

А. Н. Панкратов, И. М. Учаева

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ



А. Н. Панкратов, И. М. Учаева

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

**Москва
Издательство «Перо»
2020**

Алексей Николаевич Панкратов,
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»,
Институт химии,
кафедра аналитической химии и химической экологии,
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83

Alexei Nickolaevich Pankratov,
Doctor of Chemical Sciences (Highest Degree), Professor
Division of Analytical Chemistry and Chemical Ecology,
Institute of Chemistry,
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“N. G. Chernyshevskii National Research Saratov State University”,
83 Astrakhanskaya Street, Saratov 410012, Russia

Учаева Инна Михайловна,
кандидат химических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю. А.»
Физико-технический институт,
кафедра «Природная и техносферная безопасность»,
410054 Саратов, ул. Политехническая, 77

Uchaeva Inna Mikhailovna,
Candidate of Chemical Sciences (Ph. D. in Chemistry),
Associate Professor,
Division “Nature and Technosphere Safety”,
Institute of Physics and Technology,
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
77 Politekhnikeskaya Street, Saratov 410054, Russia

УДК [542.943:542.9:544:546:547:502/504](075.8)

ББК 24.5я73+24.1я73+24.2я73+20.1я73

П16

Панкратов А. Н., Учасва И. М.

П16 Реакции окисления-восстановления в окружающей среде. М.: Издательство «Перо», 2020. 256 с.

ISBN 978-5-00171-032-5

В учебном пособии представлены некоторые ключевые окислительно-восстановительные реакции в атмосфере, гидросфере, литосфере, в почвах, типы брожения. Прослежена история формирования природных сфер. Приведены химические реакции, протекающие в термосфере (ионосфере), тропосфере. Достаточно подробно изложены концепция устойчивого развития, парниковый эффект, гипотезы глобального потепления и глобального похолодания, проблемы гидратов метана, стратосферного и тропосферного озона, озонового слоя и озоновых дыр, разрушения фреонов, представляющих угрозу озоновому слою, подразделение аварийно химически опасных и вредных веществ (с многочисленными избранными примерами) на классы опасности, понятие предельно допустимой концентрации. Раскрыто значение оксида азота(II) как стартера фотохимического смога и регулятора физиологических процессов. Обращается внимание на загрязнение окружающей среды оксидом азота(I). Рассмотрены внутриводородный круговорот пероксида водорода и участие сине-зелёных водорослей в нём, а также химические процессы с участием железобактерий в гидросфере. Выявлена роль окислительно-восстановительных реакций в химическом выщелачивании химических элементов из минералов, в биотехнологических методах добычи и переработки минерального сырья. Охарактеризованы гумусовые вещества. Сформулированы основные тенденции развития биотехнологии. Сделан обзор альтернативных и возобновляемых ресурсов как сырья для химии и энергетики на основе метанола; даны методы получения и сферы применения синтез-газа. Перечислены окислительно-восстановительные биогеохимические функции живого вещества в литосфере. Описаны окислительно-восстановительные реакции в почвенных экосистемах. Изложенный материал проритетен для направленных действий по обеспечению природной и техносферной безопасности. Предлагаются вопросы для самостоятельной работы и контроля знаний.

Для студентов, обучающихся по направлениям и специальностям «Химия», «Химия, физика и механика материалов», «Физика», «Химическая технология», «Химическая технология и биотехнология», «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», «Химическая технология нефти и газа», «Биотехнология», «Педагогическое образование» (профили «Химия», «Физика», «Биология», «География», «Метеорология», «Гидрометеорология», «Прикладная гидрометеорология», «Полярная метеорология», «Экология», «Безопасность жизнедеятельности», «Биология», «Геология», «Науки о Земле», «Почвоведение», «География», «Экология», «Природопользование», «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», «Безопасность жизнедеятельности», «Безопасность жизнедеятельности в техносфере», «Техносферная безопасность», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», по другим направлениям и специальностям естественнонаучного, экологического, природоохранного, технологического, технического, педагогического профилей, по программам подготовки бакалавров, специалистов, магистров.

Для аспирантов, докторантов, преподавателей классических, педагогических, технологических, химико-технологических, технических, аграрных, медицинских, ветеринарных, фармацевтических и других университетов, академий и институтов, учителей, научных работников, инженеров, химиков-практиков.

Рекомендуют к печати:

Научно-методическая комиссия Института химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

Кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

Профессор кафедры аналитической химии и химической экологии
Института химии федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»,
доктор химических наук, профессор Елена Германовна Сумина

Заведующий кафедрой общей и биоорганической химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский государственный медицинский
университет имени В. И. Разумовского» Министерства здравоохранения
Российской Федерации,
доктор химических наук, профессор Павел Владимирович Решетов

Книга издана в авторской редакции. Аннотация – на русском и английском языках.

УДК [542.943:542.9:544:546:547:502/504](075.8)
ББК 24.5я73+24.1я73+24.2я73+20.1я73

Pankratov A. N., Uchaeva I. M.

Oxidation-reduction reactions in the environment (*in Russian*).
Moscow: Pen Press (*in Russian*: Izdatel'stvo "Pero"), 2020. 256 p.

ISBN 978-5-00171-032-5

In the manual, some key redox reactions in the atmosphere, hydrosphere, lithosphere, soils, and the types of fermentation, have been presented. The history of the formation of the natural areas has been traced. Chemical reactions occurring in the thermosphere (ionosphere) and troposphere have been given. Enough detail information concerning the sustainable development concept, the greenhouse effect, the hypotheses of global warming and global cooling, the problems of methane hydrates, stratospheric and tropospheric ozone, the ozone layer and the ozone holes, the destruction of freons posing a threat to the ozone layer, have been presented, along with the subdivision of hazardous substances (with numerous selected examples) into hazard classes and the term "maximum permissible concentration". The significance of nitrogen(II) oxide as a starter of photochemical smog and a regulator of physiological processes, has been revealed. Attention has been drawn to the pollution of the environment with nitrogen(I) oxide. The in-water cycle of hydrogen peroxide and the participation of blue-green algae in it, as well as chemical processes involving iron bacteria in the hydrosphere, have been considered. The role of redox reactions in chemical leaching of chemical elements from minerals, in biotechnological methods of extraction and processing of mineral raw materials, has been revