв к целинным [14-16]. В условиях однородного химического состава и одинаковой мощности техногенного потока устойчивость почв к загрязнению нефтью и нефтепродуктами определяется ландшафтно-геохимической обстановкой и буферностью всей экосистемы.

В холодных районах тундры и севера тайги способность почвы к самоочищению очень низкая. При переходе к таежно-лесным районам она несколько повышается, а в лесостепных и степных – становится высокой, так же как и в полупустынных и пустынных районах. Условно приняты следующие скорости самоочищения для нефтезагрязненных почв разных природных зон при одинаковом одноразовом уровне загрязнения (5000 мг/кг) нефтью среднего состава (плотность 0,85-0,87) [10]:

Скорость самоочищения

Высокая
Средняя
Низкая

Время

до 5 лет
до 10 лет
до 30 лет и более

Как правило, выделяют три основных этапа процесса самоочищения почв от нефтяного загрязнения (цит. по [7]):

➤ Первый этап трансформации нефти начинается сразу же после загрязнения и длится в среднем около полутора лет. При этом наблюдаются вымывание и проникновение нефти в глубь почвенной толщи, испарение легких фракций, окисление соединений нефти атмосферным кислородом, фотохимическое разложение углеводородов. Происходят процессы разрушения метано-нафтовых фракций, вследствие чего увеличивается доля смолистых веществ. Полициклические ароматические углеводороды в этот период достаточно устойчивы, только частично разрушаются при окислении и в результате протекания фотохимических процессов. Следует подчеркнуть, что микробиологическая активность почв подавлена в силу острого токсического действия подвижных компонентов нефти. На данном этапе содержание нефти в почве может снизиться на 40-50%.

➤ Второй этап трансформации длится в среднем 3-4 года. При этом скорость процессов деструкции соединений нефти снижается. Возрастает численность микроорганизмов (до 25 раз), способных разрушать углеводороды. Происходит разложение самых токсичных метано-нафтовых фракций; относительное содержание наиболее устойчивых соединений нефти возрастает.

➤ Третий этап начинается в среднем через 4,5-5 лет после загрязнения. На этой стадии в деструкции нефти принимает участие широкий спектр различных групп микроорганизмов. Начинается разложение наиболее устойчивых и наименее токсичных смолисто-асфальтовых компонентов, которые в целом трансформируются за 10-12 лет.

Необходимо подчеркнуть, что длительность этапов самоочищения почв от нефти в значительной степени обусловлена масштабом загрязнения и природно-климатическими условиями территорий. Так, например, в почвах сухих субтропиков содержание легких фракций нефти за 3 месяца снизилось на 50% во многом благодаря высокой интенсивности процессов испарения; при этом около 40% углеводородов осталось на месте в виде нерастворимых продуктов метаболизма в силу отсутствия выноса за пределы почвенного профиля с водными потоками. В гумидной зоне южной тайги наблюдаются совершенно иные закономерности: потери углеводородов за 3 месяца составили около 70% в условиях невысокого испарения за счет выноса с водными потоками; в процессе гумификации участвовало не более 20% углеводородов нефти. То есть в данном случае компоненты нефти не разложились, а мигрировали в сопредельные природные среды, загрязняя их.

Ориентировочная оценка степени повреждения почв при загрязнении нефтью представлена в табл. 9.4.

Таблица 9.4

**Относительная степень повреждения почв,
содержащих различные количества нефти [17]**

Степень повреждения	Содержание нефти в почве, мг/кг сухой почвы
Легкая – умеренная: некоторое уменьшение роста растительности, если не принимать никаких мер; временное повреждение	5000-20 000
Умеренная – высокая: только некоторые растения нормально развиваются, можно восстановить почву в течение трех лет; без рекультивации восстановление займет в 2-3 раза больше времени	20 000-50 000
Высокая – очень высокая: нефть пропитывает почву на глубину 10 см, только очень немногие растения выживают; при правильной рекультивации почва может быть восстановлена за 3-5 лет; без этого восстановление занимает 20 лет и более	больше 50 000

Нормативы содержания нефтепродуктов в почвах, используемые при рекультивации, различны для земель сельскохозяйственного и несельскохозяйственного назначения. Если содержание нефтепродуктов в почвах сельскохозяйственного назначения составляет 300 – 1000 мг/кг, то рекультивация должна быть направлена на активизацию почвенных микроорганизмов по деструкции углеводов. Если уровень загрязнения достигает 1000–5000 мг/кг, то возникает необходимость замены загрязненного слоя путем удаления последнего, создания рекультивационного слоя способом смешивания загрязненных и чистых слоев почвы, внесения биодеструкторов и т.д.). При содержании нефтепродуктов более 5000 мг/кг рекомендуется рекультивация, приводящая к созданию инженерно-экологических систем [1,12]. Для земель несельскохозяйственного назначения выделяют следующие уровни загрязнения: 1000–5000 мг/кг – 1-й уровень, 5000–10 000 мг/кг – 2-й уровень, свыше 10 000 мг/кг – 3-й уровень. Институт геоэкологии РАН для России в нефтедобывающих районах рекомендует считать безопасными уровни загрязнения почвогрунтов нефтепродуктами в лесостепных и степных районах до 10 000 мг/кг. За нижний безопасный уровень загрязнения почв принимают 1000 мг/кг, а рекультивационные работы рекомендуют начинать при содержании нефтепродуктов более 5000 мг/кг [1].

9.6. Живые организмы в условиях нефтяного загрязнения

В районах загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами происходит нарушение нормального функционирования всех компонентов биогеоценозов, а также их целостности: при контакте с нефтью растительность погибает сразу практически полностью сразу, длительное время не восстанавливаясь. Погибают многие виды лишайников, однолетние растения и молодые побеги многолетних, растительный покров заболоченных и болотных типов леса. Существуют сведения о гибели долгомошных и сфагновых березовых насаждений, а также сосняков, расположенных на террасах и гривах. Критическая концентрация нефти в почве для растений составляет 7,5%.

При действии различных концентраций нефти замедляется рост растений, нарушается их дыхание и процесс фотосинтеза, повреждается корневая система и репродуктивные органы, происходят изменения в ассимиляционных тканях, снижается общая способность растения к восстановлению.

В зоне интенсивного загрязнения почти полностью исчезают крупные беспозвоночные животные, снижается численность, выживаемость и миграционная активность мелких животных, а птицы и млекопитающие обычно покидают эти места. При непосредственном контакте нефть губительно действует как на птиц, так и на мелких млекопитающих. При попадании нефти на оперение птиц происходит снижение водоотталкивающей способности и теплоизоляции, в результате чего может наступить их гибель, 2-3 граммов нефти достаточно, чтобы лишить птиц подвижности. Отрицательное действие нефти сильно сказывается на жизнеспособности яиц, что ведет к снижению численности вида. Потомство птиц, испытавших действие нефти в зародыше, часто не появляется на свет или нежизнеспособно.

Самым чувствительным индикатором нефтяного загрязнения является живой напочвенный покров. По степени устойчивости к данному виду загрязнения выделяются три группы травяно-мохового покрова (в порядке снижения): злаки, осоки и ситниковые мхи – типично таежная растительность. К особо чувствительным компонентам относятся подрост древесных растений, зеленые мхи и лишайники.

Вместе с тем отмечаются довольно высокие темпы восстановления исходных растительных сообществ при загрязнении нефтью в пределах северных территорий. Так, на лесоболотных участках уже на четвертый год после аварийного разлива отмечается возобновление березы и травянистой растительности. Среди лесных пород к наиболее устойчивым видам относят сосну, березу, иву и осину.

При исследовании восстановления растительности после нефтяных разливов на северных территориях отмечается ярко выраженный бореальный характер

восстанавливающей флоры, сокращение доли кустарников и кустарничков и возрастание роли злаков и разнотравья. Наилучшим образом восстанавливаются осоки и ивовые кустарники. Также хорошо восстанавливаются мхи на увлажненных участках вне прямого контакта с нефтью.

Пионерами зарастания свежих разливов нефти являются водоросли, мхи, осоки, вейники, хвощи; из древесных пород – береза, осина, ива, сосна.

Обследованием старых разливов установлено, что в конечном итоге на их месте возникают растительные сообщества, развивающиеся в направлении формирования исходных. При этом восстановление происходит крайне медленно. Растения начинают появляться по мере битуминизации нефти, поселяясь на грунте в местах появления трещин в битумной корке, а их обилие увеличивается по мере роста количества трещин и интенсивности разрушения образованной корки.

Эволюционно выработанные биолого-экологические свойства березы, осины, сосны, направленные на заселение минерализованных субстратов, позволяют разрабатывать конструктивные приемы рекультивации загрязненных земель. При этом интенсивность заселения древесно-кустарниковых пород на месте разливов повышается механическим удалением нефти и созданием грядного рельефа с помощью землеройной техники. Остатки несобранной нефти при этом перемешиваются с почвой, что исключает образование битумной корки. На перемешанном субстрате активно поселяется лесная растительность, последующее развитие которой осуществляется по схеме развития лесов после пожара. Формирование исходных насаждений ускоряют посадкой лесных культур.

Большую опасность разливы нефти представляют в незамкнутых низинных болотах и озерах, расположенных в пойме рек и на пойменных террасах. В этих местах нефтяное загрязнение выносится в гидросеть и становится опасным для существования биогеоценозов, далеко расположенных от места разлива. Учитывая пространственную связь болотных экосистем между собой, можно предположить, что при сохраняющихся объемах разливов нефти подверженные загрязнению районы в скором времени можно будет исключить из процесса продуцирования биомассы, активизируя тем самым тенденцию накопления углерода в атмосфере. Трудно представить последствия такого явления, но предпосылки к общему снижению биомассы в болотных массивах уже складываются. В связи с этим размещение нефтепроводов на данных территориях необходимо допускать только в исключительных ситуациях. Во всех случаях предпочтительнее прокладывать нефтепроводы на суходолах или в районах замкнутых котловин, в которых распространение нефтяного разлива будет сведено к минимуму.

В условиях нефтяного загрязнения почв происходят глубокие изменения в структуре и функциях комплекса почвенных микроорганизмов, что проявляется в изменении численности и видового состава последних, а, следовательно, и в уровне микробиологической активности почв. Проведенные нами исследования [14] показывают, что загрязнение почвы нефтью способствует доминантному развитию определенных групп и видов микроорганизмов, устойчивых к действию загрязняющих веществ, и угнетению чувствительных видов. Наблюдается увеличение обилия грибов, интенсивности образования органов спороношения у бактерий рода *Penicillium*; появляются фитопатогенные грибы рода *Fusarium* и рода *Alternaria*. При высокой степени загрязнения снижается общая численность актиномицетов, при этом увеличивается доля стерильных актиномицетов; падает общая численность бактерий, но при этом растет численность отдельных видов. Нефть в почве способствует доминантному развитию углеводородокисляющих бактерий, в том числе рода *Bacillus*, и угнетению чувствительных видов. То есть происходит нарушение функциональной целостности микробиоты, обеспечивающей устойчивость сложившегося в почве микробиоценоза, что приводит в конечном итоге к его частичной или полной деградации [15].

Так, в ходе проведенных нами исследований дерново-подзолистой почвы, загрязненной сырой нефтью, выявлена тенденция значительного возрастания общей численности грибов по мере увеличения дозы нефти до 10 л/м². Максимальный рост (в 4,5

раза) отмечен при дозе нефти 5 л/м² через 4 недели после загрязнения (рис. 9.3). Численность актиномицетов и бактерий увеличивается по сравнению с контролем до уровня загрязнения 5 л/м², а затем резко падает.

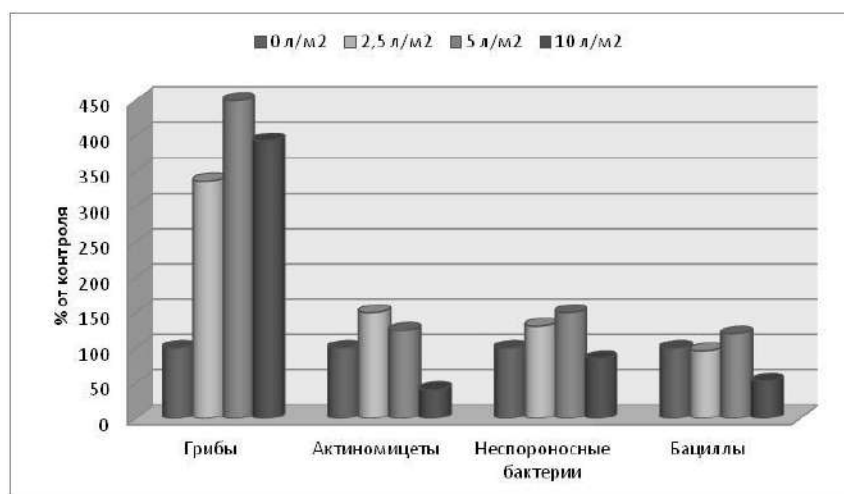


Рисунок 9.3. Динамика численности микроорганизмов в дерново-подзолистой почве (Московская обл.) в зависимости от дозы нефти через 4 недели после загрязнения

В черноземе типичном выявленные для дерново-подзолистой почвы закономерности в целом сохраняются. Однако максимальный рост численности грибов (в 4,8 раза) отмечен при дозе нефти 10 л/м² через 4 недели после загрязнения (рис. 9.4).

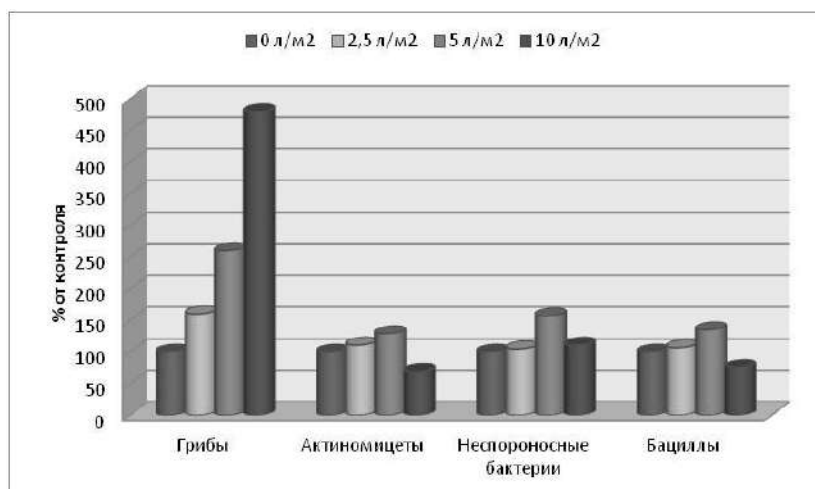


Рисунок 9.4. Динамика численности микроорганизмов в черноземе типичном (Курская обл.) в зависимости от дозы нефти через 4 недели после загрязнения

Увеличение численности микроорганизмов в двух различных типах почв при загрязнении нефтью объясняется как увеличением питательной среды, так и сдвигом значений pH, нейтральным значениям. Так, значение pH (H₂O) в дерново-подзолистой почве при максимальной дозе нефти увеличилось с 4,2 до 5,7; в черноземе типичном с 6,4 до 6,8. При этом многочисленными исследованиями показано, что микробиологическое разложение углеводов достигает максимальной интенсивности при значениях pH, близких к нейтральным, так как данные параметры являются оптимальными для жизнедеятельности почвенной микрофлоры.

Весьма интересен тот факт, что в изучаемых почвах двух типов среди бактерий рода *Bacillus* доминантами выступают *Bac. idosus* и *Bac. megaterium*.

В дерново-подзолистой незагрязненной почве различные виды бактерий рода *Bacillus* по численности располагаются в следующей последовательности: *Bac. idosus* \geq *Bac. megaterium* $>$ *Bac. agglomeratus* \geq *Bac. cereus* $>$ *Bac. asterosporus* $>$ *Bac. virgulus* \geq *Bac. mesentericus trevisan*.

В дерново-подзолистой загрязненной почве (дозы нефти 5 и 10 л/м²) численность *Bac. megaterium* начинает превалировать над численностью *Bac. idosus*.

В черноземе типичном закономерность имеет следующий вид:

незагрязненная почва: *Bac. megaterium* $>$ *Bac. idosus* $>$ *Bac. mesentericus trevisan* $>$ *Bac. cereus* $>$ *Bac. asterosporus* = *Bac. virgulus* $>$ *Bac. agglomeratus*;

загрязненная почва: *Bac. megaterium* $>$ *Bac. idosus* $>$ *Bac. cereus* $>$ *Bac. mesentericus trevisan* $>$ *Bac. virgulus* $>$ *Bac. asterosporus* $>$ *Bac. Agglomeratus* [15].

Под влиянием загрязнения нарушается репродуктивная функция актиномицетов, что выражается в увеличении доли их стерильных форм.

Фитопатогенные грибы рода *Fusarium* и рода *Alternaria* начинают диагностироваться в дерново-подзолистой почве при дозе нефти 2,5 л/м², а в черноземе типичном при 5 л/м². При увеличении степени загрязнения их численность возрастает (табл. 9.5).

Таблица 9.5

**Количество стерильных актиномицетов
и фитопатогенных грибов в почве (доля, %), глубина 0-25 см,
2 и 8 недель после загрязнения [14]**

Доза нефти, л/м ²	Стерильные актиномицеты		Фитопатогенные грибы, род			
			<i>Fusarium</i>		<i>Alternaria</i>	
	2 нед.	8 нед.	2 нед.	8 нед.	2 нед.	8 нед.
Дерново-подзолистая почва (Московская обл.)						
0	8	6	—		—	
2,5	15	12	5	7	3	3
5	18	23	10	7	8	10
10	30	37	38	44	19	27
НСР _{0,95}	1,3	1,2	1,0	1,0	1,7	1,3
Чернозем типичный (Курская обл.)						
0	—		—		—	
2,5	—		—		—	
5	12	14	3	4	5	8
10	16	19	22	19	11	12
НСР _{0,95}	1,5	0,8	1,1	1,0	1,0	0,7

Список литературы к главе 9

1. Голованов, А.И. Рекультивация нарушенных земель / А.И. Голованов, Ф.М. Зимин, В.И. Сметанин. – М.: Колос, 2009. – 325 с.
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». – М.: Минприроды России. НПП «Кадастр», 2019. – 844 с.
3. Дибирова, З.Ю. Воздействие объектов нефтедобывающего и трубопроводного комплекса Дагестана на почвенно-растительный покров / З.Ю. Дибирова. – Автореф. канд. дис. – Махачкала, 2001. – 23 с.
4. Корте, Ф. Экологическая химия. Основы и концепции / Ф. Корте, М. Бахадир, В. Клайн и др. – М.: Мир, 1997. – 396 с.

5. Магомедгаджиева, Д.Н. Токсическое воздействие среды на некоторые показатели липидного обмена и системы антиоксидантной защиты рыб / Д.Н. Магомедгаджиева. – Автореф. канд. дис. – Махачкала, 2002. – 22 с.
6. Межгосударственный стандарт «Нефтепродукты. Термины и определения». ГОСТ 26098-84 (с Изменением № 1, январь 2001 г.).
7. Мотузова, Г.В. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия [Текст] : учебник / Г.В. Мотузова, Е.А. Карпова. – М.: Изд-во Московского университета, 2013. – 304 с.
8. Орлов, Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.
9. Панов, Г.Е. Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности / Г.Е. Панов, Л.Ф. Петрашин, Г.Н. Лысяной. – М.: Недра, 1986. – 244 с.
10. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы. Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) нефти и нефтепродуктов в почвах. Федеральные санитарные правила и гигиенические нормативы. – М., 1995.
11. Солнцева, Н.П. Оценка влияния добычи нефти на почвы Пермского Прикамья / Н.П. Солнцева, Е.М. Никифорова. – Труды V Всесоюзного совещания «Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах», Обнинск, 1987. - Ленинград: Гидрометеиздат, 1989. – С. 313-322.
12. Тесля, А.В. Оценка степени загрязнения типичных и южных черноземов Предуралья нефтепродуктами / А.В. Тесля, Л.В. Галактионова, А.С. Васильченко, М.В. Елисеева // Вестник ОГУ, 2013. – № 6 (155). С. 92-95.
13. Трофимов, С.С. Системный подход к изучению процесса почвообразования в техногенных ландшафтах / С.С. Трофимов, А.А. Титлянова, И.Л. Клевенская. – В сб.: «Почвообразование в техногенных ландшафтах». – Новосибирск: Наука, 1979. – С. 3-18.
14. Черных, Н.А. Микробиоценозы почв в условиях нефтяного загрязнения / Н.А. Черных, Ю.И. Баева // Экологическая химия, 2018. – № 27(4). С. 182-187.
15. Черных, Н.А. Изменение численности и видового состава бактерий в нефтезагрязненных почвах / Н.А. Черных, Ю.И. Баева // Экологическая химия, 2018. – № 27(5). С. 246-252.
16. Черных, Н.А. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере: монография / Н.А. Черных, С.Н. Сидоренко. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с.
17. McGill, W.B. Soil restoration following oil spills. A review / W.B. McGill // J. Can. Petrol. Technol., 1977. – Vol. 16. № 2. P. 56-64.



<https://pixabay.com/ru/>

Глава 10. Загрязнение окружающей среды токсичными органическими веществами

Органические вещества – химические соединения, в состав которых входит углерод (за исключением карбидов, угольной кислоты, карбонатов, оксидов углерода и цианидов). Относятся к самому многочисленному классу химических соединений. Многообразие органических соединений обусловлено способностью углерода образовывать цепочки из атомов посредством высокостабильной углерод-углеродной связи. При этом связь углерод-углерод может быть одинарной, двойной и тройной. Увеличение кратности углерод-углеродной связи сопровождается возрастанием её энергии, то есть стабильности.

Для органических веществ свойственно наличие явления изомерии (изомеры – соединения, имеющие один и тот же состав и молекулярную массу, но обладающие различными физико-химическими свойствами) и существование гомологических рядов (гомологи – соединения, в ряду которых формула любых двух соседей отличается на одну и ту же группу – гомологическую разницу CH_2).

Основной принцип классификации органических веществ заключается в том, что физические и химические свойства органического соединения определяются двумя основными критериями – строением углеродного скелета соединения и его функциональными группами.

В зависимости от природы углеродного скелета органические соединения можно разделить на:

- **ациклические** (соединения, молекулы которых не содержат циклов, а представляют собой «открытые» цепи. Их называют также алифатическими:

- предельные – алканы (насыщенные алифатические углеводороды, парафины) – углеводороды, содержащие максимально возможное число атомов водорода и образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} ;

- непредельные – углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеются двойные или тройные связи;

▪ **циклические** (соединения, в которых присутствует три или более связанных атомов, образующих кольцо):

- карбоциклические (соединения, содержащие циклы с отсутствием каких-либо других атомов, помимо атомов углерода): *алициклические* (не имеют ароматической системы) и *ароматические* (имеют ароматическую систему – систему сопряженных двойных связей). *Ароматичность* – особое свойство ряда химических соединений, благодаря которому сопряженное кольцо ненасыщенных связей проявляет аномально высокую стабильность;

- гетероциклические (соединения, содержащие циклы, в состав которых наряду с углеродом входят и атомы других элементов).

Среди органических веществ, представляющих опасность для окружающей среды и здоровья человека, наибольшее распространение и известность получили полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), поливинилхлорид (ПВХ), детергенты (синтетические поверхностно-активные вещества – СПАВ), фенол и его производные, бензол, толуол, ксилол, формальдегид, метанол и многие другие.

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) – это большая группа различных по своей структуре соединений, относящихся к разным классам. СПАВ понижают поверхностное натяжение воды за счет способности адсорбироваться на поверхности раздела фаз. Используются главным образом в качестве моющих средств.

В зависимости от проявляемых при растворении в воде свойств выделяют следующие группы данных соединений:

- анионные – в результате ионизации функциональные группы образуют в растворе отрицательно заряженные органические ионы, обуславливающие поверхностную активность;

- катионные – в результате ионизации функциональные группы образуют в растворе положительно заряженные органические ионы, обуславливающие поверхностную активность;

- неионогенные – практически не образуют в водном растворе ионов;

- амфолитные – в зависимости от условий образуют в водном растворе либо анионоактивные, либо катионоактивные вещества.

В отдельную группу выделяют высокомолекулярные (полимерные) СПАВ, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев, каждое из которых имеет полярные и неполярные группы.

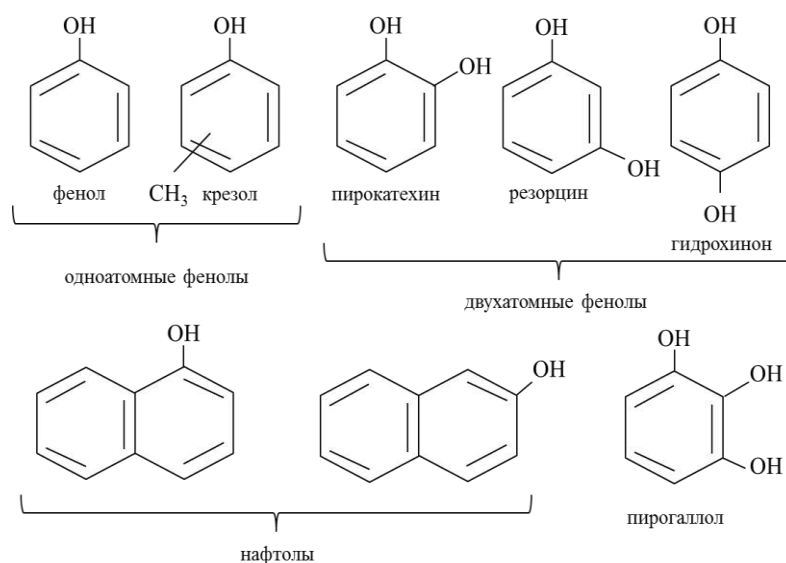
Попадая в водные объекты, СПАВ вызывают пенообразование, изменяют органолептические свойства воды и нарушают кислородный режим водоемов и водотоков. Они препятствуют разложению сложных искусственных соединений и оказывают ингибирующее действие на процесс нитрификации, что приводит к накоплению в воде высокотоксичных нитритов. Присутствие в воде СПАВ обуславливает перераспределение находящихся в ней химических и биологических загрязнителей – переход их из всего объема воды в тонкую пленку на поверхности. Кроме того, входящие в состав СПАВ фосфаты, усиливая рост водных растений, могут привести к эвтрофикации водоемов.

Несмотря на то, что СПАВ не являются высокотоксичными веществами, их воздействие на гидробионтов весьма значительно. Например, выявлено, что данные вещества разрушают слизистую оболочку у рыб, ингибируют способность моллюсков фильтровать воду, замедляют рост и развитие многих видов водной фауны. СПАВ повышают проницаемость клеточных мембран и тем самым нарушают транспорт веществ, необходимых для нормальной жизнедеятельности организмов, и ускоряют поступление в клетку других токсикантов.

Бензол C_6H_6 – простейший ароматический углеводород, бесцветная жидкость, поступающая в окружающую среду с выбросами в атмосферу и сточными водами химических предприятий, предприятий по производству пластмасс, лаков, красок и др. В атмосферном воздухе основные источники бензола – продукты сгорания и испарения нефтепродуктов и ряда органических веществ. В быту основной источник бензола – табачный дым. Бензол обладает высокой токсичностью. Кроме канцерогенного, мутагенного и тератогенного действия вызывает отравления, вплоть до смертельных случаев.

Источниками поступления в окружающую среду **толуола** $C_6H_5CH_3$ и **ксилола** $C_6H_4(CH_3)_2$ являются сточные воды предприятий химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Тoluол относят к ядам общетоксического действия, ксилол обладает эмбриотропным действием.

Фенолы – органические соединения, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром.



Фенолы делят на две группы – летучие и нелетучие. Летучие фенолы – моногидроксипроизводные бензола, перегоняющиеся с водяным паром. Обычно к ним относят фенол, метилфенолы (крезолы), диметилфенолы (ксиленолы), этилфенолы, гваякол, монохлорфенолы и некоторые другие производные фенола с небольшими алкильными радикалами или другими заместителями. Нелетучие фенолы – резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол и другие многоатомные фенолы.

Фенолы поступают в природную среду преимущественно в результате деятельности коксохимических и металлургических заводов, предприятий мебельной и кожевенной промышленности, а также производства пластмасс, клеев, фенолформальдегидных смол и т.д. Фенолы относят к ядовитым, высокоопасным для живых организмов веществам.

Метанол CH_3OH – простейший одноатомный спирт (метиловый), бесцветная ядовитая жидкость. В больших количествах его используют для получения формальдегида, который, в свою очередь, применяется при производстве карбамидоформальдегидных и фенолформальдегидных смол. Метанол широко используют в лакокрасочной промышленности для изготовления растворителей при производстве лаков. Кроме того, его иногда применяют в качестве добавки к жидкому топливу для двигателей внутреннего сгорания. Метанол относится к опаснейшим ядам. Так, приём внутрь порядка 10 мл метанола может привести к тяжёлому отравлению и, как следствие, к слепоте. Особая опасность метанола обусловлена тем, что по запаху и вкусу он практически неотличим от этилового спирта, из-за чего и происходят случаи его употребления внутрь. Для наиболее легкой формы отравления характерны следующие симптомы: головная боль, общая слабость и недомогание, тошнота, рвота, озноб.

Формальдегид OCH_2 производится для получения различного вида вяжущих материалов. Он содержится в древесно-волоконистых и древесно-стружечных плитах,

виниловых и других самоклеящихся обоях, напольных покрытиях, пластике, выхлопных газах автомобилей, табачном дыму и др. Вызывает аллергические реакции, головную боль, слепоту; имеются сведения о его канцерогенности и негативном действии на нервную систему.

Поливинилхлорид (ПВХ) – получают из винилхлорида (C_2H_3Cl) путём полимеризации. Винилхлорид относится к канцерогенам и официально признан веществом первой группы опасности. Большую опасность для здоровья человека представляют изделия из ПВХ: половые покрытия, окна, двери, жалюзи, скатерти, посуда, игрушки и др. Продолжительное воздействие высоких концентраций винилхлорида может вызвать смерть из-за паралича центральной нервной системы и остановки дыхания. Следует иметь в виду, что газ тяжелее воздуха и может вызвать удушье в плохо проветриваемых или замкнутых помещениях.

10.1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ) 2001 года

Стойкие органические загрязнители (СОЗ), английский вариант persistent organic pollutants (POP) – общее наименование токсичных органических соединений различных классов и структуры, крайне медленно разлагающихся в естественных условиях, способных мигрировать на большие расстояния и накапливаться в тканях живых организмов и объектах окружающей среды. К ним относится группа синтетических соединений, применяемых в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, используемых в промышленности или образующихся самопроизвольно в качестве побочных продуктов сгорания или промышленных процессов. Стойкие органические загрязнители обладают токсичными свойствами, проявляют устойчивость к разложению, характеризуются биоаккумуляцией и являются объектом трансграничного переноса по воздуху, воде и мигрирующими видами, а также осаждаются на большом расстоянии от источника их выброса, накапливаясь в экосистемах суши и водных экосистемах.

Впервые данное понятие появилось в Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях – первом глобальном договоре по запрещению наиболее ядовитых химических веществ, которая была сформулирована и открыта для подписания 23 мая 2001 г. на Конференции полномочных представителей в Стокгольме. Конвенция подписана Россией 22 мая 2002 г. в городе Нью-Йорке (Постановление Правительства Российской Федерации от 18.05.2002 № 320), ратифицирована Федеральным Собранием (от 27.06.2011 № 164-ФЗ).

Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях направлена на окончательное уничтожение ядовитых химических соединений. Во время декларации в 2001 г. в список СОЗ были включены следующие двенадцать соединений [26]:

1. Дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ; инсектицид, устойчив к разложению, накапливается в пищевой цепи, токсичен для многих организмов, подавляет репродуктивную функцию хищных птиц) – *приложение В*;
2. Альдрин (пестицид-инсектицид, оказавшийся токсичным для рыб, птиц и человека) – *приложение А*;
3. Дильдрин (пестицид, производное альдрина; в почве альдрин быстро превращается в дильдрин, который имеет период полувыведения из почвы 5 лет, в отличие от 1 года для альдрина) – *приложение А*;
4. Эндрин (пестицид – инсектицид и дератизатор; высокотоксичен для рыб) – *приложение А*;
5. Хлордан (инсектицид против термитов, оказавшийся токсичным для рыб, птиц; у человека воздействует на иммунную систему, потенциальный канцероген) – *приложение А*;
6. Мирекс (инсектицид против муравьев и термитов, не токсичен для человека, но является потенциальным канцерогеном) – *приложение А*;
7. Токсафен (инсектицид против клещей, является потенциальным канцерогеном) – *приложение А*;

8. Гептахлор (инсектицид, применялся против почвенных насекомых, оказался токсичен для птиц; потенциальный канцероген) – *приложение А*;
9. Гексахлорбензол (ГХБ) (пестицид-фунгицид, воздействует на репродуктивные органы) – *приложения А и С*;
10. Полихлорированные бифенилы (ПХБ) – *приложения А и С*;
11. Полихлордибензодиоксины (ПХДД) – *приложение С*;
12. Полихлордибензофураны (ПХДФ; дибензофураны по структуре очень похожи на диоксины и многие их токсические эффекты совпадают) – *приложение С*.

Данный список включает в себя хлорсодержащие органические вещества – пестициды (п. 1-9); промышленные химические вещества (п. 10) и побочные продукты (п. 11 и 12). В настоящее время производство и применение практически всех СОЗ из этого списка, за исключением ДДТ, запрещено. Существуют некоторые исключения, например, в отношении ДДТ (противомаларийный инсектицид) для Индии, некоторых стран Африки, Центральной и Южной Америки.

С момента вступления Стокгольмской конвенции в силу в 2004 г. под юрисдикцию этого соглашения включено уже 14 новых веществ:

1. Альфа-гексахлорциклогексан (побочный продукт при производстве линдана; опасный отход, обладающий высокой токсичностью) – *приложение А*.
2. Бета-гексахлорциклогексан (побочный продукт при производстве линдана; опасный отход, обладающий высокой токсичностью) – *приложение А*.
3. Хлордекон (пестицид) – *приложение А*.
4. Гексабромдифенил (антипирен – ингибитор горения) – *приложение А*.
5. Тетрабромдифениловый эфир и пентабромдифениловый эфир (антипирен – ингибитор горения) – *приложение А*.
6. Гексабромбифениловый эфир и гептабромбифениловый эфир (антипирен – ингибитор горения) – *приложение А*.
7. Линдан (пестицид) – *приложение А*.
8. Пентахлорбензол (непреднамеренный побочный продукт) – *приложения А и С*.
9. Перфтороктановая сульфоновая кислота, ее соли и перфтороктановый сульфонилфторид (используются при производстве противопожарной пены, ковров, кожаной одежды, текстиля, обивочной ткани, бумаги, лакокрасочных материалов, пестицидов и т.д.) – *приложение В*.
10. Эндосульфан (пестицид).
11. Гексабромциклододекан (антипирен – ингибитор горения).
12. Гексахлорбутадиен (пестицид).
13. Пентахлорфенол (пестицид).
14. Полихлорированные нафталины (образуются в процессе термической переработки отходов).

Три последних вещества были добавлены в список Конвенции на седьмой Конференции Сторон в 2015 г.

В соответствии с планируемыми по отношению к СОЗ мерами (ликвидация, ограничение распространения, применение наилучших технологий) все СОЗ можно разделить на три группы:

1. Группа А – ликвидация (пестициды, промышленный продукт: ПХД и пентахлорбензол);
2. Группа В – ограничение (ДДТ, перфтороктановая сульфоновая кислота – ПФОС);
3. Группа С – непреднамеренное производство (ПХДД, ПХДФ, ГХБ).

Стойкие органические соединения проявляют свою токсичность даже при крайне низких концентрациях. Из-за своей способности занимать межклеточные пространства данные вещества служат причиной многих патологических состояний и процессов. Некоторые виды СОЗ связаны с онкологическими заболеваниями, нарушениями в работе иммунной системы, невролого-психиатрическими расстройствами, репродуктивным дефицитом и расстройствами половой функции, сокращением лактационного периода у кормящих матерей, а также рядом заболеваний, таких как диабет, эндометриоз и др. СОЗ способны проникать в организм развивающегося плода через плаценту, а в организм

младенца – с грудным молоком. Даже в сверхнизких концентрациях многие стойкие органические соединения способны нанести необратимый урон состоянию головного мозга и репродуктивных органов ребенка.

Существует ряд критериев для отнесения химического соединения к группе стойких органических загрязнителей:

- стойкость к разложению в окружающей среде;
- способность к переносу на большие расстояния с водными и воздушными течениями;
- способность к накоплению в биологических организмах;
- токсичность.

Стойкость СОЗ к разложению обусловлена физико-химическими свойствами этих веществ, зависящими от химической структуры соединения. Если период полураспада химического вещества в воде больше, чем два месяца, период полураспада в почве и донных отложениях превышает шесть месяцев, то соединение может быть отнесено к стойким органическим загрязнителям. Данные, доказывающие факт переноса химического вещества на большие расстояния по воздуху, воде или с помощью мигрирующих видов, являются основанием для отнесения вещества к группе СОЗ. Третьим по значимости является критерий биоаккумуляции. Обнаружение повышенного содержания вещества в диагностических жидкостях человека (в крови или грудном молоке), в тканях наземных и морских млекопитающих также является основанием для рассмотрения соединения в качестве кандидата в СОЗ. Для применения критерия токсичности требуется доказательство неблагоприятных эффектов для здоровья человека или окружающей среды либо указание на потенциальный ущерб для здоровья человека или окружающей среды [1].

В настоящее время СОЗ представляют собой одну из наиболее актуальных угроз здоровью населения и состоянию окружающей среды, поэтому решение данной проблемы является сегодня одной из приоритетных экологических задач для всего мирового сообщества.

10.2. Пестициды

Пестициды (лат. *pestis* «зараза» + *caedo* «убивать») – химические вещества, широко применяемые для защиты растений от различных вредителей; защиты растений от болезней грибкового, бактериального и вирусного происхождения; защиты сельскохозяйственной продукции от повреждения членистоногими и микроорганизмами; для борьбы с сорной растительностью; борьбы с переносчиками инфекционных заболеваний человека и животных, а также с эктопаразитами домашних животных; в качестве регуляторов роста. Самую обширную группу пестицидов как по объемам и ассортименту выпускаемых препаратов (около 40%), так и по масштабам применения (40-50%) составляют гербициды, то есть средства борьбы с сорняками.

Классификация пестицидов

По составу и химическим свойствам выделяют:

- хлорорганические пестициды (ХОП);
- фосфорорганические пестициды (ФОП);
- карбаматные пестициды (производные карбаминовой кислоты);
- производные хлорфеноксикислот;
- пестициды пиретроидной природы (производные транскризантемовой кислоты).

В большинстве своем пестициды – сложные соединения, имеющие в своем составе бензольные кольца, а также ряд не входящих в состав колец элементов, таких как хлор, сера, азот, фосфор.

По способу проникновения, а также по характеру и механизму воздействия на организмы пестициды классифицируют следующим образом:

- контактного действия (воздействие происходит непосредственно при соприкосновении);

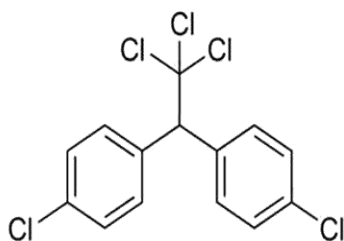
- кишечного действия (вызывают отравление и гибель, попадая в организм вместе с пищей);
- фумигативного действия (проникают и отравляют организм через дыхательную систему);
- системного действия (проникают во все ткани организма, вызывая его гибель).

По целевому назначению выделяют следующие группы пестицидов:

- акарициды – борьба с клещами;
- альгициды – борьба с водорослями и сорной растительностью в водоемах;
- аттрактанты – привлечение насекомых с последующим уничтожением;
- бактерициды – борьба с бактериями и бактериальными болезнями растений;
- гербициды – борьба с сорными растениями;
- десиканты – подсушивание растений перед уборочными работами;
- дефолианты – удаление листьев растений и ботвы;
- инсектициды – уничтожение насекомых-вредителей;
- зооциды – борьба с животными, наносящими вред сельскому хозяйству;
- моллюскоциды – борьба с моллюсками-вредителями;
- нематоциды – борьба с почвенными паразитическими червями, и прежде всего с нематодами;
- регуляторы роста растений – влияние на рост и развитие растений;
- репелленты – отпугивание насекомых, грызунов;
- ретарданты – торможение роста растений и повышения устойчивости стеблей к полеганию;
- родентициды – уничтожение грызунов (относятся к зооцидам);
- фумиганты (вещества, используемые в газообразном состоянии) – борьба с вредителями и возбудителями болезней;
- фунгициды – борьба с грибковыми заболеваниями растений;
- хемостерилизаторы – стерилизация вредных насекомых.

Краткая характеристика пестицидов – стойких органических загрязнителей

ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан) – $C_{14}H_9Cl_5$



ДДТ – хлорорганический инсектицид, предназначенный для борьбы с различными насекомыми – переносчиками инфекционных заболеваний. Появился во время Второй мировой войны и был предназначен для борьбы с насекомыми, распространявшими такие болезни, как малярия, лихорадка денге и тиф. Затем препарат стал широко использоваться для самых разнообразных сельскохозяйственных культур. В СССР

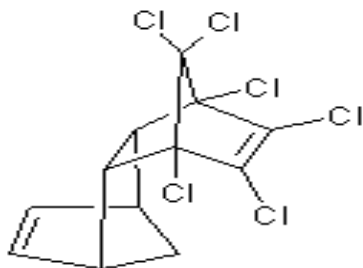
начали производить и использовать ДДТ с 1946 г.; в 1970 г. он был исключен из списка пестицидов, разрешенных к применению на территории страны. До конца 1980-х гг. ДДТ применяли в некоторых областях России для предотвращения распространения малярии и клещевого энцефалита. В настоящее время использование ДДТ во всех странах запрещено, за исключением его применения в качестве противомаларийного инсектицида в Индии и ряде стран Африки, Центральной и Южной Америки.

ДДТ является инсектицидом наружного действия, то есть вызывающим гибель насекомых при внешнем контакте. Препарат отличается высокой устойчивостью в почве – период полураспада достигает 15 лет (в воздухе до 7 дней). Это вещество обладает очень высокими коэффициентами биоконцентрации: порядка 50 000 для рыб и 500 000 для двусторчатых [37]. Накапливается в тканях млекопитающих (особенно в жировых тканях), в грудном молоке кормящих матерей и в крови новорожденных. Является канцерогеном,

мутагеном, эмбриотоксином, нейротоксином, имму-нотоксином, вызывает гормональные изменения.

Максимальное остаточное предельное содержание ДДТ в пище, рекомендуемое ВОЗ/ФАО, составляет от 0,02 мг/(кг молочного жира) до 5 мг/(кг мясного жира). Максимальное допустимое остаточное содержание ДДТ в питьевой воде по данным ВОЗ составляет 1,0 мкг/л.

Альдрин – $C_{12}H_8Cl_6$



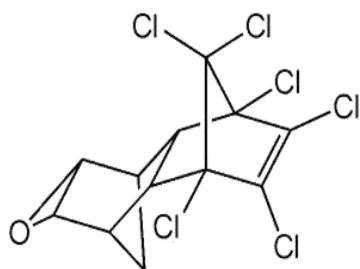
Альдрин – высокотоксичный хлорорганический пестицид (инсектицид, предназначенный преимущественно для борьбы с такими почвенными вредителями, как блошка длинноусая, проволочники, долгоносик рисовый водяной и саранча). Это вещество используется также для защиты деревянных строений от термитов [37]. Образует целую группу пестицидов, состоящую из его производных. По своей эффективности в борьбе с вредными насекомыми альдрин превосходит ДДТ, а также гексахлоран [6]. Однако, в отличие от них, альдрин не является универсальным инсектицидом, так как действует только на некоторые виды семейств прямокрылых (саранчовых), некоторые виды жуков и несколько десятков видов двукрылых (комаров, мух). При этом отмечена его высокая эффективность при борьбе с молью.

Альдрин обладает высокой устойчивостью в окружающей среде, не поддается биохимическому разложению. Промышленное производство альдрина начато в 1950 г., широкое использование отмечено в 70-е гг. XX в. В настоящее время запрещено производство и применение альдрина во многих странах мира; в России запрет действует с 1972 г. В тканях живых организмов подвергается эпоксидированию (превращению двойной связи олефинов в эпоксидное кольцо) с образованием дильдрина. Легко метаболизируется в дильдрин как растениями, так и животными. Биodeградация в почвах происходит достаточно медленно, причем вещество прочно связывается с частицами почвы и устойчиво к выщелачиванию в грунтовые воды. Альдрин классифицирован как умеренно стойкое вещество с периодом полураспада в диапазоне 20 дней – 1,6 года.

Альдрин ядовит для человека. По некоторым оценкам, летальная доза для взрослого составляет около 80 мг/кг массы тела. Альдрин влияет на центральную нервную систему; прямые свидетельства его канцерогенного влияния на человеческий организм отсутствуют. Максимальное остаточное предельное содержание в пище, рекомендуемое ФАО/ВОЗ, изменяется от 0,006 мг/кг молочного жира до 0,2 мг/кг мясного жира.

ПДК в воде – 0,002 мг/л, в воздухе – 0,001 мг/м³.

Дильдрин – $C_{12}H_8Cl_6O$

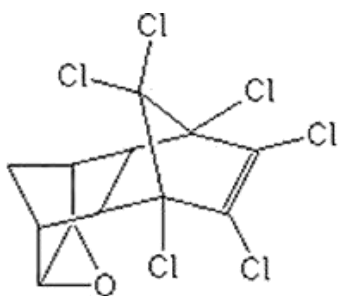


Дильдрин – хлорорганическое высокотоксичное вещество, необычайно сильный инсектицид. Дильдрин появился в 1948 г. после окончания Второй мировой войны и использовался в основном для борьбы с такими почвенными насекомыми, как блошки длинноусые, проволочники и подгрызающие совки. Разработанный в качестве альтернативы ДДТ, дильдрин оказался весьма эффективным инсектицидом и широко использовался в течение 20 лет, начиная с 1950-х и по начало 1970-х гг. Однако в конце 70-х во многих странах мира наблюдалось постепенное снижение производства, а затем последовал запрет на применение в странах Европы. В СССР дильдрин изначально был включен в список запрещенных веществ [19]. В настоящее время данное вещество запрещено в большинстве стран мира. Однако, несмотря на запрет Стокгольмской конвенции, дильдрин до сих пор производится и применяется в качестве инсектицида в Малайзии, Венесуэле, Таиланде, некоторых странах Африки [31]. В Индии дильдрин ограничен в производстве.

Дильдрин отличается высокой устойчивостью в почве – в странах с умеренным климатом имеет период полураспада 3-4 года (в воздухе 4-10 ч).

Дильдрин относится к сильнодействующим ядовитым веществам, поражающим центральную нервную систему (особенно центры блуждающего нерва), печень, почки. Очень токсичен для хладнокровных животных (земноводных, рыб) и насекомых. Для человека чрезвычайно опасен препарат дильдрина в виде аэрозоля, летальная доза (средняя доза вещества, вызывающая гибель всех членов испытываемой группы) при этом резко снижается и достигает значений LD_{100} , равных 8-9 мг/кг, что по токсичности близко к цианидам. Всасывается преимущественно через кожу. Является липофильным соединением [8], то есть накапливается главным образом в жировой ткани. Обладает мутагенным и тератогенным действием. В основном дильдрин (как и альдрин) влияет на центральную нервную систему; при этом прямые свидетельства его канцерогенного влияния на человеческий организм отсутствуют. Максимальное остаточное предельное содержание дильдрина в пище, рекомендуемое ВОЗ/ФАО, изменяется от 0,006 мг/кг молочного жира до 0,2 мг/кг птичьего жира. Опубликованные критерии качества воды лежат в диапазоне 0,1-18 мкг/л [37].

Эндрин – $C_{12}H_8Cl_6O$



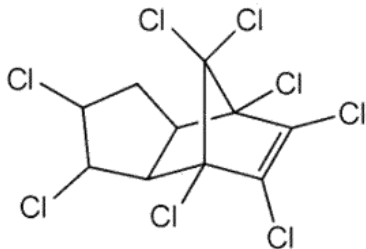
Эндрин – высокотоксичное хлорорганическое вещество, стереоизомер дильдрина. Более чем в 2 раза токсичнее альдрина и в 10-12 раз ДДТ [6]. Является ин-сектицидом, который использовался с 50-х гг. XX в. для борьбы с разнообразными сельскохозяйственными вредителями, в основном встречающимися на хлопке, а также на рисе, сахарном тростнике, кукурузе и других культурах. Применялся также в качестве родентицида. В качестве акарицида использовался для борьбы с

черносморозинным почковым клещом, против которого все другие препараты неэффективны. В настоящее время запрещен для использования во многих странах мира. В России препарат не применялся.

Эндрин очень устойчив в почве – в некоторых случаях период полураспада может достигать 12 лет. Обладает высокой биоаккумулятивной способностью. Так, после непрерывного воздействия эндрина на рыб зарегистрированы значения коэффициентов его аккумуляции в тканях от 14 до 18 000.

Эндрин относится к сильнодействующим ядовитым веществам для теплокровных животных и человека. Очень токсичен для рыб, моллюсков, амфибий и насекомых. Чрезвычайно токсичен для человека при ингаляционном воздействии – так, LD_{50} (полуметальная доза – средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы) эндрина в виде аэрозоля равна LD_{50} синильной кислоты (2 мг/кг). Всасывается через кожу; поражает преимущественно нервную систему. Имеет большой период полувыведения из организма.

Хлордан – $C_{10}H_6Cl_8$



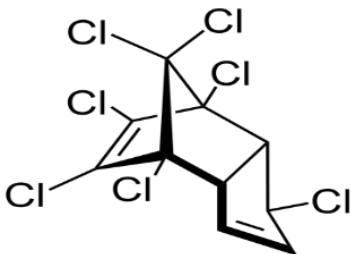
Хлордан – высокотоксичное хлорорганическое вещество, инсектицид. Впервые был синтезирован в 1945 г. и использовался в основном для борьбы с тараканами, муравьями, термитами и другими домашними вредителями. Применялся также как протравитель семян. В настоящее время использование данного препарата запрещено во многих странах мира. Технический хлордан представляет собой смесь по меньшей мере 120 веществ.

Из них 60-75% являются изомерами хлордана, а остальные связаны с эндовеществами, включающими в себя гептахлор, нонахлор и др. Относится к инсектицидам контактного и кишечного действия.

Хлордан отличается высокой устойчивостью в почве и имеет период полураспада около 4 лет; аккумулируется в донных отложениях и живых организмах.

В соответствии с данными ФАО/ВОЗ максимальное остаточное предельное содержание хлордана в пище находится в диапазоне от 0,002 мг/кг молочного жира до 0,5 мг/кг птичьего жира). Опубликованные критерии качества воды лежат в диапазоне 1,5-6 мкг/л. В отношении хлордана имеются свидетельства его разрушительного влияния на эндокринную и иммунную системы, а также возможного канцерогенного воздействия на человека [36].

Гептахлор – $C_{10}H_5Cl_7$



Гептахлор – высокотоксичное хлорорганическое вещество, инсектицид. Применялся для борьбы с почвенными насекомыми и термитами, с насекомыми-вредителями хлопка, саранчой и малярийными комарами, а также в качестве инсектицидной добавки к протравителям семян. В настоящее время препарат запрещен во многих странах мира, в России запрет действует с 1986 г.

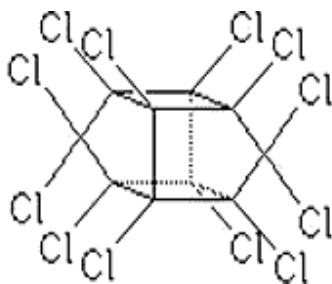
Относится к несистемным пестицидам кишечного действия. Химически более инертен, чем хлордан.

В ходе трансформации веществ в почве, растениях и жи-вотных гептахлор преобразуется в гептахлор эпоксид, который в биологических системах более устойчив. Период полураспада гептахлора в почвах умеренной климатической зоны составляет 0,75-2 года. Обладает высокой способностью к биоаккумуляции.

Характеризуется высокой острой и хронической токсичностью (в пределах 60-300 мг/кг). Резко возбуждает, а затем угнетает нервную систему человека, оказывает токсическое действие на ряд органов и систем; всасывается через кожу, является липофильным соединением. Данных о влиянии гептахлора на человеческий организм в настоящее время мало, однозначных доказательств его канцерогенного действия в проведенных исследованиях не приводится.

Максимальное остаточное предельное содержание гептахлора в пище, рекомендуемое ВОЗ/ФАО, изменяется от 0,006 мг/кг молочного жира до 0,2 мг/кг птичьего жира [37].

Мирекс – $C_{10}Cl_{12}$



Мирекс – высокотоксичное хлорорганическое вещество, инсектицид. Использование мирекса в пестицидных составах началось в середине 50-х гг. XX в. в основном для борьбы с муравьями. Мирекс применяли также для повышения огнестойкости (антипирена) пластмасс, каучуков, краски, бумаги и электротоваров. Составы технических марок мирекса содержат 95,1% мирекса и 2,58% хлордекона (остальная часть не указывается). В настоящее время данное вещество запрещено к применению во многих странах мира, в России данный препарат не использовался.

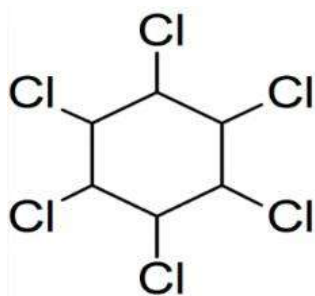
Мирекс считается одним из наиболее устойчивых в окружающей среде пестицидов. Его период полураспада в почве достигает 10 лет. Коэффициенты накопления данного вещества в тканях розовой креветки и бычьеголового пимефалеса равны соответственно 2600 и 51400. Благодаря своей относительной летучести Мирекс в состоянии переноситься на большие расстояния.

Острая токсичность Мирекса для млекопитающих носит умеренный характер, но данный препарат токсичен для рыб.

Имеются факты, свидетельствующие о том, что Мирекс может вызывать эндокринные нарушения у человека и, возможно, является потенциальным канцерогеном [37].

Хлордекон был получен в 1951 г., в период с 1951 по 1975 г. в США было произведено 1,6 млн кг хлордекона. В 1976 г. производство и экспорт технического хлордекона из США были прекращены. Более 90% общего объема хлордекона, произведенного в этот период, было экспортировано в страны Европы, Азии, Латинской Америки и Африки. В настоящее время его применение запрещено.

Хлордекон устойчив в окружающей среде, способен перемещаться на большие расстояния, обладает высокой способностью к биоаккумуляции. Относится к липофильным веществам. Наибольшую опасность представляет для гидробионтов. Обладает острой и хронической токсичностью, нейротоксичен, иммунотоксичен, токсичен для репродуктивной системы, печени и скелетно-мышечной системы [1]. В опытах на животных выявлена высокая онкогенная активность хлордекона [32]. Основной путь поступления в организм – оральный, основной орган-накопитель данного вещества – печень.



Линдан – $C_6H_6Cl_6$

Линдан – инсектицид, общепринятое название гамма-изомера 1, 2, 3, 4, 5, 6 – гексахлорциклогексана (ГХЦГ). Свойствами сильнодействующего инсектицида обладает только гамма-изомер. Широко использовался для борьбы с широким спектром растительоядных и почвенных вредителей, паразитов животных и человека [23]. Если говорить об истории применения линдана, то он был одним из наиболее широко используемых инсектицидов в мире.

Его инсектицидные свойства были обнаружены в начале 1940-х гг.

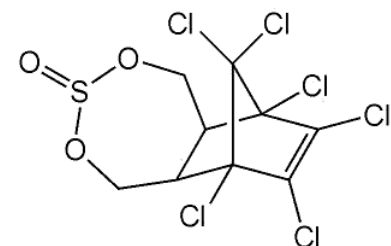
Общее количество линдана, использованное в мире с 1950 по 2000 г. для нужд земледелия, животноводства, лесного хозяйства, здравоохранения и для других целей, оценивается примерно в 600 000 т.

Линдан и другие изомеры ГХЦГ отличаются относительной стойкостью в почве и воде, период полураспада в данных природных средах составляет соответственно 1 и 2 года. В водной среде при $pH = 5-7$ период полураспада линдана составляет 2 года, при $pH = 9$ – от 43 до 182 дней. Он устойчив к воздействию света – не подвергается прямому фотолизу ни в атмосфере, ни в воде, ни в почве. Линдан очень медленно разлагается под воздействием микроорганизмов; в анаэробной среде разложение происходит быстрее, чем в присутствии кислорода. ГХЦГ длительно сохраняется в почве: через 3 года после обработки в почве обнаруживалось 5% препарата. В водоемы ГХЦГ поступает из почвы с поверхностными стоками и ирригационными водами, из воды мигрирует по водным биологическим цепям [1]. В составе атмосферного воздуха переносится на большие расстояния.

Благодаря своей относительно низкой липофильности ГХЦГ значительно меньше биоаккумулируется, чем другие хлорорганические соединения. Для беспозвоночных и рыб линдан умеренно токсичен, для пчел и других насекомых – высоко токсичен [37].

Воздействие на человека происходит в основном в результате употребления в пищу зараженных растений, животных и продукции животноводства. В ряде исследований показано, что линдан не обнаруживает мутагенного влияния, но оказывает вредное воздействие на эндокринную систему человека.

Препарат в настоящее время запрещен к применению, за исключением случаев его использования в фармацевтических целях против паразитов человека.



Эндосульфан – $C_9H_6Cl_6O_3S$

Эндосульфан – хлорорганический инсектицид широкого спектра действия, существующий в виде двух биологически активных изомеров: альфа- и бета-эндосульфана.

Данное вещество использовали в качестве инсектицида в основном при обработке хлопчатника, кукурузы, масличных

и овощных культур, грибов, оливковых деревьев, хмеля, сорго, табака, какао, чая, кофе, соевых бобов, риса, сахарного тростника, лесного ореха, бобовых, фруктовых и ягодных культур. Эндосульфан был получен в начале 1950-х гг. По оценкам, в 1984 г. ежегодное мировое производство эндосульфана оценивалось в 10 000 тонн. В настоящее время он запрещен по меньшей мере в 60 странах, при этом в прежних видах применения вводятся замены, а его производство сокращается. Тем не менее, эндосульфан по-прежнему используется в различных регионах мира.

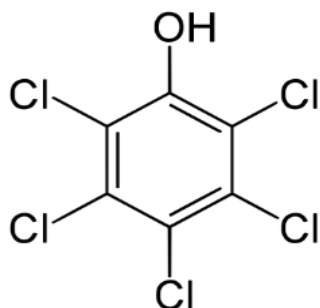
Существует достаточно информации о высокой летучести эндосульфана, подтверждающей способность к переносу в атмосфере на большие расстояния. В водных объектах эндосульфан устойчив к фотолизу; быстрый гидролиз наблюдается только при высоких значениях pH; не подвержен быстрой биodeградации [1].

Эндосульфан обладает высокой токсичностью для большинства беспозвоночных и позвоночных, включая человека, причем α -изомер, как правило, проявляет большую токсичность, чем β -изомер. Эндосульфан проявляет высокую токсичность для водных беспозвоночных и рыбы.

Подтвержденные значения коэффициентов биологического накопления эндосульфана варьируют для рыбы от 1000 до 3000, для водных беспозвоночных – от 12 до 600, и для водорослей – до 3278, то есть потенциал биоконцентрации несколько ниже порогового значения (5000).

Эндосульфан обладает высокой токсичностью для людей и большинства таксонов животных, демонстрируя как острые, так и хронические эффекты при относительно низких уровнях воздействия. Несколько стран пришли к выводу, что эндосульфан обуславливает неприемлемые риски или причиняет неприемлемый ущерб здоровью человека и окружающей среде, и запретили и/или серьезно ограничили его применение. Однако информация о его генотоксичности и его способности вызывать эндокринные нарушения не является на сегодняшний день полностью достоверной [11].

Пентахлорфенол – C_6Cl_5OH

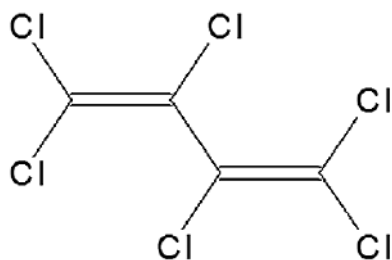


Пентахлорфенол – высокотоксичное органическое вещество, инсектицид (термитцид), фунгицид, избирательный контактный гербицид (дефолиант). Широко использовался также в противообрастающих красках и других материалах (например, в текстиле, чернилах, красках, дезинфицирующих и моющих средствах) в качестве ингибитора ферментации. Хотя точные данные по мировому производству пентахлорфенола неизвестны, его производство в США оценивается в 7 257 тонн/год. В 2010 г. в Мексике произведено около 7 000 тонн/год, 80% которого экспортировалось. В 1997 г. в Китае производилось 10 000 тонн/год. В настоящее время применение данного вещества запрещено во многих странах.

Пентахлорфенол способен к переносу на большие расстояния, обладает высокой токсичностью для живых организмов (особенно для водных организмов) и высокой способностью к биоаккумуляции. Скорость его фоторазложения в воде возрастает с ростом pH: так, при pH 3,3 период полураспада равен 100 ч, а при pH 7,3 – 3,5 ч. Полный распад в почвенных взвешах занимает более 72 суток; другие авторы сообщают о периоде полураспада в почвах, равном 23-178 суток [22].

У людей, имевших многолетний контакт с пентахлорфенолом, находили хлоракне и нарушение липидного обмена, увеличение числа воспалительных заболеваний кожи и подкожной клетчатки, верхних дыхательных путей, возрастание незрелых форм лейкоцитов в крови, увеличение активности холинэстеразы крови, щелочной фосфатазы, уровня гамма-глобулинов и снижение уровня кальция, а также нарушение проводимости по чувствительным волокнам. При длительном контакте с пентахлорфенолом описаны случаи гепатита, острой

лейкемии. Кроме того, имеются данные об эмбриотоксическом и канцерогеном действии пентахлорфенола [6].



Гексахлорбутадиен – C_4Cl_6

Гексахлорбутадиен – высокотоксичное органическое вещество, инсектицид.

Применялся главным образом в качестве инсектицида для борьбы с виноградной филлоксерой. Обладает также фумигационными и гербицидными свойствами [7, 12]. В настоящее время использование гексахлорбутадиена запрещено во многих странах.

Оценочный период полураспада в воздухе колеблется от 60 дней до 3 лет, в природных водах – от 4 до 52 недель, в почве – от 4 до 26 недель. Гексахлорбутадиен не подвергается быстрой биodeградации. Разлагается под действием щелочей, но устойчив к разложению под действием солнечного света. Коэффициенты бионакопления для различных видов рыб достигают значений 6608–7555, что выше порогового (5000).

Вещество является липофильным, то есть обладает способностью накапливаться в жировых тканях.

Отравления у человека возникают при поступлении гексахлорбутадиена в желудочно-кишечный тракт, дыхательные пути и при нанесении на кожу. Клиническая картина отравления проявляется в поражении нервной системы, нарушении координации движений, появлении параличей. Исследования генотоксичности в рамках анализа мутагенности выявили индуцированные хромосомные aberrации. Подтверждены повреждения почек, нефрона после единственной дозы гексахлорбутадиена для человека [1].

10.3. Диоксины

В общем виде к диоксинам относят большую группу хлорорганических высокотоксичных загрязняющих веществ – полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ). Кроме того, существуют также и полибромированные дибензо-*p*-диоксины (ПБДД) и полибромированные дибензофураны (ПБДФ). Количество изомеров на основе диоксинов и фуранов, включая хлорированные, бромированные и смешанные, превышает тысячу.

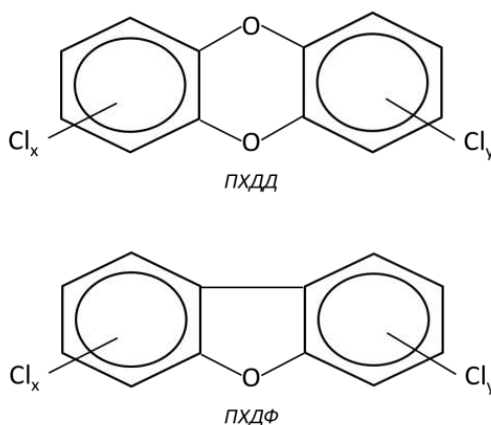
Собственно **диоксин** – обиходное название 2,3,7,8-тетрахлор-дибензопарадиоксина (ТХДД) – $C_{12}H_4Cl_4O_2$. Это наиболее токсичное и хорошо изученное вещество, относящееся к классу полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов (ПХДД – $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO_2$) и сходных с ними по химическому строению полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ – $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO$).

ПХДД и ПХДФ могут содержать от 1 до 8 атомов хлора. Диоксины и фураны имеют соответственно 75 и 135 возможных изомеров положения.

Полихлорированные дибензо-*p*-диоксины – группа гетероциклических полихлорированных соединений, основу которых составляют два ароматических кольца, связанных между собой двумя кислородными мостиками (75 конгенов).

Полихлорированные дибензофураны – группа гетероциклических полихлорированных соединений, основу которых составляют два ароматических кольца, связанных между собой одним кислородным мостиком (135 конгенов).

Химические, физические и биологические свойства диоксинов обусловлены в основном их общей химической природой, в том числе количеством атомов галогена и их положением в молекуле.



Эти вещества являются побочными продуктами производства других химических веществ и мусоросжигания. Высокотемпературные процессы (200-1200 °С) и/или неполное сгорание, наличие хлора и органического углерода – основные условия, способствующие образованию диоксинов. Их происхождение связано в первую очередь с производством и использованием хлорорганических соединений (химическая, текстильная и целлюлозно-бумажная промышленность), а также утилизацией промышленных и коммунальных отходов.

Диоксины относят к глобальным экотоксикантам, обладающим мощным иммунодепрессантным, мутагенным, канцерогенным, тератогенным и эмбриотоксическим действием. Диоксины липофильны, то есть обладают способностью накапливаться в жировой ткани. Обладают острой и хронической токсичностью, срок их скрытого действия может быть достаточно велик (от 10 дней до нескольких недель, а иногда и нескольких лет). Причина исключительной токсичности диоксинов во многом заключается в их способности точно вписываться в рецепторы живых организмов и подавлять или изменять их жизненные функции. Диоксины имеют высокое сродство к специфическому цитоплазматическому белку – Ah-рецептору (англ. Aryl hydrocarbon receptor), являющемуся сенсором попадания в клетку молекул ксенобиотиков.

Признаками поражения диоксинами являются снижение веса, потеря аппетита, развивающееся поражение век, появление угреобразной сыпи на лице и шее, не поддающейся лечению. Наступают крайняя депрессия и сонливость. В дальнейшем поражение диоксином приводит к нарушениям функции нервной системы, обмена веществ, изменению состава крови. Диоксины нарушают функции печени, что сопровождается накоплением в клетках токсических продуктов, нарушением обмена веществ.

Долгое время название этого вещества ассоциировалось с Южным Вьетнамом и итальянским городом Севезо, жители которых сполна ощутили насколько смертоносно данное соединение. Специфическим заболеванием, сопровождающим отравление диоксином, является *хлоракне* (рецидивирующее воспаление сальных желез), которое сопровождается ороговением кожи, нарушением пигментации, изменением порфиринового обмена в организме. Диоксиновая проблема остро проявилась после применения американцами во Вьетнаме «Эйджен оранджа» (англ. *Agent Orange*, оранжевый реагент – название смеси дефолиантов и гербицидов синтетического происхождения, содержащей в качестве примеси значительные количества диоксинов). Генетические последствия этой химической войны, сказавшиеся на вьетнамских детях, заставили мир осознать высокую опасность диоксинов. Самое известное массовое отравление людей диоксинами произошло в 1976 г. в итальянском городе Севезо, когда во время взрыва на заводе в атмосферу было выброшено 20 килограммов диоксинов. Уже через несколько часов на коже жителей города появились красные пятна, а два месяца спустя на лицах людей, которые получили наибольшие дозы вещества, появились прыщи – *хлоракне* [37].

В организм человека в среднем 87% диоксинов поступает через пищеварительную систему, остальные 13% – через органы дыхания и кожу. Попадая в организм, диоксины

распределяются крайне неравномерно, при этом основная доля аккумулируется в жировой ткани (табл. 10.1).

При оценке поступления диоксинов в организм человека устанавливают следующие показатели:

- Предельная доза суточного потребления диоксинов (СПД);
- Предельная доза недельного потребления диоксинов (НПД).

Таблица 10.1

**Эффективность накопления 2,3,7,8-ТХДД в органах, тканях
и выделениях человека в сравнении с кровью* (цит. по [29])**

Орган, ткань, выделения	Коэффициент распределения
Жировая ткань	300
Кожа	30
Печень	25
Грудное молоко	13
Стенки кишечника	10
Органы с интенсивным кровообращением (мозг, селезенка, щитовидная железа)	10
Почки	10
Мышцы	7
Фекалии	4
Желчь	0,5
Плацента (кровь плода)	0,1
Моча	0,00005
Кровь*	1

В табл. 10.2 приведены значения предельно допустимого СПД в различных странах. Кроме норм допустимого потребления диоксинов человеком устанавливаются предельные нормы их содержания в объектах окружающей среды, а также нормы допустимых техногенных выбросов этих соединений промышленными предприятиями.

Установленные в России предельно допустимые уровни содержания диоксинов в объектах окружающей среды представлены в табл. 10.3.

Так как диоксины представляют собой сложную смесь изомеров, различающихся по токсичности, то для оценки опасности различных смесей изомеров была разработана международная шкала коэффициентов эквивалентной токсичности – ТЭ. За рубежом этот эквивалент токсичности выражают символом I-TEQ (International Toxicity Equivalent). За единицу токсичности принят токсический эффект наиболее токсичного для живых организмов соединения этой группы – 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксина (ТХДД). Для расчета эквивалентной токсичности (ТЭ) изомера диоксина его массовую концентрацию умножают на соответствующий коэффициент эквивалентной токсичности (табл. 10.4).

ПХДД и ПХДФ характеризуются высокой устойчивостью в окружающей среде (период полураспада ТХДД в почве составляет в среднем от 10 до 12 лет, в воде и донных отложениях – несколько десятилетий) и способностью к биоаккумуляции. Они проникают практически во все объекты окружающей среды: воздух, почву, воду, донные отложения, живые организмы, и накапливаются в них [10]. В табл. 10.5 приведены уровни содержания диоксинов в различных компонентах экосистем.

Таблица 10.2

Предельно допустимое суточное потребление диоксинов (цит. по [29])

Страна	СПД, пг/кг/сут.
Германия	1
Нидерланды	4
Дания	5
Италия	<10
Канада	<10
Россия	10

Таблица 10.3

**Установленные в России нормативные значения концентраций
диоксинов (ПХДД и ПДДФ) в различных средах
(в пересчете на 2, 3, 7, 8-ТХДД)**

Объекты	Единицы измерения	Норматив	Регламентирующий документ
Предельно допустимые концентрации			
Атмосферный воздух	пг/м ³	0,5	Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.014-94 «Предельно допустимая концентрация (ПДК) полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов в атмосферном воздухе населенных мест»
Почва	нг/кг	0,33	Приказ МЗ СССР от 08.09.86 г. № 697 ДСП
Питьевая вода, грунтовые и поверхностные воды, места водозабора	пг/л	20 1	Приказ МЗ СССР № 142-9/105 от 05.05.1991 г. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315-03
Допустимые уровни, не более			
Пищевые продукты:			Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.2401-08 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»
Молоко (в пересчете на жир)	мг/кг	0,000005	
Яйца куриные (в пересчете на жир)		0,000003	
Рыба		0,000004	
Мясо (в пересчете на жир)		0,000003	

Таблица 10.4

**Коэффициенты эквивалентной токсичности диоксинов
(по шкале ВОЗ)**

Конгенер	Величина ТЭ
Дибензо-п-диоксины (ПХДД)	
2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин	1
1,2,3,7,8-пентахлордибензодиоксин	1
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензодиоксин	0,1
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензодиоксин	0,1
1,2,3,7,8,9-гексахлордибензодиоксин	0,1
1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензодиоксин	0,01
Октахлордибензодиоксин	0,0001
Дибензофураны (ПХДФ)	
2,3,7,8-тетрахлордибензофуран	0,1
1,2,3,7,8-пентахлордибензофуран	0,05
2,3,4,7,8-пентахлордибензофуран	0,5
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензофуран	0,1

1,2,3,6,7,8-гексахлордифенилэтер	0,1
1,2,3,7,8,9-гексахлордифенилэтер	0,1
2,3,4,6,7,8-гексахлордифенилэтер	0,1
1,2,3,4,6,7,8-гептахлордифенилэтер	0,01
1,2,3,4,7,8,9-гептахлордифенилэтер	0,01
Октахлордифенилэтер	0,0001

Примечание: 1 нг ТЭ означает, что это смесь ПХДД и ПХДФ, которая соответствует 1 нг 2,3,7,8-ТХДД.

Таблица 10.5

**Средние концентрации ПХДД/ПХДФ (I-TEQ)
в природных средах и донных отложениях [17]**

Регион	Вода, нг/л		Воздух, нг/м ³	Почва, нг/кг		Донные осадки, нг/кг
	речная	питьевая		город	село	
Сев. Америка	—	0,05	0,09	8,0	—	3,9
Зап. Европа	2,5	—	0,01	3,8	1-3	40
Россия:						
Уфа	2-5	0,1-0,2	0,07	3,2	0,35	1,2-28,4
Иркутск	—	0,5-4,0	—	3-40	—	7,7
Владимир	—	—	0,9	13-52	—	—
Москва	—	—	0,4-1,6	7,5-185	—	—
США	0,013	0,013	0,02	—	27	—
Италия	0,05	0,05	0,04	50	10	—

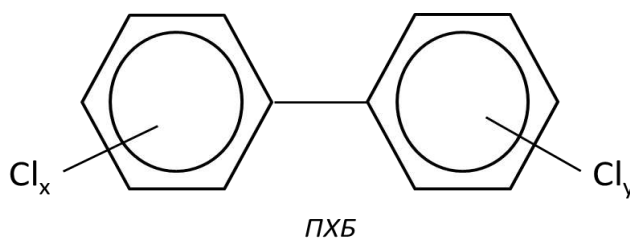
Как в атмосфере, так и водной среде более 90% ПХДД и ПХДФ находятся в адсорбированном состоянии. Попадая с атмосферными осадками в почву, они накапливаются в поверхностном слое и практически не подвергаются выщелачиванию. Эти соединения чрезвычайно устойчивы к гидролизу и микробиологической деструкции. Так, из 100 штаммов микроорганизмов, способных разлагать персистентные хлорорганические соединения, только пять могут разрушать ПХДД; некоторые микроорганизмы в результате деструкции диоксинов уменьшают их количество на 4-5% за 90 дней. При облучении светом с длиной волны менее 310 нм диоксины подвергаются дехлорированию. Ультрафиолетовое излучение сокращает время полураспада данных токсикантов, в связи с чем может быть использовано в качестве эффективного метода их разрушения.

Химическая деструкция диоксинов в основном заключается в их дехлорировании под влиянием различных химических веществ (растворов щелочей и полиэтиленгликоля, диметилсульфоксида). В результате реакций замещения некоторого количества хлора в веществе на другие функциональные группы, как правило, происходит снижение его токсичности.

Для снижения уровня загрязнения диоксинами природных вод весьма эффективно применение порошкообразных сорбентов, в том числе активированного угля. Данным способом возможно удаление до 90% диоксинов, но преимущественно из низкохлорированных изомеров [21].

10.4. Полихлорированные бифенилы

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) – группа органических соединений, включающая в себя все хлорзамещенные производные дифенила, отвечающие общей формуле $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ (n находится в диапазоне 1-10).



Полихлорбифенилы (ПХБ) представляют собой сложные смеси хлорсодержащих углеводородов. Теоретически существует 209 хлорбифениловых гомологов и изомеров (конгенеров) (табл. 10.6), но в виде промышленных продуктов производится около 130 из них. Это промышленные или побочные продукты, образующиеся в промышленных технологических процессах. Часть ПХБ образуется как побочный продукт в процессе сжигания мусора, например при сжигании твердых городских отходов.

По своим физико-химическим свойствам ПХБ близки к диоксинам: обладают относительно низкой летучестью, плохо растворимы в воде, липофильны (хорошо растворяются в жирах), легко сорбируются на поверхности аэрозолей.

ПХБ – это смесь соединений с разным содержанием хлора (от 40 до 60%), возникающая при хлорировании бифенила. Их синтез впервые был описан еще в 1881 году, а промышленное производство началось в конце 1920-х гг. [59]. По литературным данным, общее количество произведенных в мире ПХБ оценивается в 1,5 млн тонн [17]. Их применяли в основном в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах и конденсаторах под названиями «Совтол» и «Совол», а также пластификаторов при производстве полимерных материалов, смазок и фунгицидов для защиты древесины [17, 37].

Таблица 10.6

Конгенеры полихлорированных бифенилов

Название ПХБ	Эмпирическая формула	Содержание хлора (%)	Число изомеров
Бифенил	$C_{12}H_{10}$	0	1
Монохлорбифенил	$C_{12}H_9Cl$	19	3
Дихлорбифенил	$C_{12}H_8Cl_2$	32	12
Трихлорбифенил	$C_{12}H_7Cl_3$	41	24
Тетрахлорбифенил	$C_{12}H_6Cl_4$	49	42
Пентахлорбифенил	$C_{12}H_5Cl_5$	54	40
Гексахлорбифенил	$C_{12}H_4Cl_6$	59	42
Гептахлорбифенил	$C_{12}H_3Cl_7$	63	24
Октахлорбифенил	$C_{12}H_2Cl_8$	66	12
Нонахлорбифенил	$C_{12}HCl_9$	69	3
Декахлорбифенил	$C_{12}Cl_{10}$	71	1

При этом данные соединения долгое время не рассматривали как опасные, а промышленные смеси на их основе и ПХБ-содержащая продукция производились во многих странах мира практически без ограничений. Использовали ПХБ в электротрансформаторах и конденсаторах в виде лаков, восков, синтетических смол, эпоксидных красок и красок для подводных частей кораблей, покрытий, смазочно-охлаждающих эмульсий, жидких теплоносителей, рабочих жидкостей и др. Поэтому практически в любой индустриально развитой стране имеются загрязненные территории, нуждающиеся в очистке.

Полихлорированные бифенилы высокотоксичны, при этом их острая токсичность сравнительно низка. Попадая в организм, ПХБ хорошо всасываются в желудочно-кишечном тракте, лёгких, проникают через кожу и накапливаются в основном в жировой ткани. Симптомами воздействия ПХБ на человека являются раздражение глаз, вялость, головные боли и боль в горле, заболевания кожи (хлоракне). Обладая кумулятивными свойствами, ПХБ способны в больших количествах накапливаться в тканях и органах, принося значительный

вред состоянию организма. ПХБ вызывают поражения печени, почек, нервной системы, кожи (нейродермиты, экземы, сыпи). Данные вещества способны проникать через плаценту и выделяться с материнским молоком. Попадая в организм плода и ребенка, ПХБ способствуют развитию врождённого уродства и детской патологии (снижение иммунитета, поражение кроветворения, отставание в развитии). Опасность ПХБ для здоровья человека заключается, прежде всего, в том, что они являются мощными факторами подавления иммунитета («химический» СПИД), а также оказывают канцерогенное и мутагенное действие. ПХБ могут вызывать эмбриотоксический эффект, проявляющийся в снижении числа мест имплантации, количества новорождённых и увеличении продолжительности беременности.

Экологические проблемы, связанные с ПХБ, заключаются прежде всего в том, что данные соединения практически не разрушаются и способны накапливаться в биологических объектах и продуктах питания. Являясь ксенобиотиками – чуждыми природной среде веществами, ПХБ присутствуют во всех природных компонентах, включая атмосферный воздух, осадки, воду, донные отложения, почву, растения, а также в организмах человека и животных. Следует отметить, что для живых организмов опасны не только сами ПХБ, но и диоксины, которые образуются при производстве данных веществ, их использовании и обезвреживании (при температурах ниже 1200 °С).

В атмосфере ПХБ находятся в двух агрегатных состояниях: частично в аэрозолях и преимущественно в газовой фазе. Соотношение между газовой и аэрозольной фазами зависит от физико-химических свойств, концентраций, а также температуры, давления и влажности окружающего воздуха. Над океаном парогазовая фаза составляет 95-100%, над континентом – 40-90%. По многочисленным оценкам, ПХБ имеют периоды полураспада в воздухе от трех недель до двух лет (за исключением моно- и дихлорбифенилов) [37].

«Фоновое загрязнение» ПХБ в атмосферном воздухе колеблется от 0,5 до 50 нг/м³; ПДК 1 мкг/м³ (табл. 10.7).

Таблица 10.7

**Установленные в России нормативные значения концентраций
полихлорированных бифенилов**

Объекты	Единицы измерения	Норматив	Регламентирующий документ
Предельно допустимые концентрации			
Атмосферный воздух	мкг/м ³	1	Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.014-94 «Предельно допустимая концентрация (ПДК) полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов в атмосферном воздухе населенных мест»
Почва	мг/кг	0,06	Приказ МЗ СССР от 08.09.86 г. № 697 ДСП
Питьевая вода, грунтовые и поверхностные воды, места водозабора	мкг/л	1	Приказ МЗ СССР № 142-9/105 от 05.05.1991 г.; Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07 “Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования” Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315-03

<i>Допустимые уровни, не более</i>			
Пищевые продукты: рыба и рыбопродукты (в пересчете на жир)	мг/кг	5	Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.2401-08 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»

В природные воды ПХБ попадают с атмосферными осадками и в результате поверхностного стока, с ирригационными или сточными водами. «Фоновое загрязнение» поверхностных вод составляет от нескольких нг до 500 нг/л. ПДК – 1 мкг/л (табл. 10.7). Содержание ПХБ в донных осадках превышает их концентрацию в воде. В водной среде адсорбция является определяющей стадией аккумуляции ПХБ. При этом мелкие частицы содержат больше ПХБ, чем более крупные.

В поверхностных водах ПХБ сорбируются на взвешенных в воде частицах и оседают на дно, где происходит их накопление и поглощение гидробионтами, поэтому водные организмы часто служат индикаторами экологической ситуации. Экспериментальные данные свидетельствуют об избирательной способности разных видов к аккумуляции токсикантов. Так, при одном и том же уровне загрязнения коэффициент накопления ПХБ роголистником погруженным (*Ceratophyllum demersum* L.) имел значение, равное 1225, а стрелолистом стрелолистным (*Sagittaria sagittifolia* L.) – 11,4 [25].

ПХБ имеют достаточно большие периоды полураспада во взрослых особях рыб: например, при восьмилетнем изучении угрей было обнаружено, что полураспад хлорбифенила превышал десять лет [37].

Фоновое содержание полихлорированных бифенилов в почвах определяется, прежде всего, масштабами их регионального и глобального атмосферного переноса от антропогенных источников.

Основные процессы, регулирующие подвижность ПХБ в почве, связаны с адсорбцией, выщелачиванием и испарением. Процесс адсорбции данных соединений частицами почвы протекает очень быстро и определяется количеством и физико-химическими свойствами самих веществ, физико-химическими и биологическими свойствами почв, а также природно-климатическими факторами. Как правило, максимальное количество ПХБ сосредоточено в верхнем 20-сантиметровом слое почвы. Однако в районах локального загрязнения их содержание в почвенном профиле изменяется в достаточно широких пределах. Наиболее прочно загрязняющие вещества сорбируются на тонких илесто-гумусовых частицах. В таком состоянии они проявляют высокую устойчивость к физико-химическому и биологическому разложению.

Максимальной адсорбционной способностью обладают тяжелые, хорошо гумусированные почвы.

ПХБ способны перемещаться вниз по профилю, загрязняя поверхностные и грунтовые воды. В процессе миграции ПХБ концентрируются преимущественно на геохимических барьерах (в органогенных и иллювиальных горизонтах). При перераспределении гомологических групп ПХБ наблюдается следующая закономерность: наиболее токсичные (тяжелые, высокохлорированные конгенеры) накапливаются в верхней части профиля, а менее токсичные (легкие и мобильные низкохлорированные бифенилы), мигрируют вниз по профилю. Конгенерный состав ПХБ изменяется также от повышенных форм рельефа к пониженным: в почвах элювиальных ландшафтов преобладают высокохлорированные бифенилы, а в аккумулятивных – низкохлорированные [9].

Время полувыведения ПХБ из почв колеблется в пределах 2,5-45 лет. ПДК – 0,06 мг/кг (табл. 10.7).

Значительные превышения ПДК ПХБ наблюдаются вблизи производящих и использующих данные соединения предприятий [2, 3, 5, 16]. Весьма интересными представляются данные по изучению содержания и перераспределения ПХБ в почвах г. Серпухова (Московская обл.), где в течение 25 лет их применяли на НПО «Конденсатор», использовавшем ПХБ для заполнения конденсаторов. В конце 1980-х гг. производство было остановлено, при этом уровень содержания ПХБ в почвах вблизи предприятия достигал величин, превышающих ПДК в 6 000 раз. Изучение степени загрязнения почвенного покрова Серпухова ПХБ началось более 30 лет назад. Первые исследования были проведены НПО «Тайфун» в 1987–1988 гг. Именно тогда и были зафиксированы чрезвычайно высокие уровни содержания ПХБ в почвах, которые составили десятки тысяч мг/кг. К 2007-2010 гг. в поверхностном почвенном слое города содержание ПХБ уменьшилось более чем на 40%. Площадь почв с уровнями загрязнения ниже 1ПДК увеличилась до 74% от всей территории города [24].

Результаты исследований, проведенных в 2014-2015 гг. [4], показывают, что почвенный покров г. Серпухова неравномерно загрязнен ПХБ. В первую очередь это обусловлено влиянием таких факторов, как естественная деструкция и пространственный перенос ксенобиотиков с почвенными и подземными водами по элементам рельефа и по почвенному профилю, а также миграция с воздушными потоками в виде аэрозолей или парогазовой фазы по направлению преобладающих ветров. При этом максимальное загрязнение приурочено к территории, непосредственно прилегающей к заводу «Конденсатор» с южной стороны и служившей в прошлом производственной площадкой. Здесь суммарная концентрация ксенобиотиков превышает значение ПДК в 47 раз. Уровни, не превышающие ПДК, отмечаются уже на расстоянии 0,5 км от завода – 0,04 ПДК. А зарегистрированное минимальное содержание ПХБ, не имеющее достоверных различий с фоном, наблюдалось в точках, расположенных в 1 км от промзоны в парке им. Олега Степанова, – 0,02 ПДК – табл. 10.8.

Таблица 10.8

Содержание ПХБ в почвах г. Серпухова [4]

Точка пробоотбора	Расстояние от завода, м	Суммарная концентрация ПХБ, нг/кг
1 (1-3 площадки)	250	2 800±900
2 (4-7 площадки)	500	2,3±0,3
3 (8-11 площадки)	1 000	1,3±0,4
Фон (12-14 площадки)	10 000	1,2±0,2
ПДК		60

В результате исследований почвенного покрова на территории Республики Беларусь установлено, что почвы практически всех объектов, использующих ПХБ-содержащее оборудование на открытых площадках, в той или иной степени загрязнены. Следовательно, изучение почв в местах установки и хранения ПХБ-содержащего оборудования представляется весьма важным и с точки зрения обнаружения загрязнения окружающей среды в пределах расположения объектов, и с позиции оценки распространения ПХБ с водными и воздушными потоками на прилегающие территории. В этих условиях создается реальная угроза накопления ПХБ в сельскохозяйственной продукции, в других биотических компонентах и их поступления в организм человека. Наиболее высокие уровни накопления ПХБ за пределами площадок их использования выявлены в супераквальных ландшафтах, которые должны рассматриваться как территории повышенного экологического риска.

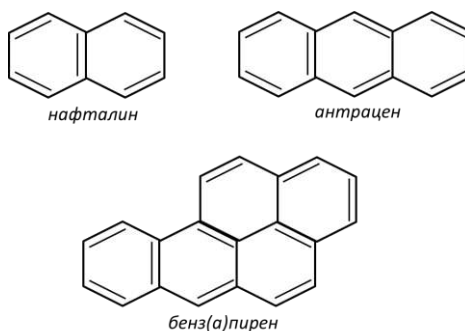
По данным многочисленных исследований, из почвы в растения переходит только порядка 30% ПХБ, содержащихся в почве, – коэффициенты биоаккумуляции колеблются в диапазоне от 0,23 до 0,34. При этом накопление токсикантов происходит в корнях растений; для стеблей, листьев и плодов аккумуляция СОЗ не характерна [35]. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что корневое поглощение лимитируется в основном диффузией, и гидрофобные органические вещества не способны к транслокации из корневой системы

растения в его надземную часть [39]. В надземные части растений ПХБ поступают главным образом из загрязненного воздуха.

В отличие от растений, в которые переходит лишь третья часть загрязняющих веществ, содержащихся в почве, дождевые черви выступают как мощные биоконцентраторы. Коэффициенты аккумуляции ПХБ тканями дождевых червей *Lumbricina* имеют довольно высокие значения [4], обусловленные значительным содержанием жиров в биомассе земляных червей. При этом ПХБ растворяются в жирах, и их накопление в тканях не вызывает острых токсических эффектов. Полученные для ПХБ данные полностью подтверждаются аналогичными исследованиями миграции диоксинподобных загрязняющих веществ в системе «почва – дождевые черви», проведенными ранее [15]. Способность дождевых червей *Lumbricina* накапливать в себе СОЗ обуславливает возможность их использования в качестве высокочувствительных биоиндикаторов при мониторинге загрязнения почвенного покрова ПХБ, особенно для выявления их низких концентраций.

10.5. Полиароматические углеводороды

Полициклическими ароматическими углеводородами, полиаренами (ПАУ) называют большую группу химических соединений, содержащих два и более бензольных кольца. К ПАУ относятся сотни химических веществ, в том числе нафталин, пирен, бенз(а)пирен, антрацен, фенантрен и др.



Основными природными источниками поступления данных углеводородов в окружающую среду являются вулканические извержения, лесные пожары и жизнедеятельность организмов. Содержание маркерного соединения этой группы – бенз(а)пирена в вулканических выбросах может достигать 6 мкг/кг вещества. Это означает, что с учетом количества ежегодных вулканических выбросов в биосферу Земли ежегодно поступает до 24 тонн одного только бенз(а)пирена с пеплом и до сотен тонн – с лавой (цит. по [30]). При этом вулканические источники полиаренов локальны, тогда как лесные пожары, ежегодно уничтожающие значительные площади, можно рассматривать как один из глобальных факторов поступления ПАУ в окружающую среду [18].

К биогенным источникам ПАУ относятся растения, водоросли, фитопланктон и микроорганизмы [33]. Растения интенсивно синтезируют ПАУ в период активной вегетации [13, 34]. Образование биогенных ПАУ (например, 1-метил-7-изопропил-фенантрена и 1,7-диметилфенантрена) происходит в результате превращения абиетиновой и пимаровой кислот – наиболее часто встречающихся в качестве компонентов смолы хвойных деревьев. Перилен может образоваться из хиноновых пигментов, содержащихся в насекомых и грибах [27]. Биогенное происхождение могут иметь также фенантрены, хризены и другие углеводороды с ангиулярным аннелированием бензольных колец (цит. по [30]).

Основной вклад в загрязнение окружающей среды ПАУ вносят антропогенные источники, такие как выхлопные газы транспортных средств, выбросы электростанций, химической и нефтяной промышленности.

Антропогенные источники ПАУ, как правило, делят на две группы [38]:

- *Петрогенные источники* (в основном сырая нефть и нефтепродукты). В нефтяных разливах преобладают ПАУ с двумя или тремя бензольными кольцами – нафталин и его гомологи, реже дифенил и его метилпроизводные, также фенантрены и его производные. Кроме того, в нефти присутствуют гомологи пирена, перилена, флуорена, хризенов, бензфлуоренов;

- *Пирогенные источники* (неполное сгорание органического топлива в процессе промышленного производства, на электростанциях, в двигателях автомобилей, а также при лесных пожарах). Образуются ПАУ с четырьмя и более бензольными кольцами.

В зависимости от вида топлива и условий горения количество и состав ПАУ, образующихся в любом процессе сгорания, различаются. При низких и умеренных температурах сжигания образуются в основном ПАУ с низкой молекулярной массой, в то время как высокие температуры приводят к образованию ПАУ с высокой молекулярной массой.

ПАУ обладают мутагенными, тератогенными и канцерогенными свойствами. Токсичность ПАУ обусловлена их структурой. Даже изомеры одного того же соединения обладают разной токсичностью. Так, бенз(а)пирен – сильный канцероген, а его структурный изомер бенз(е)пирен не является канцерогеном [20]. В настоящее время доказано, что некоторые ПАУ с числом бензольных колец более 5 обладают канцерогенным эффектом.

Международное агентство по изучению рака Всемирной организации здравоохранения (МАИР) на основе фактических данных оценило канцерогенность некоторых ПАУ для человека и опытных животных (табл. 10.9). Как следует из приведенной в таблице классификации, большинство ПАУ относятся к группе 2В (вероятно канцерогенные для человека) и группе 3 (не классифицируемые как канцерогенные для человека). Два вещества представляют наибольшую опасность для здоровья человека: дибенз(а,һ)антрацен отнесен к группе 2А (весьма вероятно канцерогенные для человека), а бенз(а)пирен в 2012 году отнесен к группе 1 (канцерогенные для человека) (цит. по [30]).

Устойчивость полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде изменяется в зависимости от их молекулярного веса. ПАУ с малым молекулярным весом распадаются более легко.

Таблица 10.9

**Канцерогенность ряда полициклических
ароматических углеводородов**

Название ПАУ	Молекулярная масса	* Категории по классификации МАИР
Нафталин	128,2	2В
Аценафтен	154,2	3
Аценафтилен	152,2	-
Антрацен	178,2	3
Бенз(а)антрацен	228,2	2В
Бенз(Ь)флуорантен	252,3	2В
Бенз(к)флуорантен	252,3	2В
Бенз(ɡ,һ,і)перилен	276,3	3
Бенз(а)пирен	252,3	1
Хризен	228,3	2В
Дибенз(а,һ)антрацен	278,4	2А
Флуорантен	202,3	3
Флуорен	166,2	3
Индено(1,2,3-с,д)пирен	276,3	2В
Фенантрен	178,2	3
Пирен	202,3	3

Примечание. * Категории соединений: 1 – канцерогенные для человека; 2А – весьма вероятно канцерогенные для человека; 2В – вероятно канцерогенные для человека; 3 – не классифицируемые как канцерогенные для человека.

В водных объектах ПАУ находятся в различных миграционных формах: пленочной, растворенной, эмульгированной, сорбированной донными отложениями и взвешенными веществами. Количественное соотношение их в этих формах миграции определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются условия поступления в водный объект, расстояние от источника загрязнения, скорость течения и перемешивания водных масс, характер и степень загрязненности водного объекта; состав ПАУ, их растворимость, плотность, вязкость и т.д. Так, например, соединения, содержащие четыре и более конденсированных ароматических кольца, в основном сорбируются на взвешенном веществе, тогда как низкомолекулярные ПАУ существуют преимущественно в растворенной форме.

Воздействие токсикантов на водные организмы усугубляется их способностью накапливаться в тканях гидробионтов. При этом коэффициент биоаккумуляции увеличивается с возрастанием гидрофобности соответствующего соединения. В водных организмах коэффициент биоконцентрации изменяется в диапазоне 100-2000 и возрастает с ростом размера молекулы [37]. Наиболее чувствительными к токсическому действию ПАУ являются ракообразные, полихеты и в меньшей степени рыбы [14].

Для ПАУ характерна высокая способность к адсорбции и, как следствие, достаточно высокая устойчивость ряда углеводородов в почвах. По имеющимся данным, периоды полураспада нафталина, антрацена и бенз(а)пирена в почве составляют соответственно 9, 43 и 83 часа, тогда как у соединений с более высоким молекулярным весом период полураспада в почве достигает нескольких лет.

Поступая в почвы, ПАУ вовлекаются в различные процессы, основными из которых являются их сорбция и деградация. Характер и интенсивность этих процессов обусловлена свойствами почв и масштабами загрязнения. Сорбция ПАУ в почвах определяется, первую очередь количеством органического вещества и глинистых минералов. Наличие ОН-групп в их структуре позволяет образовывать водородные связи с органическими и минеральными почвенными веществами. В аэробных условиях активизируется биodeградация ПАУ, в анаэробных условиях данные соединения более устойчивы, при этом многоядерные ПАУ меньше подвержены разложению.

После прохождения пожаров в лесных, болотных и степных ландшафтах в почвах накапливаются пирогенные ПАУ. При этом уровень их аккумуляции определяется степенью пирогенного повреждения участка и ландшафтными условиями. Наиболее интенсивно эти соединения аккумулируются после пожаров в почвах болотных и таежных ландшафтов, в меньшей степени – в почвах степей. Наиболее заметная аккумуляция ПАУ выявлена в почвах тяжелого гранулометрического состава при высоком содержании органического вещества. После пожаров в бурых таежных, дерново-подзолистых, дерново-карбонатных почвах и черноземах ПАУ накапливаются в самой верхней части профиля, а в торфяных почвах – на большей глубине [28].

К основным способам деструкции ПАУ в почвах относится микробиологическая деструкция. При этом разложение данных загрязняющих веществ микроорганизмами наиболее интенсивно протекает в кислых пористых почвах. Так, при pH 4,5 в первые 10 суток разлагается от 95 до 99% бенз(а)пирена, тогда как при pH 7,2 – только 18-80% [17]. Как правило, в южных районах процесс разрушения ПАУ идет быстрее, чем в северных.

Список литературы к главе 10

1. Амирова, З.К. Сперанская О.А. Новые стойкие органические супертоксиканты и их влияние на здоровье человека / З.К. Амирова, О.А. Сперанская. – М.: Изд-во Центра по проблемам окружающей среды и устойчивого развития «Эко-Согласие», 2016. – 169 с.
2. Баева, Ю.И. Оценка содержания полихлорированных бифенилов в почвах г. Москвы / Ю.И. Баева, Д.С. Иванова // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности, 2014. – № 1. С. 47-55.

3. Баева, Ю.И. Оценка токсичности загрязненных полихлорированными бифенилами почв для высших растений / Ю.И. Баева, Ю.И. Черных // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности, 2015. № 2 – С. 100-106.
4. Баева, Ю.И. Оценка миграционной способности полихлорированных бифенилов в системах «почва – растение» и «почва – дождевые черви» / Ю.И. Баева, Ю.И. Черных // Гигиена и санитария, 2016. – № 95(4). С. 336-339.
5. Бобовникова, Ц.И. Влияние конденсаторного завода на загрязнение окружающей среды г. Серпухова полихлорированными бифенилами / Ц.И. Бобовникова, Ф.И. Хакимов, А.Ю. Попова и др. // Полихлорированные бифенилы: Супертоксиканты XXI века, 2000. – № 5. С. 87-103.
6. Вредные химические вещества: Галоген- и кислородсодержащие органические соединения [Текст]: Справочник. – СПб.: Химия, 1994. – С. 242-250.
7. Гексахлорбутадиен. Приложение к решению КРСОЗ-7/3. – UNEP-POPS-POPRC.7-POPRC-7-3 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chm.pops.int>, свободный. – Яз. рус., англ.
8. Глушков, А.Н. Канцерогенез: основные понятия, источники и классификация канцерогенов / А.Н. Глушков // Медицина в Кузбассе, 2003. – № 2. С. 8-13.
9. Демин, Д.И. Распределение и биологическая активность полихлорбифенилов в системе «почва – растение» при высоких уровнях загрязнения / Д.И. Демин, С.М. Севостьянов, Н.Ф. Деева, А.А. Ильина // Теоретическая и прикладная экология, 2007. – № 3. С. 31-35.
10. Диоксин. Гигиенические аспекты. Информационное письмо Минздрава СССР. – М., 1990.
11. Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей о работе его пятого совещания. Добавление Характеристика рисков по эндосульфану. Пятое совещание. Женева, 12-16 октября 2009 года.
12. Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей о работе его девятого совещания. Добавление. Оценка регулирования рисков в отношении гексахлорбутадиена. Девятое совещание. Рим, 14-18 октября 2013 года.
13. Ильницкий, А.П. Природные источники канцерогенных углеводородов / А.П. Ильницкий. – В сб.: «Канцерогенные вещества в окружающей среде». – М.: Гидрометеиздат, 1979. – С. 25-28.
14. Ильницкий, А.П. Канцерогенные вещества в водной среде / А.П. Ильницкий, А.А. Королев, В.В. Худолей. – М.: Наука, 1993. – 220 с.
15. Криволучкий, Д.А. Накопление диоксинов земляными червями *Lumbricus terrestris* в России / Д.А. Криволучкий, Н.Г. Курамшина, З.К. Амирова и др. // Ekologija (Vilnius), 2002. – № 4. С. 30-33.
16. Кухарчик, Т.И. Полихлорированные бифенилы в почвах Белоруссии: источники, уровни загрязнения, проблемы изучения / Т.И. Кухарчик, С.В. Какарека, В.С. Хомич и др. // Почвоведение, 2007. – № 5. С. 532-540.
17. Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей [Текст] : учебное пособие / В.Н. Майстренко, Н.А. Ключев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 323 с.
18. Максимова, Е.Ю. Полициклические ароматические углеводороды в почвах, пройденных верховым и низовым пожаром / Е.Ю. Максимова, А.С. Цибарт, Е.В. Абакумов // Известия Самарского Науч. центра РАН, 2013. – Т. 15. № 3. С. 63-68.
19. Мельников, Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н.Н. Мельников. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
20. Нгандже, Т.Н. Экологическое и токсикологическое воздействие полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на окружающую среду / Т.Н. Нгандже, Э.А. Абара, К.А. Ибе, П.А. Неджи // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов, 2009. – С. 75-81.

21. Панин, М.С. Химическая экология [Текст] : учебник для вузов / Под ред. С.Е. Кудайбергенова. – Семипалатинск, 2002. – 852 с.
22. Пентахлорфенол. ATSDR, 1999. - Режим доступа: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>, свободный. – Яз. рус., англ.
23. Проект характеристики рисков: линдан. Добавление. – UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.4, 2006. - Режим доступа: http://chm.pops.int/Portals/0/docs/from_old_website/documents/meetings/poprc/chem_review/Lindane/Lindane_RiskProfile_r.pdf, свободный. – Яз. рус.
24. Севостьянов, С.М. Пространственно-временные аспекты распределения полихлорированных бифенилов в почвенном покрове г. Серпухова / С.М. Севостьянов, Н.Ф. Деева, А.А. Ильина и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2010. – №12 (1). С. 1-4.
25. Соловых, Г.Н. Макрофиты гидробиоценозов и их роль в процессах выведения полихлорированных бифенилов из природных водоемов / Г.Н. Соловых, Н.В. Винокуров // Вестник Оренбургского государственного университета, 2011. – № 12 (131). С. 439-441.
26. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Принята 22-23 мая 2001 года, Стокгольм, Швеция (с изменениями и дополнениями) [Электронный ресурс] - Ратифицирована Федеральным законом РФ от 27.06.2011 № 164-ФЗ. Электронный текст документа подготовлен ЗАО «Кодекс» и сверен по: Бюллетень международных договоров № 12, 2012 год. - Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901821036>, свободный. - Яз. рус.
27. Суздорф, А.Р. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения / А.Р. Суздорф, С.В. Морозов, Л.И. Кузубова и др. // Химия в интересах устойчивого развития, 1994. – Т. 2. С. 133-139.
28. Цибарт, А.С. Полициклические ароматические углеводороды в пирогенных почвах заповедных территорий (Хакасский заповедник) / А.С. Цибарт // География и природные ресурсы, 2012. – № 2. С. 50-55.
29. Черников, В.А. Экология пищевых продуктов / В.А. Черников, О.А. Соколов, С.В. Лукин. – Белгород: Изд-во «КОНСТАНТА», 2013. – 606 с.
30. Чикидова, А.Л. Полициклические ароматические углеводороды в экосистемах г. Москвы (на примере Восточного административного округа) / А.Л. Чикидова. – Канд. дис. – М., 2017. – 141 с.
31. ATSDR, 2002. Toxicological Profile Information Sheet for aldrin and dieldrin, update September 2002 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-1.pdf>, свободный. – Яз. англ.
32. Chlordecone. Environmental Health Criteria 43 [Электронный ресурс] – Geneva: WHO, 1984. – 57 р. – Режим доступа: <https://www.who.int/peh-emf/publications/ELF%20EHC%20No238%20full.pdf>, свободный. – Яз. англ.
33. Morillo, E. Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities / E. Morillo, A.S. Romero, C. Maqueda et. al. // Journal of Environmental Monitoring, 2007. – Т. 9. №. 9. С. 1001-1008.
34. Smith, E.C. Kilian, Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation / E.C. Kilian Smith, Kevin C. Jones // The Science of the Total Environment, 2000. – V. 246. P. 207-236.
35. Supplementary information for the derivation of SGVs for dioxins, furans and dioxin-like PCBs Science report: SC050021 [Электронный ресурс] - Technical Review dioxins, furans and dioxin-like PCBs. – Bristol: Environment Agency, 2009. – Режим доступа: https://www.cdc.gov/biomonitoring/DioxinLikeChemicals_FactSheet.html, свободный – Яз. англ.
36. UNEP, 2002b. Central and North East Asia Regional Report, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://iwlearn.net/iw-projects/14>, свободный. – Яз. англ.

37. United Nations Environment Programme. PCB Transformers and Capacitors From Management to Reclassification and Disposal. First Issue [Электронный ресурс] – Geneva, 2002. – Режим доступа: <https://www.scribd.com/document/254356790/Pcb-Trans-Cap>, свободный. – Яз. англ.
38. Xing-hong, L.I. Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing, China / L.I. Xing-hong, M.A. Ling-ling, L.I.U. Xiu-fen et. al. // Journal of environmental science, 2006. – V. 18. № 5. P. 944-950.
39. Zohair, A. Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables / A. Zohair, A. Salim, A.A. Soyibo, A.J. Beck // Chemosphere, 2006. – 63 (4). P. 541-553.



<https://pixabay.com/ru/>

Глава 11. Отходы производства и потребления

Безопасное обращение с отходами - одна из наиболее актуальных современных экологических проблем, связанных с потенциальной опасностью отходов для здоровья людей и состояния окружающей природной среды. Решение вопросов, возникающих при накоплении, переработке и утилизации отходов производства и потребления, представляется весьма важной задачей, так как их негативное воздействие на экосистемы усиливается с каждым годом.

11.1. Виды и классификация отходов

Отходы - вещества (или смеси веществ), признанные непригодными для дальнейшего использования в рамках имеющихся технологий, или после бытового использования продукции. Практически любое вещество теоретически может быть использовано тем или иным образом, естественным ограничением при этом является экономическая целесообразность. Сегодня отходы и мусор рассматриваются как сырье, которое можно перерабатывать и повторно использовать. Однако в процессе сбора и переработки различных отходов возникает множество проблем. Так, твердые коммунальные отходы весьма разнообразны, что представляет определенные трудности для их раздельного сбора. Радиохимические заводы, атомные электростанции, научные исследовательские центры производят наиболее опасные отходы (радиоактивные), которые представляют собой не только серьезную экологическую проблему, но и могут привести к экологической катастрофе. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) относит к опасным и медицинские отходы, неправильное обращение с которыми также ведет к серьезным негативным последствиям для

человека и окружающей среды. Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением, принятая 22 марта 1989 года [9, 14], определила 45 типов опасных отходов, и медицинские первые в списке.

Основные понятия

В Федеральном законе от 24.06.1998 № 89-ФЗ (ред. от 31.12.2017) "Об отходах производства и потребления" [16] и в "Комплексной стратегии обращения с твердыми коммунальными (бытовыми) отходами в Российской Федерации", утвержденной приказом Минприроды РФ № 298 от 14.08.2013 г. [6], даны следующие определения основным понятиям, используемым при обращении с отходами:

Отходы производства и потребления (далее - отходы) - вещества или предметы, которые образованы в процессе производства, выполнения работ, оказания услуг или в процессе потребления, которые удаляются, предназначены для удаления или подлежат удалению;

Вид отходов - совокупность отходов, которые имеют общие признаки в соответствии с системой классификации отходов;

Паспорт отходов - документ, удостоверяющий принадлежность отходов к отходам соответствующего вида и класса опасности, содержащий сведения об их составе;

Обращение с отходами - деятельность по сбору, накоплению, транспортировке, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов;

Раздельный сбор отходов - сбор отходов, предусматривающий разделение по видам и составу в целях дальнейшей утилизации (использования);

Размещение отходов - хранение и захоронение отходов;

Хранение отходов - складирование отходов в специализированных объектах сроком более чем одиннадцать месяцев в целях утилизации, обезвреживания, захоронения;

Утилизация отходов - использование отходов для производства товаров (продукции), выполнения работ, оказания услуг, включая повторное применение отходов, в том числе повторное применение отходов по прямому назначению (*рециклинг*), их возврат в производственный цикл после соответствующей подготовки (*регенерация*), а также извлечение полезных компонентов для их повторного применения (*рекуперация*);

Захоронение отходов - изоляция отходов, не подлежащих дальнейшей утилизации, в специальных хранилищах в целях предотвращения попадания вредных веществ в окружающую среду;

Обезвреживание отходов - уменьшение массы отходов, изменение их состава, физических и химических свойств (включая сжигание и (или) обеззараживание на специализированных установках) в целях снижения негативного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую среду;

Объекты размещения отходов - специально оборудованные сооружения, предназначенные для размещения отходов (полигон, шламохранилище, в том числе шламовый амбар, хвостохранилище, отвал горных пород и другое) и включающие в себя объекты хранения отходов и объекты захоронения отходов;

Трансграничное перемещение отходов - перемещение отходов с территории, находящейся под юрисдикцией одного государства, на территорию (через территорию), находящуюся под юрисдикцией другого государства, или в район, не находящийся под юрисдикцией какого-либо государства, при условии, что такое перемещение отходов затрагивает интересы не менее чем двух государств.

Классификация отходов

Классификация отходов, образующихся в результате деятельности человека, необходима как средство установления определенных связей между ними с целью определения оптимальных путей использования или обезвреживания отходов. Классификация отходов проводится по разным показателям, но самым главным из них является степень

опасности для здоровья человека. Вредными отходами, например, считаются инфекционные, токсичные и радиоактивные. Их сбор и ликвидация регламентируются специальными санитарными правилами. Отходы в зависимости от свойств и происхождения можно классифицировать следующим образом:

По состоянию: твердые, жидкие и газообразные;

По составу: органические и неорганические;

По месту возникновения: бытовые (коммунальные), промышленные и сельскохозяйственные.

Кроме того, отходы разделяют также на *сжигаемые* и *не сжигаемые*. Особую группу представляют отходы в виде энергии, называемые *энергетическими* (тепло, шум, радиоактивное излучение и т.п.).

Большая номенклатура отходов, образующихся на предприятиях различных отраслей экономики, затрудняет их классификацию, учет, сбор и переработку. В настоящее время и у нас в стране, и за рубежом отсутствует общепринятая унифицированная научная классификация твердых отходов промышленности, охватывающая все их многообразие. Существующие классификации твердых отходов, как правило, односторонни.

Различные подходы к классификации отходов основываются на следующих классификационных признаках:

- место образования отходов (отрасль промышленности);
- стадия производственного цикла;
- вид отхода;
- степень ущерба окружающей среде и здоровью человека;
- направление использования;
- эффективность использования;
- величина запаса и объемы образования;
- степень изученности и разработанности технологий утилизации.

Отходы возникают как в результате производственной деятельности, так и при потреблении. В соответствии с этим они подразделяются на *отходы производства* и *отходы потребления*.

Отходами производства принято считать остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, образовавшиеся при производстве продукции или выполнении работ и утратившие полностью или частично потребительские свойства; вновь образующиеся в процессе производства попутные вещества, не находящие применения. К отходам производства относятся вмещающие и вскрышные породы, образующиеся при добыче полезных ископаемых, побочные и попутные продукты, отходы сельского хозяйства и др.

Отходы производства после предварительной обработки, а иногда и без нее, могут быть использованы в сфере производства или потребления, в частности для производства побочных продуктов.

Побочные продукты образуются наряду с основными продуктами производства, но не являются целью производственного процесса. Они в большинстве случаев бывают товарными, их производство планируется предприятием.

Производственные отходы являются следствием несовершенства технологических процессов, неудовлетворительно организованного производства, а также несовершенного экономического механизма. К ним относят отходы, образующиеся в процессе добычи и обогащения полезных ископаемых, механической и физико-химической переработки сырья, а также вещества, улавливаемые при очистке отходящих технологических газов и сточных вод.

Основными поставщиками производственных отходов являются следующие отрасли:

- Энергетика. Сжигая твердое топливо, отрасль в большом количестве поставляет шлаки;
- Черная, цветная металлургия, которая оставляет формовочную землю, то есть массу, содержащую коксовые остатки, шлаки;

- Угледобывающая. В процессе добычи полезных ископаемых образуются отвалы, углеродсодержащие массы;
- Деревообрабатывающая, оставляющая опилки, стружки;
- Химическая. В результате работы химических предприятий образуются твердые и жидкие отходы, содержащие вредные вещества.

Отходы потребления - различного рода изделия, комплектующие детали и материалы, которые по тем или иным причинам не пригодны для дальнейшего использования. Эти отходы можно разделить на отходы промышленного и бытового потребления. К первым относятся, например, металлолом, вышедшее из строя оборудование, изделия технического назначения из резины, пластмасс, стекла и др. Бытовыми (коммунальными) отходами являются пищевые отходы, изношенные изделия бытового назначения (одежда, обувь и пр.), различного рода использованные изделия (упаковки, стеклянная и другие виды тары), бытовые сточные воды и др.

Все виды отходов производства и потребления по возможности использования можно разделить на *вторичные материальные ресурсы* (ВМР), которые уже перерабатываются или переработка которых планируется, и на отходы, которые на данном этапе развития экономики перерабатывать нецелесообразно и которые неизбежно образуют *безвозвратные потери*.

Утилизируемые отходы перерабатываются на месте их образования или на других предприятиях, имеющих соответствующую технологию. Некоторые *неутилизируемые отходы* в силу потери потребительских свойств в настоящее время не могут найти применения в современном производстве. Эти отходы подлежат захоронению, если не представляют опасности для окружающей среды. При этом опасные по санитарно-гигиеническим показателям отходы обязательно предварительно обезвреживают.

В соответствии с принятым в России Федеральным классификационным каталогом отходов [7, 8] все отходы разделены на четыре группы:

- отходы органического природного происхождения (животного и растительного);
- отходы минерального происхождения;
- отходы химического происхождения;
- коммунальные отходы.

Каждый отход обозначается специальным тринадцатизначным кодом, который определяет вид отходов, характеризующий его классификационные признаки:

- первые восемь цифр используются для кодирования происхождения отхода;
- девятая и десятая цифры используются для кодирования агрегатного состояния и физической формы (0 – данные не установлены, 1 – твёрдый, 2 – жидкий, 3 – пастообразный, 4 – шлам, 5 – гель, коллоид, 6 – эмульсия, 7 – суспензия, 8 – сыпучий, 9 – гранулят, 10 – порошкообразный, 11 – пылеобразный, 12 – волокно, 13 – готовое изделие, потерявшее потребительские свойства, 99 – иное);
- одиннадцатая и двенадцатая цифры используются для кодирования опасных свойств и их комбинаций (0 – данные не установлены, 1 – токсичность (т), 2 – взрывоопасность (в), 3 – пожароопасность (п), 4 – высокая реакционная способность (р), 5 – содержание возбудителей инфекционных болезней (и), 6 – т+в, 7 – т+п, 8 – т+р, 9 – в+п, 10 – в+р, 11 – в+и, 12 – п+р, 13 – п+и, 14 – р+и, 15 – т+в+п, 16 – т+в+р, 17 – т+п+р, 18 – в+п+р, 19 – в+п+и, 20 – п+р+и, 21 – т+в+п+р, 22 – в+п+р+и, 99 – опасные свойства отсутствуют);
- тринадцатая цифра используется для кодирования класса опасности для окружающей природной среды (0 – класс опасности не установлен, 1 – I-й класс опасности, 2 – II-й класс опасности, 3 – III-й класс опасности, 4 – IV-й класс опасности, 5 – V-й опасности) [5].

Все промышленные отходы можно разделить на два вида: *нетоксичные* и *токсичные*. В своей основной массе твердые отходы нетоксичны. Примерами токсичных отходов могут служить шламы гальванических цехов и травильных ванн.

Отходы можно также классифицировать на *металлические* и *неметаллические*, а также *комбинированные*. Неметаллические отходы подразделяются на химически инертные (отвалы

породы, зола и т. д.) и химически активные (резина, пластмассы и т. д.). К числу комбинированных отходов относится всевозможный промышленный и строительный мусор.

Отходы делят на две группы - основные и побочные.

Основные отходы - отходы материалов, использованных непосредственно для изготовления товарной продукции. Это металлические, металлосодержащие (окалина, шламы, шлаки и пр.) и неметаллические (древесина, пластмассы, резина, клеи, текстиль, стекло и др.) отходы.

Побочные отходы - отходы технологических материалов и веществ, использованных или образующихся при проведении технологических процессов. Побочные отходы могут быть *твердыми* (зола, абразивы, огнеупоры), *жидкими* (смазочно-охлаждающие жидкости, минеральные масла и другие нефтепродукты, отходы гальванопроизводства) и *газообразными* (отходящие газы).

Следует отметить, что классификация отходов должна обеспечить получение данных, необходимых для разработки организационно-технических мероприятий по уменьшению количества отходов и их утилизации в рамках определенных промышленных узлов. С практической точки зрения следует отметить, что если известна конечная ступень технологии переработки и утилизации производственных отходов, то их следует классифицировать, основываясь, в первую очередь, на этой технологии.

В соответствии со ст. 4.1 Федерального закона № 89 «Об отходах производства и потребления» от 24 июня 1998 г. (89-ФЗ, ред. от 31.12.2017) в зависимости от степени негативного воздействия на окружающую среду отходы подразделяют в соответствии с критериями, установленными Федеральным органом исполнительной власти, осуществляющим государственное регулирование в области охраны окружающей среды, на пять классов опасности:

- I класс – чрезвычайно опасные отходы;
- II класс – высокоопасные отходы;
- III класс – умеренно опасные отходы;
- IV класс – малоопасные отходы;
- V класс – практически неопасные отходы.

Опасные отходы - отходы, которые либо содержат вредные вещества, содержащие возбудителей инфекционных болезней или обладающие опасными свойствами: токсичностью, взрывоопасностью, пожароопасностью, высокой реакционной способностью; либо могут представлять непосредственную или потенциальную опасность для окружающей природной среды и здоровья человека самостоятельно или при вступлении в контакт с другими веществами [19].

Классификация отходов потребления подразделяет их на несколько классов опасности, каждому из которых должен быть применен свой метод утилизации.

Согласно ст. 20 89-ФЗ *государственный кадастр отходов* (ГКО) включает в себя *федеральный классификационный каталог отходов* (ФККО), *государственный реестр объектов размещения отходов* (ГРОРО), а также *банк данных об отходах и о технологиях утилизации и обезвреживания отходов различных видов* (БДО). Государственный кадастр отходов ведется по единой для Российской Федерации системе.

В соответствии с п. 6 Порядка ведения Государственного кадастра отходов (ГКО), утвержденного приказом Минприроды России от 30 сентября 2011 г. № 792 [11], ФККО включает перечень видов отходов, находящихся в обращении в РФ и систематизированных по совокупности классификационных признаков: происхождению, условиям образования (принадлежности к определенному производству, технологии), химическому и/или компонентному составу, агрегатному состоянию и физической форме.

Согласно п.7 Порядка [11] для классификации отходов в ФККО используется вид отходов. При этом указано также, что наименование конкретного вида отходов при включении в ФККО присваивается на основе его происхождения, химического и (или) компонентного состава, агрегатного состояния и физической формы.

11.2. Твердые коммунальные отходы

В соответствии с Комплексной стратегией обращения с твердыми коммунальными (бытовыми) отходами в Российской Федерации, утвержденной приказом Минприроды РФ № 298 от 14.08.2013 г. [6], *твердые бытовые отходы* (ТБО) - это отходы, которые образуются в многоквартирных и индивидуальных жилых домах в результате потребления товаров (продукции) физическими лицами и включают также товары (продукцию), использованные физическими лицами в целях удовлетворения личных потребностей и утратившие свои потребительские свойства.

В последние годы к отходам потребления относят не только отходы от домовладений (твердые бытовые отходы - ТБО), но и отходы, образующиеся в офисах, торговых предприятиях, мелких промышленных объектах, школах, больницах, других муниципальных учреждениях. Для указанных отходов часто используется термин "муниципальные отходы". Муниципальные отходы имеют различное происхождение и различные свойства, однако их объединяет то, что ответственность за их утилизацию ложится на муниципальные власти.

К *твердым коммунальным отходам* (ТКО) относятся как бытовые отходы (ТБО), так и отходы, образующиеся в процессе деятельности юридических лиц, индивидуальных предпринимателей и подобные по составу отходам, образующимся в жилых помещениях в процессе потребления физическими лицами.

Это отходы потребления, образующиеся в домовладениях, уличный и дворовый смет, а также отходы производств, обеспечивающих жизнедеятельности человека в населенных местах.

К коммунальным отходам относятся отходы из жилищ; отходы потребления на производстве, подобные коммунальным; отходы сплошного комбинированного состава в виде изделий, оборудования, устройств; отходы от водоподготовки, обработки сточных вод и использования воды; жидкие отходы очистных сооружений; медицинские отходы.

В настоящее время переработка твердых коммунальных отходов (ТКО) представляет собой острейшую глобальную проблему современности, решение которой требует разработку и применение новых способов и технологий. Это обусловлено тем, что применяемые ранее методы утилизации отходов - сжигание и захоронение на свалках - показали свою нежизнеспособность и, более того, успели привести ряд стран на грань экологической катастрофы. Ведь многие компоненты мусора, в частности пластик и резина, разлагаются естественным путем довольно долго, а при их сжигании образуется множество вредных веществ, которые попадая в атмосферу, наносят тем самым серьезный вред здоровью человека.

Ежегодно в России образуется около 60 млн тонн твердых коммунальных отходов (далее – ТКО), что составляет около 400 кг отходов на 1 человека в год. В хозяйственный оборот вовлекается не более 10 % собираемых ТКО, остальной их объем направляется на захоронение [6]. Столь низкий процент утилизации (использования) ТКО связан как с отсутствием средств объективного учета количества образующихся отходов, так и с недостаточным развитием инфраструктуры по их утилизации. При этом система сбора и анализа статистической информации о ТКО охватывает не все источники их образования.

На сегодняшний день любой завод по переработке мусора, цена которого достаточно невысока, способен производить следующие основные типы ценного сырья: цветные и черные металлы, стекло, бумагу, полимерные отходы, пригодные к переработке, топливо, тепло и электроэнергию, вещества, используемые в химической промышленности. Заводы по переработке твердых коммунальных отходов работают по определенной схеме, позволяющей максимально эффективно получать синтез-газ и твердое сырье из твердых бытовых отходов [1]:

- Сортировка мусора;
- Переработка подготовленных твердых коммунальных отходов в газификаторе для получения из них синтез-газа, пиролизного масла и побочных химических соединений;

- Очистка синтез-газа и иных продуктов пиролиза от соединений хлора, фтора и серы;
- Сжигание предварительно очищенного от примесей синтез-газа в специальных котлах-утилизаторах для получения водяного пара, горячей воды или электроэнергии;
- Реализация продуктов пиролиза конечным потребителям.

В настоящее время сжигание ТКО является наиболее распространенным способом уничтожения твердых бытовых отходов, который применяется на практике более ста лет. Сжигание бытового мусора позволяет добиться существенного снижения объема и массы мусора и получить в процессе утилизации дополнительные энергетические ресурсы, которые могут быть использованы для производства электроэнергии. Однако в процессе сжигания отходов в атмосферу могут выделяться большие количества вредных веществ, поэтому сегодня, когда требования к нормам выброса газовой составляющей мусоросжигательных заводов резко ужесточились, подобные предприятия становятся нерентабельными. В этой связи большую актуальность имеют такие технологии переработки твердых бытовых отходов, которые позволяют не только утилизировать мусор, но и вторично использовать полезные компоненты, содержащиеся в нем. Компостирование мусора - это способ утилизации ТКО, основанный на естественных процессах трансформации мусора. В результате такой переработки отходы превращаются в компост. Для реализации подобной технологической схемы исходный мусор обязательно должен быть очищен от крупных предметов, а также металлов, керамики, пластмассы, стекла и резины, поскольку содержание подобных веществ в компосте просто недопустимо. Однако, даже несмотря на это, современные технологии компостирования не позволяют полностью освободиться от многих загрязняющих веществ, и поэтому компост из ТКО на практике малопригоден для применения в сельском хозяйстве, однако может быть использован для получения биогаза. Санитарная земляная засыпка - вид обезвреживания ТКО, который неразрывно связан с получением биогаза и дальнейшим использованием его в качестве экологически чистого топлива. По данной методике бытовой мусор засыпают слоем грунта толщиной примерно 0,6–0,8 метров. Полигоны утилизации мусора данного типа снабжены вентиляционными трубами, газодувами и емкостями, предназначенными для сбора биогаза. Присутствие в толщах мусора органических компонентов и наличие пор создает предпосылки для развития микробиологических процессов, в результате чего образуется биогаз. Таким образом, свалки являются наиболее крупными системами по производству биогаза.

К более современным методам переработки ТКО относится термическая переработка мусора, то есть процесс, при котором предварительно размельченный мусор подвергается термическому разложению. Преимущество, которым обладает данная технология по сравнению с традиционным сжиганием отходов, заключается, в первую очередь в том, что она более эффективна с точки зрения предотвращения загрязнений окружающей среды. С помощью термической переработки можно перерабатывать любые составляющие отходов, поскольку при данном способе в мусоре не остается биологически активных веществ, и последующее подземное складирование отходов не наносит вреда окружающей среде. Также при данном способе образуется много тепловой энергии, которую можно использовать для самых различных целей.

К самым новым способам утилизации ТКО относится их плазменная переработка, которая по существу представляет собой газификацию мусора. Данный способ является наиболее перспективным, поскольку технологическая схема подобного производства не предъявляет каких-либо жестких требований к исходному сырью, и позволяет получить вторичную энергию в виде нагретого водяного пара или горячей воды с подачей их конечному потребителю, и также вторичной продукции в виде гранулированного шлака или керамической плитки. По сути, это и есть оптимальный вариант комплексной переработки мусора, представляющий собой полную экологически безопасную утилизацию отходов с получением тепловой энергии и различных полезных продуктов из самого «бросового» сырья — бытового мусора.

В августе 2013 года Минприроды РФ утверждена Комплексная стратегия обращения с твердыми коммунальными (бытовыми) отходами в Российской Федерации [6], которая представляет собой систему целей, задач, принципов, приоритетов и направлений действий, которые должны реализовываться в федеральных и региональных нормативных правовых актах, актах органов местного самоуправления, федеральных целевых, межотраслевых и отраслевых программах, региональных программах, инвестиционных проектах и комплексах внепрограммных мероприятий, направленных на создание и обеспечение экологически безопасного и экономически эффективного обращения с ТКО.

Реализация направлений действий, предусмотренных комплексной стратегией, должна обеспечить:

- сокращение образования ТКО;
- кратное увеличение объемов ТКО, вовлекаемых в хозяйственный оборот в качестве дополнительных материальных и энергетических ресурсов;
- сокращение объемов ТКО, направляемых на захоронение;
- уменьшение негативного воздействия отходов на окружающую среду и здоровье населения.

Главной целью комплексной стратегии является предотвращение вредного воздействия ТКО на здоровье человека и окружающую среду, а также вовлечение компонентов, содержащихся в отходах (органических веществ, металлолома, бумаги, стеклянной и пластиковой тары и др.), в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья и материалов для производства товаров (продукции), выполнения работ, оказания услуг или для получения энергии.

11.3. Радиоактивные отходы

В соответствии с Федеральным законом № 170 "Об использовании атомной энергии" (170-ФЗ от 21 ноября 1995 г.) [15], **радиоактивные отходы (РАО)** - это не подлежащие дальнейшему использованию материалы и вещества, а также оборудование, изделия (в том числе отработавшие источники ионизирующего излучения), содержание радионуклидов в которых превышает уровни, установленные в соответствии с критериями, установленными Правительством Российской Федерации. Абзац приведен в редакции, введенной в действие с 15 июля 2011 года Федеральным законом "Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации" от 11 июля 2011 г. № 190-ФЗ [18].

В соответствии со статьей 4 Федерального закона № 170 [15] радиоактивные отходы подразделяются на:

Удаляемые радиоактивные отходы - радиоактивные отходы, для которых риски, связанные с радиационным воздействием, иные риски, а также затраты, связанные с извлечением таких радиоактивных отходов из пункта хранения радиоактивных отходов, последующим обращением с ними, в том числе захоронением, не превышают риски и затраты, связанные с захоронением таких радиоактивных отходов в месте их нахождения;

Особые радиоактивные отходы - радиоактивные отходы, для которых риски, связанные с радиационным воздействием, иные риски, а также затраты, связанные с извлечением таких радиоактивных отходов из пункта хранения радиоактивных отходов, последующим обращением с ними, в том числе захоронением, превышают риски и затраты, связанные с захоронением таких радиоактивных отходов в месте их нахождения.

Удаляемые радиоактивные отходы с целью их захоронения классифицируются по следующим признакам:

- в зависимости от периода полураспада содержащихся в радиоактивных отходах радионуклидов:
 - долгоживущие радиоактивные отходы;
 - короткоживущие радиоактивные отходы;

- в зависимости от удельной активности:
 - высокоактивные радиоактивные отходы;
 - среднеактивные радиоактивные отходы;
 - низкоактивные радиоактивные отходы;
 - очень низкоактивные радиоактивные отходы;
- в зависимости от агрегатного состояния:
 - жидкие радиоактивные отходы;
 - твердые радиоактивные отходы;
 - газообразные радиоактивные отходы;
- в зависимости от содержания ядерных материалов:
 - радиоактивные отходы, содержащие ядерные материалы;
 - радиоактивные отходы, не содержащие ядерных материалов;
- отработавшие закрытые источники ионизирующего излучения;
- радиоактивные отходы, образовавшиеся при добыче и переработке урановых руд;
- радиоактивные отходы, образовавшиеся при осуществлении не связанных с

использованием атомной энергии видов деятельности по добыче и переработке минерального и органического сырья с повышенным содержанием природных радионуклидов.

Согласно «Основным санитарным правилам обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОРБ 99/2010) отходы, содержащие техногенные радионуклиды, относятся к РАО, если сумма отношений удельных активностей (для газообразных отходов сумма отношений объемных активностей) техногенных радионуклидов в отходах к их предельным значениям, приведенным в приложении 5 данных Правил, превышает 1 [12]. При невозможности определения суммы отношений удельных активностей радионуклидов в отходах к их предельным значениям, отходы, содержащие техногенные радионуклиды, относятся к РАО, если удельная активность радионуклидов в отходах превышает:

- для твердых отходов:

1 Бк/г - для альфа-излучающих радионуклидов;

100 Бк/г - для бета-излучающих радионуклидов;

- для жидких отходов:

0,05 Бк/г - для альфа-излучающих радионуклидов,

0,5 Бк/г - для бета-излучающих радионуклидов.

Отходы с повышенным содержанием природных радионуклидов относятся к РАО в случае, если выполняются следующие условия:

- для твердых отходов:

$A_{Ra} + 1,3A_{Th} + 0,09A_K > 10$ Бк/г,

- для жидких отходов:

$A_U + 2,14A_{Th} > 0,13$ Бк/г,

где:

A_{Ra} - удельная активность ^{226}Ra , Бк/г;

A_{Th} - удельная активность ^{232}Th , Бк/г;

A_K - удельная активность ^{40}K , Бк/г;

A_U - удельная активность ^{238}U , Бк/г.

Предполагается, что радионуклиды ^{226}Ra и ^{238}U в отходах находятся в радиоактивном равновесии со своими дочерними радионуклидами.

Радиоактивные отходы образуются:

- при эксплуатации и выводе из эксплуатации объектов ядерного топливного цикла и других радиационных объектов;
- при использовании радиоактивных веществ и радионуклидных источников в производственных, научных и медицинских организациях;
- при реабилитации территорий, загрязненных радиоактивными веществами;
- при радиационных авариях;

- при обращении с материалами и изделиями с повышенным содержанием природных радионуклидов;
- при осуществлении видов деятельности, приводящих к концентрированию природных радионуклидов в образующихся отходах.

По агрегатному состоянию РАО подразделяются:

- Жидкие отходы - не подлежащие дальнейшему использованию органические и неорганические жидкости, пульпы и шламы;
- Твердые отходы - отработавшие свой ресурс радионуклидные источники, не предназначенные для дальнейшего использования материалы, изделия, оборудование, биологические объекты, грунт, а также отвержденные жидкие РАО.
- Газообразные отходы - не подлежащие использованию газообразные смеси, содержащие радиоактивные газы и (или) аэрозоли, образующиеся при производственных процессах.

По удельной активности твердые РАО, содержащие техногенные радионуклиды, за исключением отработавших закрытых радионуклидных источников, подразделяются на 4 категории:

- очень низкоактивные;
- низкоактивные;
- среднеактивные;
- высокоактивные;

По удельной активности жидкие РАО подразделяются на 3 категории:

- низкоактивные;
- среднеактивные;
- высокоактивные.

В табл. 11.1 [12] приведена классификация жидких и твердых радиоактивных отходов по удельной активности. В случае, когда по приведенным в таблице характеристикам РАО относятся к разным категориям, для них устанавливается наиболее высокое из полученных значений категории отходов.

Таблица 11.1

Классификация жидких и твердых радиоактивных отходов

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	тритий	бета-излучающие радионуклиды (исключая тритий)	альфа-излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	трансурановые радионуклиды
Твердые РАО				
Очень низкоактивные	до 10^7	до 10^3	до 10^2	до 10
Низкоактивные	от 10^7 до 10^8	от 10^3 до 10^4	от 10^2 до 10^3	от 10 до 10^2
Среднеактивные	от 10^8 до 10^{11}	от 10^4 до 10^7	от 10^3 до 10^6	от 10^2 до 10^5
Высокоактивные	более 10^{11}	более 10^7	более 10^6	более 10^5
Жидкие РАО				
Низкоактивные	до 10^4	до 10^3	до 10^2	до 10
Среднеактивные	от 10^4 до 10^8	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10 до 10^5
Высокоактивные	более 10^8	более 10^7	более 10^6	более 10^5

Твердые РАО, содержащие природные радионуклиды, относятся к очень низкоактивным отходам, жидкие РАО, содержащие природные радионуклиды, относятся к

низкоактивным отходам. Отработавшие закрытые радионуклидные источники, не подлежащие дальнейшему использованию, рассматриваются как отдельная категория РАО.

Для предварительной сортировки твердых РАО рекомендуется использование критериев по уровню радиоактивного загрязнения (табл. 11.2) и по мощности амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения на расстоянии 0,1 м от поверхности при соблюдении условий измерения в соответствии с утвержденными методиками:

- очень низкоактивные РАО - от 0,001 мЗв/ч до 0,03 мЗв/ч;
- низкоактивные РАО - от 0,03 мЗв/ч до 0,3 мЗв/ч;
- среднеактивные РАО - от 0,3 мЗв/ч до 10 мЗв/ч;
- высокоактивные РАО - более 10 мЗв/ч.

Необходимо подчеркнуть, что при обращении с РАО, помимо их агрегатного состояния и удельной активности, должны учитываться и другие их физические и химические характеристики, в частности, взрыво- и огнеопасность, органические или неорганические и т.п.

Таблица 11.2

**Классификация твердых РАО по уровню
поверхностного радиоактивного загрязнения [12]**

Категория РАО	Уровень поверхностного радиоактивного загрязнения, част/(см·мин)	
	бета-излучающие радионуклиды	альфа-излучающие радионуклиды
Очень низкоактивные	от 500 до 10^3	от 50 до 10^2
Низкоактивные	от 10^3 до 10^4	от 10^2 до 10^3
Среднеактивные	от 10^4 до 10^7	от 10^3 до 10^6
Высокоактивные	более 10^7	более 10^6

В последние десятилетия проблема утилизации радиоактивных отходов является одной из наиболее актуальных в плане безопасности окружающей среды, ведь объемы радиоактивных отходов в настоящее время насчитывают многие тысячи тонн в год. И все они требуют соответствующего обращения с собой. Часто ошибочно считают синонимами два понятия: «радиоактивные отходы» и «отработавшее ядерное топливо». Необходимо различать эти понятия. *Радиоактивные отходы*, это материалы, использование которых не предусматривается. *Отработавшее ядерное топливо* представляет собой тепловыделяющие элементы, содержащие остатки ядерного топлива и множество продуктов деления, в основном ^{137}Cs и ^{90}Sr , широко применяемые в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и научной деятельности. Поэтому оно является ценным ресурсом, в результате переработки которого получают свежее ядерное топливо и изотопные источники. Радиоактивные элементы, содержащиеся в ядерных отходах, излучают ионизирующую радиацию. Ионизация означает, что в результате излучения происходит перераспределение электрического заряда в клетках. Такое перераспределение вызывает ряд химических реакций в органических тканях, что может привести как к мутагенезу, так и к массовой гибели клеток. Определенные дозы ионизирующей радиации оказывают интенсивное пагубное воздействие на организм человека, который спустя время не в состоянии с ней справиться. Наиболее опасными последствиями являются канцерогенные и мутагенные эффекты, которые отрицательно сказываются на будущем поколении. Кроме того, радиоактивное воздействие приводит к нарушению обмена веществ в организме и ослаблению иммунной системы. Вероятность возникновения болезни зависит от уровня радиоактивности и от продолжительности радиационного воздействия на человека. При этом все виды радиоактивных отходов - от низкорadioактивных до высокорadioактивных, наносят вред здоровью человека [1].

Способы утилизации РАО зависят от категории и класса подобных отходов - низкоактивные, среднеактивные и высокоактивные. Наиболее простой является утилизация

первых двух классов. В зависимости от своего химического состава радиоактивные отходы делятся на короткоживущие (с малым периодом полураспада) и долгоживущие (с большим периодом полураспада). В первом случае самым простым способом утилизации будет временное хранение радиоактивных материалов на специальных площадках в герметических контейнерах. После определенного промежутка времени, когда происходит распад опасных веществ, оставшиеся материалы уже не представляют опасности и могут быть утилизированы как обычный мусор. Именно так поступают с большей частью технических и медицинских источников радиоактивного излучения, которые содержат только короткоживущие изотопы с периодом полураспада, составляющим несколько лет. В качестве контейнеров для временного хранения в этом случае обычно используют стандартные металлические бочки объемом 200 литров. При этом низко и среднеактивные отходы заливают цементом или битумом для предотвращения их попадания за пределы емкости. Процедура утилизации отходов атомных электростанций гораздо более сложная и требует повышенного внимания. Такая процедура производится только на специальных заводах, которых в настоящее время в мире немного. Здесь при помощи специальных технологий химической обработки производится извлечение большей части радиоактивных веществ для их повторного применения. Наиболее современные способы с использованием ионообменных мембран позволяют вновь использовать до 95 % всех радиоактивных материалов. Однако, полностью их дезактивировать пока невозможно. Поэтому на следующей стадии утилизации производится подготовка отходов к длительному хранению. А учитывая тот факт, что отходы АЭС имеют длительный период полураспада, такое хранение можно назвать практически «вечным». Долговременное хранение РАО требует консервации отходов в форме, которая не будет вступать в реакции и разрушаться на протяжении длительного времени. Одним из способов достижения подобного состояния является витрификация (или остеклование) - процесс включения отходов высокого уровня активности в боросиликатное стекло. Остекловывание предназначено для фиксации радионуклидов в неподвижном состоянии в нерастворимой, стабильной матрице, готовой для захоронения.

11.4. Медицинские отходы

Медицинские отходы - материалы, вещества, изделия, утратившие частично или полностью свои первоначальные потребительские свойства в ходе осуществления медицинских манипуляций, проводимых при лечении или обследовании людей в медицинских учреждениях.

Медицинские отходы требуют к себе постоянного внимания, что обусловлено наличием в них возбудителей различных инфекционных заболеваний, токсических, а нередко и радиоактивных веществ. Длительность выживания патогенных микроорганизмов в таких отходах достаточно велика. Так, если в 1 г бытовых отходов может содержаться 0,1-1 млрд микроорганизмов, то в медицинских это число возрастает до 200-300 млрд [19].

Все лечебно-профилактические учреждения (ЛПУ) в результате своей деятельности образуют различные по фракционному составу и степени опасности отходы, поэтому в каждом из них должна быть организована система сбора, временного хранения, обработки и транспортировки отходов.

Структура отходов многопрофильных ЛПУ:

пищевые отходы	28%;
лекарственные средства и препараты	0,1%;
бумага, картон	23%;
металл, в т.ч. цветной	0,1%;
полимерные материалы	5%;
гипс, строительные материалы	0,9%;
стекло	0,6%;
биологические материалы	0,2%;

текстиль 42%;
резина 0,1%.

В соответствии с Санитарно-эпидемиологическими требованиями к обращению с медицинскими отходами [13] медицинские отходы в зависимости от степени их эпидемиологической, токсикологической и радиационной опасности, а также негативного воздействия на среду обитания подразделяются на пять классов опасности (табл. 11.3).

Таблица 11.3

Классификация медицинских отходов [13]

Класс опасности	Характеристика морфологического состава
Класс А (эпидемиологически безопасные отходы, по составу приближенные к твердым бытовым (коммунальным) отходам)	Отходы, не имеющие контакта с биологическими жидкостями пациентов, инфекционными больными. Канцелярские принадлежности, упаковка, мебель, инвентарь, потерявшие потребительские свойства. Смет от уборки территории и так далее. Пищевые отходы центральных пищеблоков, а также всех подразделений организации, осуществляющей медицинскую и/или фармацевтическую деятельность, кроме инфекционных, в том числе фтизиатрических.
Класс Б (эпидемиологически опасные отходы)	Инфицированные и потенциально инфицированные отходы. Материалы и инструменты, предметы загрязненные кровью и/или другим и биологическими жидкостями. Патологоанатомические отходы. Органические операционные отходы (органы, ткани и так далее). Пищевые отходы из инфекционных отделений. Отходы из микробиологических, клинико-диагностических лабораторий, фармацевтических, иммунобиологических производств, работающих с микроорганизмами 3-4 групп патогенности. Биологические отходы вивариев. Живые вакцины, непригодные к использованию.
Класс В (чрезвычайно эпидемиологически опасные отходы)	Материалы, контактировавшие с больными инфекционными болезнями, которые могут привести к возникновению чрезвычайных ситуаций в области санитарно-эпидемиологического благополучия населения и требуют проведения мероприятий по санитарной охране территории. Отходы лабораторий, фармацевтических и иммунобиологических производств, работающих с микроорганизмами 1-2 групп патогенности. Отходы лечебно-диагностических подразделений фтизиатрических стационаров (диспансеров), загрязненные мокротой пациентов, отходы микробиологических лабораторий, осуществляющих работы с возбудителями туберкулеза.
Класс Г (токсикологически опасные отходы 1-4 классов опасности)	Лекарственные (в том числе цитостатики), диагностические, дезинфицирующие средства, не подлежащие использованию. Ртутьсодержащие предметы, приборы и оборудование. Отходы сырья и продукции фармацевтических производств. Отходы от эксплуатации оборудования, транспорта, систем освещения и другие.
Класс Д (радиоактивные отходы)	Все виды отходов, в любом агрегатном состоянии, в которых содержание радионуклидов превышает допустимые уровни, установленные нормами радиационной безопасности.

Сбор отходов **класса А** осуществляется в многоразовые емкости или в одноразовые пакеты. Цвет пакетов может быть любой, за исключением желтого и красного. Одноразовые пакеты располагаются на специальных тележках или внутри многоразовых контейнеров. Многоразовая тара после опорожнения подлежит мытью и дезинфекции. Порядок мытья и дезинфекции многоразовой тары определяется в соответствии со схемой обращения отходов в каждой конкретной организации. Транспортирование отходов класса А организуется с учетом схемы санитарной очистки, принятой для данной территории, в соответствии с требованиями санитарного законодательства к содержанию территорий населенных мест и обращению с отходами производства и потребления.

Отходы **класса Б** подлежат обязательному обеззараживанию (дезинфекции)/обезвреживанию. Выбор метода обеззараживания (обезвреживания) определяется возможностями организации, осуществляющей медицинскую и/или фармацевтическую деятельность, и выполняется при разработке схемы обращения с медицинскими отходами. В случае отсутствия в организации, осуществляющей медицинскую и/или фармацевтическую деятельность, участка по обеззараживанию/обезвреживанию отходов класса Б или централизованной системы обезвреживания медицинских отходов принятой на административной территории, отходы класса Б обеззараживаются персоналом данной организации в местах их образования химическими/физическими методами. Отходы класса Б собираются в одноразовую мягкую (пакеты) или твердую (непрокальваемую) упаковку (контейнеры) желтого цвета или имеющие желтую маркировку.

В случае применения аппаратных методов обеззараживания в организации, осуществляющей медицинскую и/или фармацевтическую деятельность, на рабочих местах допускается сбор отходов класса Б в общие емкости (контейнеры, пакеты) использованных шприцев в неразобранном виде с предварительным отделением игл (для отделения игл необходимо использовать иглосъемники, иглодеструкторы, иглоотсекатели), перчаток, перевязочного материала и так далее.

Работа по обращению с медицинскими отходами **класса В** организуется в соответствии с требованиями к работе с возбудителями 1-2 групп патогенности, к санитарной охране территории и профилактике туберкулеза. Отходы класса В подлежат обязательному обеззараживанию (дезинфекции) физическими методами (термические, микроволновые, радиационные и другие). Применение химических методов дезинфекции допускается только для обеззараживания пищевых отходов и выделений больных, а также при организации первичных противоэпидемических мероприятий в очагах. Выбор метода обеззараживания (дезинфекции) осуществляется при разработке схемы сбора и удаления отходов. Вывоз необеззараженных отходов класса В за пределы территории организации не допускается. Отходы класса В собирают в одноразовую мягкую (пакеты) или твердую (непрокальваемую) упаковку (контейнеры) красного цвета или имеющую красную маркировку.

После аппаратных способов обеззараживания с применением физических методов и изменения внешнего вида отходов, исключающего возможность их повторного применения, отходы классов Б и В могут накапливаться, временно храниться, транспортироваться, уничтожаться и захораниваться совместно с отходами класса А. Упаковка обеззараженных медицинских отходов классов Б и В должна иметь маркировку, свидетельствующую о проведенном обеззараживании отходов.

Использованные ртутьсодержащие приборы, лампы (люминесцентные и другие), оборудование, относящиеся к медицинским отходам **класса Г**, собираются в маркированные емкости с плотноприлегающими крышками любого цвета (кроме желтого и красного), которые хранятся в специально выделенных помещениях. Сбор, временное хранение отходов цитостатиков и генотоксических препаратов и всех видов отходов, образующихся в результате приготовления их растворов (флаконы, ампулы и другие), относящихся к медицинским отходам класса Г, без дезактивации запрещается. Отходы подлежат немедленной дезактивации на месте образования с применением специальных средств. Также необходимо провести дезактивацию рабочего места. Работы с такими отходами должны производиться с

применением специальных средств индивидуальной защиты и осуществляться в вытяжном шкафу. Лекарственные, диагностические, дезинфицирующие средства, не подлежащие использованию, собираются в одноразовую маркированную упаковку любого цвета (кроме желтого и красного).

Сбор и временное хранение отходов класса Г осуществляется в маркированные емкости в соответствии с требованиями нормативных документов в зависимости от класса опасности отходов.

Сбор, хранение, удаление отходов **класса Д** осуществляется в соответствии с требованиями законодательства Российской Федерации к обращению с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений, нормами радиационной безопасности.

11.5. Экологические проблемы обращения с отходами

В 2018 г. на территории Российской Федерации образовалось 7 266 млн т отходов, удельный показатель общего объема образования отходов на единицу ВВП составил 81,3 т на 1 млн руб. За период 2010-2018 гг. количество ежегодно образующихся отходов увеличилось с 3 735 млн т до 7 266,1 млн т, или на 94,5 % [3] (рис. 11.1).

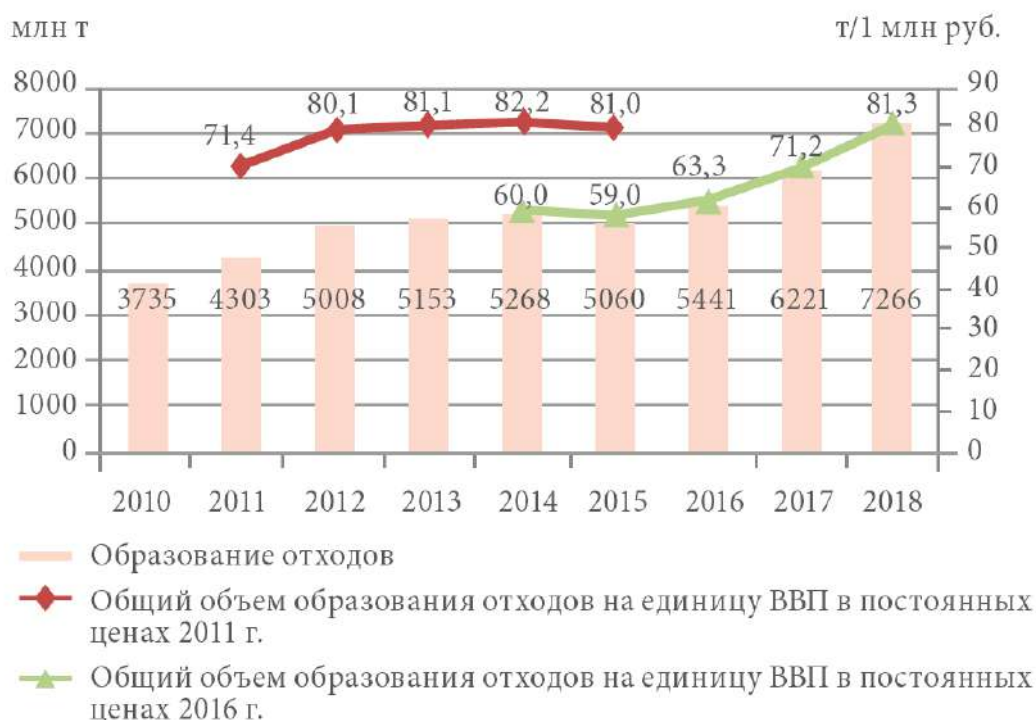


Рисунок 11.1. Динамика показателей объема образования отходов производства и потребления в Российской Федерации за период 2010-2018 гг. (По левой оси – объем образованных отходов, млн т; по правой оси – общий объем образования отходов на единицу ВВП, т/1 млн руб.) [3]

Основную долю в общем количестве отходов по России составляют отходы V и IV классов опасности (практически неопасные и малоопасные): в 2018 году количество таких отходов составило 7 138,1 млн т (или 98,238 % от общего объема образования отходов) и 107,3 млн т (или 1,477 % от общего объема образования отходов) соответственно. Количество отходов III класса опасности составило 20,4 млн т (или 0,281 % от общего объема образования отходов), II класса опасности – 0,27 млн т (0,004 % от общего объема образования отходов), I класса опасности – 0,02 млн т (или 0,0003 % от общего объема образования отходов).

За период 2010-2018 гг. соотношение объемов отходов по классам опасности в РФ оставалось практически неизменным. Наблюдалось увеличение количества образованных отходов: V класса опасности – с 3 620,4 млн т до 7 138,1 млн т, или на 97,2 %, IV класса опасности с 96,8 млн т до 107,3 млн т, или на 10,8 %, и III класса опасности – с 16,7 млн т до 20,4 млн т, или на 25,9 %. Снижение количества отмечено по отходам II класса опасности – с 0,71 млн т до 0,27 млн т, или на 62 %; по отходам I класса опасности – с 0,17 млн т до 0,02 млн т, или на 88 %.

В Южном федеральном округе доля отходов IV класса опасности в общем количестве отходов (27,0540 %) существенно превышает среднее значение по Российской Федерации (1,7250 %), при этом доля отходов V класса опасности (75,9160 %) значительно ниже среднего значения по Российской Федерации (98,0000 %). В Северо-Кавказском федеральном округе суммарная доля отходов I и II классов опасности (0,1050 %) существенно превышает среднероссийский показатель (0,0039 %) (табл. 11.4).

Таблица 11.4

Структура объема образования отходов по классам опасности в федеральных округах Российской Федерации (2018 год) [3]

Федеральные округа	Доля классов опасности отходов, %			
	I и II классы опасности	III классы опасности	IV классы опасности	V классы опасности
Центральный федеральный округ	0,0500	4,8540	6,8970	88,1990
Северо-Западный федеральный округ	0,0020	0,4110	2,0460	97,5410
Южный федеральный округ	0,0010	0,0290	24,0540	75,9160
Северо-Кавказский федеральный округ	0,1050	2,5180	18,1070	79,2700
Приволжский федеральный округ	0,0160	1,9730	6,7240	91,2870
Уральский федеральный округ	0,0150	0,4650	6,9190	92,6010
Сибирский федеральный округ	0,0020	0,0210	0,7370	99,2400
Дальневосточный федеральный округ	0,0003	0,0117	0,4350	99,5530
Российская Федерация в целом	0,0039	0,2711	1,7250	98,0000

По данным Росприроднадзора, количество утилизированных отходов производства и потребления в 2018 году составило 3 805,169 млн т (52,4 % общего количества образованных отходов). Утилизация отходов осуществлялась преимущественно для целей повторного использования (рециклинга); объем рециклинга составил 2 439,210 млн т, или 64,1 % от общего объема утилизированных отходов. Наибольшим показателем утилизации характеризуются отходы V класса опасности, который составил в 2018 г. 3 706,380 млн т, или 97,4 % от общего объема утилизированных отходов. Относительно отходов других классов опасности данный показатель составил: по IV классу опасности – 83,663 млн т, или 2,2 %, по III классу опасности – 14,951 млн т, или 0,4 %, в сумме по I и II классам опасности – 0,174 млн т, или 0,00004 %. Доля утилизированных отходов IV класса опасности к общему количеству образованных отходов IV класса опасности составила 77,99 %.

Данные табл. 11.5 показывают динамику объемов утилизации и обезвреживания отходов по классам опасности за период с 2010 по 2018 гг.

Таблица 11.5

**Утилизация и обезвреживание отходов производства и потребления
по классам опасности, млн т [3]**

Класс опасности	2010 г.	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2016 г.	2017 г.	2018 г.
I	0,10	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01
II	0,43	0,44	0,37	0,35	0,35	0,29	0,24
III	11,9	17,1	17,4	19,5	18,5	16,0	18,84
IV	71,1	84,5	86,0	73,9	67,6	52,6	92,0
V	1654,6	1941,5	2253,4	2591,3	3157,2	3195,6	3707,28

Согласно требованиям в области охраны окружающей среды при обращении с отходами производства и потребления, изложенным в статье 51 Федерального закона "Об охране окружающей среды" от 10.01.2002 № 7-ФЗ (ред. от 31.12.2017) [17] отходы производства и потребления, радиоактивные отходы подлежат сбору, накоплению, утилизации, обезвреживанию, транспортировке, хранению и захоронению, условия и способы которых должны быть безопасными для окружающей среды и регулироваться законодательством Российской Федерации.

Запрещаются:

- сброс отходов производства и потребления, в том числе радиоактивных отходов, в поверхностные и подземные водные объекты, на водосборные площади, в недра и на почву;
- размещение отходов I - IV классов опасности и радиоактивных отходов на территориях, прилегающих к городским и сельским поселениям, в лесопарковых, курортных, лечебно-оздоровительных, рекреационных зонах, на путях миграции животных, вблизи нерестилищ и в иных местах, в которых может быть создана опасность для окружающей среды, естественных экологических систем и здоровья человека;
- захоронение отходов I - IV классов опасности и радиоактивных отходов на водосборных площадях подземных водных объектов, используемых в качестве источников водоснабжения, в бальнеологических целях, для извлечения ценных минеральных ресурсов;
- ввоз отходов I - IV классов опасности в Российскую Федерацию в целях их захоронения и обезвреживания;
- ввоз радиоактивных отходов в Российскую Федерацию в целях их хранения, переработки или захоронения, за исключением случаев, установленных настоящим Федеральным законом и Федеральным законом "Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации" № 190-ФЗ от 11.07.2011 г. [18];
- захоронение в объектах размещения отходов производства и потребления продукции, утратившей свои потребительские свойства и содержащей озоноразрушающие вещества, без рекуперации данных веществ из указанной продукции в целях их восстановления для дальнейшей рециркуляции (рециклирования) или уничтожения.

Организация упорядоченного обращения отходов производства и потребления, то есть их сбора, удаления, обезвреживания, переработки, использования, уничтожения и т.п., превратилась в последние годы в одну из наиболее острых экологических проблем. Указанная острота определяется в первую очередь:

- двойственным характером этой проблемы, то есть необходимостью решать задачи как охраны окружающей среды, так и задачи ресурсосбережения, переработки и вторичного (повторного) использования отходов;
- перманентным и кумулятивным накоплением слаборазлагающихся отходов в окружающей среде, что требует постоянного отвода под места их захоронения все новых земельных участков, а также рекультивации нарушенных (загрязненных, деградировавших) площадей на закрывающихся полигонах и свалках отходов;

■ территориальными особенностями рассматриваемой проблемы, связанными с тем, что основной объем промышленных отходов концентрируется в относительно небольшом числе регионов, то есть в местах добычи полезных ископаемых, а также в районах металлургических, химических, нефтехимических, деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных и некоторых других производств. Кроме того, многие виды отходов (в частности ТКО) образуются преимущественно в городах, но вывозятся и накапливаются на окраинах поселений или прилегающих территориях.

Сконцентрированные в отвалах, терриконах, несанкционированных свалках отходы являются источником загрязнения атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почв и растительности.

Изменение структуры производства и потребления приводит не только к росту количества образующихся отходов, но и усложняет их состав. Норма накопления отходов изменяется, отражая состояние снабжения населения товарами, и, в то же время, она в значительной мере зависит от местных условий.

Согласно сложившейся практике, опасные отходы, образовавшиеся в процессе производственной деятельности и не подлежащие переработке, вывозятся для захоронения на полигоны токсичных отходов. Твердые коммунальные отходы (ТКО), образующиеся в процессе жизнедеятельности населения, считаются безопасными в обращении и вывозятся на свалки бытовых отходов. При этом не учитывается тот факт, что все большую часть в потоке коммунальных отходов составляют компоненты, представляющие значительную опасность для окружающей среды и населения. Попадая на полигон, такие компоненты становятся потенциальным источником загрязнения, представляющим реальную угрозу природной среде и человеку. Через отходы, размещенные на полигоне, просачивается 1/3 – 1/4 годового количества осадков. Вода вымывает содержащиеся в отходах токсичные вещества. Фильтрат содержит широкий спектр компонентов-загрязнителей, таких, как фенолы, роданиды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), тяжелые металлы и др. Уровень загрязнений в фильтрате, в большинстве случаев в 10–20 раз превышает показатели, характерные для бытовых сточных вод. Так, содержание взвешенных веществ может колебаться от 800 мг/л до 1600 мг/л, меди – от 0,1 мг/л до 9 мг/л, никеля – до 0,8 мг/л, свинца – до 0,37 мг/л [2].

Значительное негативное воздействие полигон оказывает на водные объекты, находящиеся на прилегающей территории. Данное воздействие может проявляться в случае попадания фильтрата, скапливающегося в основании полигона, в грунтовые и поверхностные воды. Под воздействием фильтрата замещаются первичные породы в зоне водонасыщения, изменяются их физико-механические свойства. Интенсивное локальное загрязнение на участках выхода фильтрата испытывают и почвы.

Опасность, исходящая от полигонов захоронения отходов, не ограничивается временем их активной эксплуатации, а сохраняется еще длительное время. Иногда их пагубное влияние через 20–30 лет после закрытия только начинается. Поэтому сегодня в мире большое внимание уделяется предотвращению попадания опасных компонентов коммунальных отходов на свалки.

Перечень ряда опасных отходов, содержащихся в потоке ТКО, представлен в таблице 11.6 [2].

Многие вещества, входящие в состав отходов, обладают эффектом усиления действия одного вещества в присутствии другого. В результате вредное воздействие отходов суммируется. Суммарная концентрация таких веществ, как правило, превышает предельно допустимую концентрацию каждого вещества в отдельности в десятки и сотни раз.

Токсичные вещества проникают в подземные воды с образованием в водоносных горизонтах питьевого водоснабжения обширных и контрастных гидрохимических полей разнообразных токсических веществ.

При хранении все отходы претерпевают изменения, обусловленные как внутренними физико-химическими процессами, так и влиянием внешних условий. В результате этих

превращений образуются сотни новых, зачастую не существовавших ранее в природе веществ, часто являющихся ядовитыми, что позволяет рассматривать свалки и полигоны как своеобразные "химические реакторы", производящие токсичные вещества.

Таблица 11.6

Ряд опасных компонентов, входящих в состав ТКО

Вид отходов	Основные опасные компоненты	Опасные свойства
Отработанные элементы питания (батареи и аккумуляторы)	Свинец, ртуть, кадмий	Токсичность
Остатки минеральных масел	Углеводороды	Токсичность, пожароопасность
Краски и лаки	Углеводороды, тяжелые металлы	Токсичность, пожароопасность
Ртутные лампы и термометры	Ртуть	Токсичность
Остатки лекарственных и косметических средств	Масла, эфиры, пигменты, галогены, тяжелые металлы	Токсичность, пожароопасность, высокая реакционная способность
Средства защиты растений	Пестициды, инсектициды	Токсичность
Остатки чистящих и моющих средств	Кислоты, щелочи, углеводороды, пигменты	Токсичность, пожароопасность
Обработанная древесина	Инсектициды, фунгициды	Токсичность, пожароопасность

Преобладание удаления ТКО посредством захоронения и нарушение экологических и санитарно-эпидемиологических требований при их размещении ведет к следующим основным проблемам, связанным с негативным воздействием на окружающую среду и среду обитания:

- захламление земель;
- загрязнение природных вод (подземных и поверхностных), почвенного покрова и атмосферного воздуха токсичными веществами, мигрирующими из тела полигона;
- «биологическое загрязнение» территорий, прилегающих к полигонам;
- негативное воздействие полигонов на все компоненты экосистем при их горении.

Значимое негативное воздействие на окружающую среду оказывают стихийные, относительно мелкие, но многочисленные и трудно контролируемые свалки отходов.

Проблема экологически безопасного обращения с твердыми коммунальными отходами является чрезвычайно сложной, так как она относится ко всем сферам жизни общества. Решить проблему утилизации и добиться снижения образования отходов невозможно путем простого ужесточения экологических стандартов или внедрения новых технологий. Необходимость учета социальных, экономических и технологических вопросов привела к разработке концепции комплексного управления отходами [4].

Основа концепции комплексного управления отходами состоит в том, что твердые коммунальные отходы (ТКО) состоят из различных компонентов, которые не должны смешиваться между собой, что позволит утилизировать их наиболее экономичными и экологически приемлемыми способами.

Опыт многих стран показывает, что при разработке эффективной системы управления отходами необходимо придерживаться определенной иерархии. В первую очередь должны приниматься меры по сокращению количества образующихся отходов; проводиться мероприятия по их вторичному использованию и переработке оставшейся части, и в самую последнюю очередь – мероприятия по утилизации или захоронению тех отходов, возникновения которых не удалось избежать, и которые не поддаются переработке во вторсырье. Под сокращением понимается не только уменьшение общего количества отходов,

но и уменьшение их токсичности и других вредных свойств. Вторичная переработка не только уменьшает площадь, занимаемую полигонами, но и позволяет вовлечь отходы во вторичный оборот, улучшает эффективность мусоросжигания путем удаления из общего потока отходов несгораемых материалов. В настоящее время разработаны и широко применяются в зарубежных странах эффективные с экологической точки зрения технологии переработки и обезвреживания практически всех опасных отходов. Захоронение на полигонах продолжает оставаться необходимым для отходов, не поддающихся вторичной переработке, несгораемых или сгорающих с выделением токсичных веществ.

Список литературы к главе 11

1. Алимкулов, С.О. Отходы - глобальная экологическая проблема. Современные методы утилизации отходов / С.О. Алимкулов, У.И. Алматова, И.Б. Эгамбердиев // Молодой ученый, 2014. - №21.
2. Бельдеева, Л. Н. Экологически безопасное обращение с отходами / Л. Н. Бельдеева, Ю. С. Лазуткина, Л. Ф. Комарова; под общ. ред. Л. Ф. Комаровой. – 4-е изд., перераб. и доп. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2013.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». – М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. – 844с.
4. Доклад «О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2016 году» / Под ред. А.О. Кульбачевского. - М.: ДПиООС; НИиПИ ИГСП, 2017.
5. Классификация отходов [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://libraryno.ru/3-2-klassifikaciya-othodov-sist_zash_sr_ob/, свободный. – Яз. рус.
6. Комплексная стратегия обращения с твердыми коммунальными (бытовыми) отходами в Российской Федерации, утвержденная приказом Минприроды РФ № 298 от 14.08.2013 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/499041934>, свободный. – Яз. рус.
7. О внесении изменений в Федеральный классификационный каталог отходов. - Приказ Росприроднадзора от 20.07.2017 № 359 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/456087795>, свободный. – Яз. рус.
8. О внесении изменений в Федеральный классификационный каталог отходов, утвержденный приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242. - Приказ Росприроднадзора от 28.11.2017 № 566 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/542615098>, свободный. – Яз. рус.
9. О контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением. Базельская конвенция от 22 марта 1989 г. (с поправками по состоянию на 8 октября 2005 г.) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://base.garant.ru/10108585/>, свободный. – Яз. рус.
10. О реализации Федерального закона "Об отходах производства и потребления" // Аналитический вестник, 2016. - № 23(622).
11. Порядок ведения Государственного кадастра отходов, утвержденного приказом Минприроды России № 792 от 30 сентября 2011 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902305590>, свободный. – Яз. рус.
12. Санитарные правила 2.6.1.2612-10 "Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010)" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902214068>, свободный. – Яз. рус.
13. Санитарно-эпидемиологические требования к обращению с медицинскими отходами (Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.7.2790-10) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902251609>, свободный. – Яз. рус.

14. Федеральный закон от 25.11.1994 г. № 49-ФЗ «О ратификации Базельской конвенции» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/9009548>, свободный. – Яз. рус.
15. Федеральный закон от 21 ноября 1995 г. № 170-ФЗ "Об использовании атомной энергии" (с изменениями на 26 июля 2019 года) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/9014484>, свободный. – Яз. рус.
16. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ "Об отходах производства и потребления" (с изменениями на 7 апреля 2020 года) (редакция, действующая с 14 июня 2020 года) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901711591>, свободный. – Яз. рус.
17. Федеральный закон от 10.01.2002 № 7-ФЗ "Об охране окружающей среды" (с изменениями на 31 июля 2020 года) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901808297>, свободный. – Яз. рус.
18. Федеральный закон от 11 июля 2011 г. № 190-ФЗ "Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации" (с изменениями на 2 июля 2013 года) (редакция, действующая с 16 июля 2013 года) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902288595>, свободный. – Яз. рус.
19. Экологическая безопасность: отходы производства и потребления - электронное мультимедийное уч. пособие / под. ред. Цейтина К.Ф. - М.: Изд-во "Эльф ИПР", 2016.



<https://pixabay.com/ru/>

Глава 12. Экологические аспекты использования удобрений и химических мелиорантов в сельском хозяйстве

Сельскохозяйственное производство относится к числу основных факторов воздействия на окружающую среду, что обусловлено вовлечением в данную отрасль значительных территорий в большинстве стран мира. С каждым годом увеличивается степень использования земель, интенсивность механизации и мелиорации. Серьезную экологическую проблему представляет также утилизация отходов животноводческих комплексов.

Источником загрязнения окружающей среды нередко становится использование средств химизации земледелия, в частности применение минеральных и органических удобрений, пестицидов, а также мелиорантов. Удобрения, как источник питания и увеличения урожайности, изучают давно, а как фактор, влияющий на состояние экосистем, – сравнительно недавно, отчасти поэтому данный вопрос еще недостаточно изучен.

Отмечая решающую роль агрохимических средств в повышении эффективности сельского хозяйства, нельзя не признать и негативные последствия их использования, такие как загрязнение природных вод соединениями азота, фосфора, калия и другими элементами, входящими в состав удобрений и мелиорантов, и связанный с этим процесс эвтрофикации водоемов; загрязнение почв элементами-примесями, содержащимися в удобрениях и мелиорантах; нарушение физико-химических и биологических свойств почвы; снижение качества получаемой продукции и др.

12.1. Удобрения

Удобрения – вещества, предназначенные для обеспечения растений элементами питания с целью увеличения их урожайности, а также для повышения плодородия почв. На рис. 12.1 приведена общая классификация удобрений.



Рисунок 12.1. Основные виды удобрений

Минеральные удобрения могут быть *простыми*, содержащими один питательный элемент (азотные, калийные, фосфорные) и *комплексными*, содержащими два и более элементов питания. Микроудобрения включают в себя необходимые для нормального роста и развития растений микроэлементы (Zn, Cu, B, Mn, Mo, Co и др.).

Необходимо отметить, что, помимо основных питательных элементов, в удобрениях часто в виде примесей присутствуют и другие элементы (например, тяжелые металлы).

В табл. 12.1 и 12.2 приведены данные по объемам применения минеральных и органических удобрений на территории Российской Федерации в период с 2010 по 2018 гг.

Таблица 12.1
Динамика внесения минеральных удобрений под посевы в РФ, 2010-2018 гг. [3]

Год	2010	2014	2015	2016	2017	2018
Внесено минеральных удобрений, в пересчете на 100% питательных веществ, всего, млн т	1,9	1,9	2,0	2,3	2,5	2,5
На 1 га посевной площади, кг	38	40	42	49	55	56
Удельный вес площади с внесенными минеральными удобрениями во всей посевной площади, %	42	47	48	53	58	59

Таблица 12.2

Динамика внесения органических удобрений посевы в РФ, 2010-2018 гг. [3]

Год	2010	2014	2015	2016	2017	2018
Внесено органических удобрений, всего, млн т	53,1	61,6	64,2	65,2	66,6	68,8
На 1 га посевной площади, кг	1,1	1,3	1,3	1,4	1,5	1,5
Удельный вес площади с внесенными органическими удобрениями во всей посевной площади, %	7,5	8,2	8,4	9,3	9,2	9,4

Азотные удобрения. Азот играет важную роль в растительных организмах, являясь неотъемлемым элементом всех простых и сложных белков. Входит в состав нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) - носителей наследственных свойств живых организмов и играющих большую роль в обмене веществ; в состав хлорофилла, ферментов, гормонов и большинства витаминов. При недостаточном снабжении растений азотом происходит нарушение всех систем их жизнеобеспечения.

Таким образом, азот является незаменимым элементом питания растений, чем и обусловлена необходимость применения азотных удобрений в сельском хозяйстве. Однако при нарушении технологии использования удобрений они оказывают негативное воздействие на окружающую среду, загрязняя все ее компоненты - почву, природные воды, атмосферу, растения. Потери азота из почв довольно значительны и определяются свойствами почвы, природно-климатическими условиями, гидрологическим режимом, формой и дозой удобрения, видом сельскохозяйственной культуры и т.д. Так, потери азота при улетучивании газообразных соединений составляют в среднем 15-25% от внесенного. В Нечерноземной зоне РФ из почв вымывается в среднем 10-15 кг/га нитратного азота; при этом из супесчаных почв – 20-25 кг/га, а из суглинистых – до 10 кг/га [5].

Основные формы азотных удобрений:

- Нитратные (NaNO_3 - натриевая селитра; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - кальциевая селитра);
- Аммонийные $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - сульфат аммония);
- Аммонийно-нитратные $(\text{NH}_4\text{NO}_3$ – аммиачная селитра);
- Амидные $((\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – мочевины, карбамид);
- Аммиачные (NH_3 - безводный жидкий аммиак; $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ – аммиачная вода, водный аммиак).

Фосфорные удобрения. Фосфор, как и азот, является обязательной составной частью живой клетки растений, входя в состав нуклеиновых кислот. Оба эти элемента накапливаются больше всего в репродуктивных органах и в тех органах, где интенсивно идут процессы синтеза органических веществ. Фосфор содержится также в веществах, определяющих направление и скорость биохимических процессов в растениях, - в витаминах, гормонах, ферментах. Велика роль фосфора в процессах дыхания растений и синтеза углеводов - крахмала, сахаров. [1].

Потери фосфора из удобрений в окружающую среду, по сравнению с азотом, намного меньше, что обусловлено его малой подвижностью в почве. В связи с этим данный элемент не представляет такой экологической опасности, как азот. При этом потери фосфора чаще всего происходят в результате эрозии почвы. В результате поверхностного смыва почвы с каждого гектара уносится до 10 кг фосфора, при вымывании из почвы потери не превышают 1 кг/га.

Основные формы фосфорных удобрений:

- Водорастворимые: смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 - суперфосфат простой; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - суперфосфат двойной;
- Труднорастворимые фосфаты: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - фосфоритная мука; $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - вивианит;
- Цитрат-растворимые фосфаты: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - преципитат; термофосфаты (получают сплавлением природных фосфатов с различными добавками - содой, поташом и

сульфатами натрия и калия); $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ - томасшлак; обесфторенный фосфат (получают при гидротермической обработке - спеканием или прокаливанием фосфатного сырья в присутствии паров воды и кремнезёма); полифосфат кальция (получают нагреванием двойного суперфосфата при $185-300^\circ$ в течение 30 минут).

Калийные удобрения. Калий наряду с азотом и фосфором относится к главным элементам питания растений. Формы калия в растениях имеют специфические особенности. Если азот и фосфор в растениях содержатся преимущественно в составе органических соединений (чаще всего малоподвижных и нерастворимых в воде), то калий находится в составе исключительно подвижных соединений в ионной форме. До сих пор неизвестно ни одного органического соединения, в состав которого входил бы данный элемент. Калий содержится в основном в цитоплазме и вакуолях клеток; в ядрах и пластидах он отсутствует. Считают, что около 80% общего содержания калия в растениях находится в клеточном соке. Физиологическая роль калия в жизни растений весьма разнообразна - он способствует нормальному течению фотосинтеза; передвижению углеводов (сахаров, крахмала) и их накоплению в репродуктивных органах; синтезу белков и др.

Потери калия при применении удобрений более значительны, чем фосфора, что обусловлено его высокой подвижностью в почвах. Среднее вымывание калия из пахотных суглинистых почв Нечерноземной зоны РФ с атмосферными осадками составляет около 7 кг/га, а из песчаных почв – около 12 кг/га [6].

Основные формы калийных удобрений:

- Хлористый калий – KCl ;
- Сернокислый калий – K_2SO_4 ;
- 40%-ная калийная соль (получают механическим смешиванием хлористого калия с тонкоразмолотым сильвинитом или каинитом);
- Сильвинит – осадочная горная порода, состоящая из чередующихся слоев галита и сильвина - $n\text{NaCl} + m\text{KCl}$;
- Каинит – двойная соль магния и калия $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
- Калимагнезия - $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$.

Комплексные удобрения. В зависимости от содержания компонентов различают двойные ($\text{P} + \text{K}$; $\text{N} + \text{P}$; $\text{N} + \text{K}$) и тройные ($\text{N} + \text{P} + \text{K}$) комплексные удобрения. По способу производства эти удобрения подразделяют на сложные, сложносмешанные (комбинированные) и смешанные, а по агрегатному состоянию - на твердые и жидкие.

Сложные удобрения представляют собой одинарные соли, содержащие несколько элементов питания (например KN_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и др). Они не содержат примесей (балласта) и поэтому отличаются высокой концентрацией элементов питания.

Сложносмешанные (комбинированные) удобрения, содержащие несколько элементов питания, получают в едином технологическом процессе при взаимодействии азотной, фосфорной и серной кислот с аммиаком, природными фосфатами, солями калия, аммония и др.

Смешанные удобрения получают путем механического смешивания двух или более простых удобрений.

В табл. 12.3 приведены основные виды комплексных удобрений.

Таблица 12.3.

Классификация основных форм комплексных удобрений [7]

Удобрение	Содержание, % N - P ₂ O ₅ – K ₂ O	Удобрение	Содержание, % N - P ₂ O ₅ – K ₂ O
Сложные		Комбинированные	
Аммофос	(11-12) – (46-60) - 0	Азофоска	20 – 11 - 11
Диаммофос	(10-21) – (46-63) - 0	Нитрофоска	(12-16) – (10-16) – (12-16)
Полифосфаты аммония	(13-16) – (38-61) - 0	Нитрофос	19 – 20 - 0
Калийная селитра	13 - 0 - 46	Нитроаммофоска	17,5 – 17,5 – 17,5
Жидкие комплексные удобрения		Нитроаммофос	(23-24) – (23-24) - 0
Водные растворы или суспензии	С различным соотношением питательных веществ	Карбоаммофоска	20 – 20 - 20
		Карбоаммофос	(20-21) – (20-21) - 0

Органические удобрения (навоз, птичий помет, торф, различные компосты, сидераты, сапропели и др.) представляют собой разной степени разложения органические вещества растительного и животного происхождения. Количественный и качественный состав органических удобрений зависят от их происхождения, условий накопления и хранения. Эти удобрения, как правило, содержат широкий спектр питательных элементов, поэтому их называют *полными* удобрениями. Органические удобрения обычно малотранспортабельны, их применяют на местах (или вблизи) получения и поэтому называют *местными*.

Органические удобрения - важнейший фактор регулирования многих показателей плодородия почв: содержания органического вещества, подвижных форм азота, фосфора, калия, кальция и других макро- и микроэлементов, кислотности, поглотительной способности, биологической активности, водно-воздушного и температурного режимов и др.

Нетрадиционные удобрения. Помимо традиционных видов удобрений широкое применение в сельском хозяйстве находят сапропели (донные отложения пресноводных водоемов), осадки сточных вод (ОСВ), древесная зола, костная мука, лигнин и др. Для восполнения дефицита микроэлементов в качестве микроудобрений иногда используют отходы ряда промышленных предприятий: пиритные огарки, различные шлаки и т.д. Данные виды удобрений содержат достаточно большое количество питательных веществ, однако во многих из них в качестве примесей присутствуют элементы и вещества, представляющие опасность для нормального функционирования экосистем.

12.2. Химические мелиоранты

По данным Минсельхоза России, в 2018 году различные мелиоративные мероприятия по улучшению состояния почв проводились на общей площади 299 039,2 га. По данным факультета почвоведения МГУ, в России 51,5 млн га земель всех сельскохозяйственных угодий (28,1% от их общей площади) относятся к кислым, а 22,9 млн га (12,5% от их общей площади) – к солонцеватым. В связи с этим наиболее распространенными приемами мелиорации земель являются известкование кислых и гипсование солонцов и солонцеватых почв с целью улучшения их физико-химических и биологических свойств. По данным Росстата, в 2018 году в России всего известковано 292,0 тыс. га кислых почв, из них наибольшая площадь – в Центральном (180,9 тыс. га) и Приволжском (96,5 тыс. га) федеральных округах. Наибольшие площади солонцовых почв были прогипсованы в Южном федеральном округе – на 2,0 тыс. га внесено гипса, фосфогипса и других гипсодержащих пород в количестве 4 640,0 т (2,3 т/га) [3]. В табл. 12.4 представлена динамика масштабов химической мелиорации земель в РФ с 2000 по 2018 гг.

Таблица 12.4

**Проведение работ по мелиорации земель РФ
крупными сельскохозяйственными организациями [3]**

Вид мелиорации	2000	2010	2014	2015	2016	2017	2018
Произвестковано кислых почв, млн га	0,4	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3
Внесено известняковой муки и других известковых материалов:							
- всего, млн т	2,8	2,0	2,3	2,1	1,9	2,1	2,5
- на один гектар, т	6,8	9,0	9,0	8,6	8,5	8,6	8,5
Проведено гипсование солонцовых почв, тыс. га	9,2	0,1	1,5	1,1	3,7	5,6	2,6
Внесено гипса, фосфогипса и других гипсосодержащих пород:							
- всего, тыс. т	86	0,7	10,0	3,2	15,2	27,0	13,0
- на один гектар, т	9,3	7,6	6,7	2,8	4,2	4,9	5,0

При **известковании кислых почв** происходит вытеснение катионов водорода из почвенного поглощающего комплекса (ППК), а образующаяся при этом угольная кислота (H_2CO_3) распадается на воду и углекислый газ:

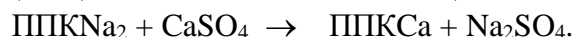


Для известкования кислых почв используют твердые (известняки, доломитовая мука, мергель) и мягкие известковые породы (известковые туфы, жженая известь, гашеная известь, озерная известь – гажа), а также отходы промышленности, обогащенные кальцием (сланцевая зола, дефекат, шлаки). В известняках, состоящих в основном из карбоната кальция, может содержаться до 50% оксида кальция. Из известняков получают ценный мелиорант – гашеную известь (пушонку). Известковые туфы содержат 70-90% карбоната кальция, озерная известь (гажа) – 70-90%, торфотуф – от 10 до 70%.

В качестве известковых мелиорантов, помимо традиционных материалов, используют содержащие кальций отходы различных производств [8]:

- Зола горючих сланцев, угольные золы, торфяную золу;
- Отходы металлургической промышленности (доменные, мартеновские, электроплавильные шлаки, шлак магниевого литья и др.);
- Отходы производства строительных материалов (отходы производства известнякового щебня, карьерные отходы, мраморная крошка, цементная пыль и др.);
- Отходы свеклосахарного производства (дефекационная и фильтпресная грязь);
- Отходы других производств: бумажной, кожевенной, содовой, асбестовой и др.

При **мелиорации солонцов и солонцеватых почв** (почв, содержащих большие количества обменного натрия) происходит вытеснение поглощенного натрия из почвенного поглощающего комплекса почвы кальцием:



Традиционным мелиорантом солонцовых почв является гипс - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сырьем для получения гипса служат как природные гипсосодержащие материалы (гипсовый камень, глиногипс, гажа), так и промышленные отходы (фосфогипс, дефекат, шламы различных производств).

12.3. Загрязнение экосистем при применении удобрений и химических мелиорантов

Основные причины загрязнения природной среды удобрениями заключаются в следующем [6]:

- Несовершенство технологии транспортировки, хранения, смешения и внесения удобрений;
- Нарушение агрономической технологии их применения в севообороте и под отдельные культуры;
- Водная и ветровая (дефляция) эрозия почвы;
- Несоответствие качества и свойств минеральных удобрений;
- Интенсивное использование различных промышленных, городских и бытовых отходов в качестве удобрений без систематического и тщательного контроля их химического состава.

Одним из видов негативного действия удобрений на окружающую среду является нарушение разработанных технологий их применения. Так, при использовании неоправданно высоких доз азотных удобрений происходит накопление нитратов в почве, сельскохозяйственной продукции, поверхностных и грунтовых водах. Повышенные концентрации нитратов отрицательно влияют на организм животных и человека, нарушая перенос кислорода гемоглобином крови. Кроме того, нитраты являются предшественниками нитрозаминов - веществ, относящихся к сильнейшим канцерогенам. При поступлении больших количеств нитратов в природные воды происходит загрязнение источников питьевого водоснабжения. Следствием попадания избыточного количества питательных элементов в водоемы является их эвтрофикация, приводящая к деградации водных экосистем и гибели значительной части гидробионтов. Основным элементом, определяющим процесс эвтрофикации, считается фосфор, который даже в малых количествах вызывает значительное увеличение биологической продуктивности водоема.

При применении удобрений и химических мелиорантов в почвах отмечается накопление различных токсичных веществ, в том числе тяжелых металлов. Наиболее существенными по набору и концентрации примесей ТМ являются фосфорные удобрения, получаемые с использованием экстракционной ортофосфорной кислоты (аммофосы, аммофоски, нитрофосы, нитрофоски, двойные суперфосфаты). По данным J. Caro [13], простой суперфосфат содержит следующие элементы: кадмий - 50-170 мг/кг, хром - 66-243 мг/кг, кобальт - 0-90 мг/кг, медь - 4-79 мг/кг, свинец - 7-92 мг/кг, никель - 7-32 мг/кг, цинк - 50-1430 мг/кг. В фосфатном сырье из США и Сирии содержание кадмия составляет 8 мг/кг; в алжирском, марокканском и израильском - около 25 мг/кг, а в тунисском - около 30 мг/кг. Больше всего кадмия (более 70 мг/кг) в сенегальских фосфатах из Таиба. При этом содержание данного элемента в апатитах с Кольского полуострова колеблется от 0,2 до 0,6 мг/кг. Следовательно, фосфорные удобрения, произведенные из Кольских апатитов, практически не представляют опасности загрязнения почв кадмием.

По уровням концентраций в азотных и калийных удобрениях тяжелые металлы образуют сходные убывающие ряды: для мочевины - $Fe > Ni > Zn > Mn > Pb > Cu > Cd$; для хлористого калия - $Fe > Ni > Mn > Pb > Zn > Cu > Cd$. Достаточно полное представление о среднем содержании тяжелых металлов в различных фосфорных, калийных, азотных, сложных и комплексных удобрениях, а также в органических удобрениях и известковых материалах дают данные, представленные в табл. 12.5 [2, 11, 12]. Содержание большинства металлов в известии не превышает их концентраций в фосфорных удобрениях. Органические удобрения, как правило, характеризуются невысокими концентрациями большинства тяжелых металлов.

Некоторое количество тяжелых металлов поступает в почву с пестицидами. При проведении защитных мероприятий расход данных препаратов небольшой, в связи с чем в большинстве случаев они не представляют серьезной опасности как источник загрязнения

почв металлами. Однако все же рядом исследователей отмечается значительное повышение содержания ряда ТМ при применении пестицидов.

Таблица 12.5

**Среднее содержание тяжелых металлов
в удобрениях и химических мелиорантах, мг/кг**

Удобрение	Элементы							
	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd
<i>Фосфорные удобрения</i>								
Суперфосфат простой	-	8,6	7,6	-	11,6	6,7	14,1	0,9
Суперфосфат аммонизированный	-	-	6,0	-	3,8	6,0	6,3	0,5
Суперфосфат двойной	-	24,1	21,5	-	10,1	5,2	20,3	1,3
Фосфоритная мука	-	118	137	-	39	17	198	1,2
Фосфатшлак	-	-	13,2	-	-	11	10	0,4
Фосфогипс	-	69	29,8	-	9	25	38,5	2,6
<i>Калийные удобрения</i>								
Калийная селитра	<0,3	147	12,7	21	21,3	3,3	<7,3	-
Сульфат калия	5,0	58	16,5	42	<9,3	8,0	9,0	<0,2
Калий хлористый гранулированный	<0,3	27	10,3	122	17,3	10,3	14,7	3,3
Калий хлористый негранулированный	<0,6	34	18,4	153	12,1	4,9	39,9	<1,5
<i>Азотные удобрения</i>								
Карбамид	<0,44	15	14,6	29	11,2	-	14,3	-
КАС	1	62	40,5	149	24	<1	44	-
Вода аммиачная	5	92	41,0	172	54	0,2	86	<0,4
Сульфат аммония	<1,5	64	24,7	137	27,9	0,8	46,1	<0,5
Селитра аммиачная	<0,5	13	8,8	35	8,3	0,1	14,4	<0,1
Кальциевая селитра	4	170	3,5	40	6,5	4,5	15	<0,5
<i>Сложные и комплексные удобрения</i>								
Аммофос	3,8	153	14,1	290	10,1	0,9	62,3	3,9
Азофоска	<1,3	149	117	96	37,3	10,0	137,8	3,0
Нитроаммофос	<2,8	33	10,6	116	6,2	2,2	24,4	1,8
Нитрофос	8,0	41	5,5	187	5,5	1,5	12,0	2,0
Нитроаммофосфат	9,0	65	6,0	198	10,5	8,5	37,0	3,5
<i>Органические удобрения</i>								
Навоз	-	-	22	-	7,2	4,0	112	0,20
<i>Известковые материалы (карьеры Московской области)</i>								
Известняковая мука	1-10	1-100	2-100	50-250	2-50	0,1-20	10-200	0,01-1
<i>Доломитовая мука, применяемая в Белоруссии</i>								
Доломитовая мука	-	-	8,7	-	9,8	32,2	32,1	0,54

Так, использование фунгицидов в некоторых районах ФРГ привело к увеличению концентрации меди в почвах до 273-522 мг/кг [15], в почвах Канады при этом повысилось содержание ртути до 9,4-11,5 мг/кг [14]. Превышение допустимой концентрации меди в почвах АОЗТ «Рязанские сады» произошло вследствие применения медьсодержащих препаратов для борьбы с болезнями плодовых и ягодных культур [4].

Одним из существенных источников загрязнения почв и сельскохозяйственной продукции тяжелыми металлами является использование в качестве удобрений различных видов осадков сточных вод (ОСВ), а также промышленных и бытовых отходов органического и неорганического происхождения. Содержание металлов в осадках сточных вод (табл. 12.6 и 12.7) и промышленных отходах колеблется в зависимости от вида, места и способов получения последних.

Таблица 12.6

**Среднее содержание металлов в осадках сточных вод,
мг/кг сухого вещества [10]**

Металл	Москва (Курьяновская станция аэрации)	С.-Петербург (Пушкинская станция аэрации)	С.-Петербург (станция аэрации Павлово на Неве)	Сочи (после городских очистных сооружений)	Щекино, Тульская обл. (очистные сооружения АО «Щекино- азот»)
Zn	5000	960	1671	1669	52
Cd	50	26	7	6	0,9
Ni	400	130	33	100	10
Cr	4200	260	-	-	2,5
Pb	360	52	57	70	-
Cu	1100	445	276	406	3
Mn	520	825	97	760	-

Сырьем для производства шлакоизвестковых и шлакофосфорных удобрений могут служить сталеплавильные шлаки. Шлаки представляют собой побочные продукты металлургических предприятий. Производство стали и ферросплавов в плавильных агрегатах сопровождается получением двух жидких несмешивающихся фаз: металлической и неметаллической (шлака). Источниками шлака могут служить продукты окисления примесей чугуна (кремния, марганца, фосфора, хрома и др.), шихтовые материалы (известь, известняк, железная и марганцевая руда, окалина, боксит и др., в том числе песок и грязь, привнесенные с шихтой), а также продукты разрушения огнеупорной футеровки (облицовки) печей.

Таблица 12.7

**Среднее содержание тяжелых металлов в осадках сточных вод очистных сооружений
Белоруси, мг/кг сухого вещества [2]**

Тип осадка	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	Zn	Cu
Брест							
С иловых полей	225	33	262	1222	1883	8352	3783
Активный ил	147	25	-	1746	13330	6446	3161
Витебск							
С иловых полей	323	93	24	733	2785	3516	3036
Сброженный ил	244	79	22	393	1943	1500	540
Гомель							
С иловых полей	320	106	78	708	2944	4329	960
Гродно							
С иловых полей	166	17	22	649	4860	3038	3315
Минск							
С иловых полей	220	40	20	370	3380	2770	1900
Частично обезвоженный	140	15	15	380	1430	13340	900
Активный ил	308	116	-	2982	5423	8886	7730

Могилев							
Механически обезвоженный	148	36	170	106	516	5493	136
С иловых полей	207	27	420	435	2169	5053	256
Новополоцк							
Активный ил	95	30	400	60	320	670	410
Рогачев							
С иловых полей	79	21	22	333	3658	1834	415
Солигорск							
С иловых полей	220	10	7	43	60	140	240
Бобруйск							
Сброженный ил	94	-	34	40	-	1044	20
Осиповичи							
Сброженный ил	1120	-	39	192	-	1202	45

К применению нетрадиционных форм удобрений, произведенных на основе промышленных и бытовых отходов, следует относиться очень осторожно, осуществляя постоянный контроль за содержанием металлов. Часто невысокая эффективность такого рода удобрений на фоне негативных экологических последствий делает их применение неоправданным.

В оценке осадков сточных вод (ОСВ), активных илов (АИ) и других отходов имеется большой зарубежный опыт, во многих странах установлены ограничения на содержания в них тяжелых металлов. В табл. 12.8 представлены значения предельно-допустимых содержаний ТМ в осадках сточных вод, используемых в качестве удобрений в сельском хозяйстве разных стран.

Таблица 12.8

**Предельно-допустимое содержание ряда металлов
в осадках сточных вод, мг/кг, не более (цит. по [11])**

Страна	Металл								
	Mn	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Hg	Zn
Россия*	2000	30	-	1200	1500	400	1000	15	4000
Австрия		10	100	500	500	200	100-500	10	2000
Бельгия	500	10	20	500	500	100	300	10	2000
Дания	-	8	6-120	40-120	300-900	20-60	485	-	3000
Канада	-	20	150	-	-	180	500	-	2000
Нидерланды	-	10	-	500	500-600	50-100	500	10	3000
Франция	500	15	20	200	1500	100	300	8	3000
Германия	-	20-30	-	1200	1200	200	1200	25	3000
Швеция	-	15	50	1000	3000	500	300	-	10000
Швейцария	-	30	100	1000	100	200	1000	10	3000

Примечание: * - СанПиН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения» [9]

В Директивах Европейского Сообщества по использованию осадков сточных вод приводятся следующие предельно-допустимые концентрации тяжелых металлов в осадках [13], мг/кг:

Кадмий - 20 - 40;
Медь - 1000-1750;
Никель - 300 - 400;
Свинец - 750-1200;
Цинк - 2500-4000;
Ртуть - 16 - 25.

Многочисленные исследования накопления и распределения металлов в агроэкосистемах различных регионов мира, свидетельствуют о том, что применение традиционных форм минеральных и органических удобрений, базируемое на научных разработках, не представляет опасности загрязнения почв тяжелыми металлами. Использование же в качестве удобрений промышленных и бытовых отходов требует постоянного и жесткого контроля за поступлением в природную среду многих токсичных веществ, в том числе и тяжелых металлов.

Список литературы к главе 12

1. Алимкулов, С.О. Биологическая роль фосфора в жизни растений / С.О. Алимкулов, Д.К. Мурадова // Молодой ученый, 2015. — №10. С. 44-47.
2. Головатый, С.Е. Тяжелые металлы в агроэкосистемах / С.Е. Головатый. — Минск: Изд-во Республиканского унитарного предприятия «Институт почвоведения и агрохимии», 2002. — 239 с.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». — М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. — 844 с.
4. Мажайский, Ю.А., Евтюхин В.Ф., Резникова А.В. Экология агроландшафта Рязанской области / Ю.А. Мажайский, В.Ф. Евтюхин, А.В. Резникова. — М.: Изд-во МГУ, 2001. — 95 с.;
5. Минеев, В.Г. Экологические проблемы агрохимии [Текст] : учебное пособие / В.Г. Минеев. — М.: Изд-во Московского университета, 1988. — 285 с.
6. Минеев, В.Г. Агрохимия [Текст] : учебник / В.Г. Минеев. — 2-ое изд., перераб. и доп. — М.: Изд-во МГУ, Изд-во Колос, 2004. — 720 с.
7. Мотузова, Г.В. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия [Текст] : учебник / Г.В. Мотузова, Е.А. Карпова. — М.: Изд-во Московского университета, 2013. — 304с.
8. Орлов, Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении [Текст] : учебное пособие для вузов / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. — М.: Высшая школа, 2002. — 334 с.
9. Санитарные правила и нормы «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения». СанПиН 2.1.7.573-96 [Электронный ресурс]. — Режим доступа <http://docs.cntd.ru/document/1200000109>, свободный. - Яз. рус.
10. Сельскохозяйственная экология [Текст] : учебник / Н.А. Уразаев, А.А. Вакулин, А.В. Никитин и др. — М.: Колос, 2000. — 304 с.
11. Черных, Н.А. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах / Н.А. Черных, М.М. Овчаренко. — М.: Изд-во «Агроконсалт», 2002. — 200 с.
12. Черных, Н.А. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере [Текст]: монография / Н.А. Черных, С.Н. Сидоренко. — М. Изд-во РУДН, 2003. — 430 с.;
13. Caro, J.H. Characterization of Superphosphate in Superphosphate: its History, Chemistry and Manufacture / J.H. Caro // U. S. Dept. Agr. And TVA - Washington, D.S.: 1964. - P.102-173.
14. Contaminated land policies in some industrialized countries / J.F. Wilma, MSc. Visser // Technical Soil Protection Committee, the Hague, September, 1993. - P.76, 98.
15. MacLean, A.J. Mercury in plants and retention of mercury by soils in relation to properties and added sulfur / A.J. MacLean // Can. J. Soil Sci., 1974. - Vol.54. - P.287.

Контрольные вопросы к разделу III

1. Какие химические элементы относят к «тяжелым металлам»?
2. Дайте краткую характеристику уровней содержания и особенностей распространения в окружающей среде цинка и кадмия.
3. Ртуть. Каковы уровни содержания данного элемента в природных средах в условиях загрязнения?
4. Свинец и медь в почвах: содержание и закономерности накопления.
5. Хром. Антропогенные источники поступления данного элемента в окружающую среду.
6. Молибден и кобальт. Уровни содержания элементов в литосфере, почвах и природных водах.
7. Дайте характеристику антропогенным источникам поступления никеля в биосферу.
8. Ванадий и вольфрам: источники эмиссии данных элементов и уровни содержания в природных средах.
9. Дайте краткую характеристику уровней содержания и особенностей распространения в окружающей среде марганца.
10. Перечислите основные факторы, определяющие миграционную способность тяжелых металлов в окружающей среде.
11. Преобладающие формы соединений тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Дайте краткую характеристику.
12. Преобладающие формы соединений тяжелых металлов в природных водах. Дайте краткую характеристику.
13. Перечислите основные факторы, определяющие подвижность тяжелых металлов в почвах.
14. Каковы механизмы закрепления тяжелых металлов в почвах?
15. Охарактеризуйте роль кислотно-основных свойств почв в миграционных процессах соединений тяжелых металлов.
16. Опишите основные закономерности распределения тяжелых металлов по профилю почв.
17. Перечислите основные природные и антропогенные источники поступления тяжелых металлов в окружающую среду.
18. Обозначьте масштабы загрязнения биосферы тяжелыми металлами.
19. Перечислите пути поступления тяжелых металлов в растения и дайте их краткую характеристику.
20. Охарактеризуйте уровни накопления тяжелых металлов растительными организмами на загрязненных территориях.
21. Опишите закономерности распределения тяжелых металлов по органам разных видов растений.
22. Раскройте основные механизмы дифференциации тяжелых металлов по органам растительных организмов.
23. Дайте определение нефти и нефтепродуктов. Основные физические и химические свойства нефти.
24. Из каких соединений состоит сырая нефть? Фракционный состав нефти?
25. Дайте краткую физико-химическую характеристику основных групп углеводородов, входящих в состав нефти.
26. Перечислите основные источники загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.
27. Какими соединениями обусловлена острая и хроническая токсичность нефти?
28. Экологические последствия загрязнения природных сред нефтью и нефтепродуктами.
29. Оценка состояния водных объектов в условиях загрязнения нефтью и нефтепродуктами.
30. Влияние нефтяного загрязнения на состояние почв.
31. Трансформация компонентов нефти в почвах в зависимости от природно-климатических условий.

32. Скорость и основные этапы самоочищения почв от нефтяного загрязнения.
33. Жизнедеятельность растительных и животных сообществ в условиях нефтяного загрязнения.
34. Состояние микробиоценозов в нефтезагрязненных почвах.
35. Дайте общую характеристику наиболее распространенных в биосфере токсичных органических веществ.
36. Какую опасность для водных экосистем представляют синтетические поверхностно активные вещества?
37. Фенол, бензол, формальдегид. Дайте краткую характеристику данным соединениям и перечислите основные источники их поступления в окружающую среду.
38. Какие вещества относят к стойким органическим загрязнителям (СОЗ)?
39. Перечислите основные критерии для отнесения химического соединения к группе стойких органических загрязнителей.
40. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях 2001 года.
41. Что представляют собой пестициды? Дайте определение.
42. По каким критериям классифицируют пестициды? Приведите примеры основных классификаций.
43. Приведите подробную классификацию пестицидов по целевому назначению.
44. Перечислите пестициды – стойкие органические загрязнители.
45. Какие вещества относят к диоксинам?
46. Основные источники поступления диоксинов в окружающую среду.
47. Дайте характеристику диоксинов: химические свойства, уровни содержания в окружающей среде, воздействие на живые организмы.
48. Основные источники поступления полихлорированных бифенилов (ПХБ) в окружающую среду.
49. Дайте характеристику ПХБ: химические свойства, уровни содержания в окружающей среде, воздействие на живые организмы.
50. Основные источники поступления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в окружающую среду.
51. Дайте характеристику ПАУ: химические свойства, уровни содержания в окружающей среде, воздействие на живые организмы.
52. Что представляют собой отходы производства и потребления?
53. Какой федеральный закон является основным в сфере обращения с отходами в РФ?
54. В чем суть следующих понятий: «обращение с отходами», «утилизация отходов», «рециклинг отходов»?
55. Объекты размещения отходов. Перечислите их и дайте краткую характеристику.
56. Отходы производства. Перечислите основные виды и дайте их характеристику.
57. Отходы потребления. Перечислите основные виды и дайте их характеристику.
58. Основные классификации отходов производства и потребления. Какие критерии положены в их основу?
59. Какие отходы относят к опасным отходам? Приведите классификацию отходов по степени опасности.
60. Что представляет собой федеральный классификационный каталог отходов (ФККО)?
61. Какие отходы относят к твердым коммунальным отходам (ТКО)?
62. Экологические проблемы, возникающие при обращении с ТКО.
63. Радиоактивные отходы. Классификация радиоактивных отходов.
64. Особенности обращения с радиоактивными отходами.
65. Экологические проблемы, возникающие при обращении с радиоактивными отходами.
66. Какие отходы относят к медицинским? Приведите классификацию медицинских отходов по степени опасности.
67. Особенности обращения с медицинскими отходами.
68. Экологические проблемы, возникающие при обращении с медицинскими отходами.

69. Что представляют собой удобрения? Приведите общую классификацию удобрений.
70. Дайте характеристику минеральных удобрений.
71. Дайте характеристику органических удобрений.
72. Дайте характеристику нетрадиционных видов удобрений.
73. Перечислите возможные экологические проблемы, связанные с применением азотных, калийных и фосфорных удобрений.
74. Каковы экологические последствия применения органических удобрений?
75. Чем обусловлено негативное воздействие нетрадиционных видов удобрений на состояние окружающей среды?
76. Химическая мелиорация земель. Дайте краткую характеристику используемых в сельском хозяйстве мелиорантов.
77. В чем суть известкования почв?
78. В чем суть гипсования почв?
79. Экологические последствия применения химических мелиорантов.
80. В чем состоит опасность применения осадков сточных вод в качестве удобрения?

Темы рефератов по всему курсу экологической химии

1. Экологические последствия загрязнения окружающей среды свинцом.
2. Ртуть в природных средах: особенности накопления и распределения.
3. Кадмий в почвах: уровни содержания и закономерности распределения по профилю.
4. Хром в экосистемах: уровни содержания и закономерности распространения.
5. Источники и масштабы загрязнения природных сред молибденом и кобальтом.
6. Никель в биосфере: источники и масштабы поступления.
7. Ванадий и вольфрам: источники эмиссии и уровни содержания в окружающей среде.
8. Марганец в почвах: уровни содержания и закономерности распространения.
9. Экологические последствия загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.
10. Оценка состояния водных объектов в условиях загрязнения нефтью и нефтепродуктами.
11. Влияние нефтяного загрязнения на состояние почв.
12. Трансформация компонентов нефти в почвах в зависимости от природно-климатических условий.
13. Стойкие органические загрязнители (СОЗ): использование и последствия.
14. Диоксины в окружающей среде.
15. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде.
16. Полициклические ароматические углеводороды в природных средах.
17. Пестициды: классификация и экологические последствия их применения.
18. Экологические последствия применения минеральных и органических удобрений.
19. Экологические проблемы, возникающие при обращении с отходами производства.
20. Отходы потребления: пути решения экологических проблем.
21. Раздельный сбор отходов: российский и международный опыт.
22. Экологические аспекты применения нетрадиционных видов удобрений.
23. Экологические проблемы, связанные с применением химических мелиорантов.
24. Использование химических мелиорантов в мире: масштабы и последствия.
25. Масштабы применения нетрадиционных видов удобрений в мире: проблемы и решения.

Черных Наталья Анатольевна, Баева Юлия Игоревна

Краткий курс экологической химии

Учебник издан в авторской редакции

Главный редактор – Кирсанов К.А.

Ответственный за выпуск – Алимова Н.К.

Учебное издание

Принято к публикации «17» ноября 2020 года

ООО «Издательство «Мир науки» «Publishing company «World of science», LLC Адрес:
Юридический адрес — 127055, г. Москва, пер. Порядковый, д. 21, офис 401. Почтовый
адрес — 127055, г. Москва, пер. Порядковый, д. 21, офис 401. <https://izd-mn.com/>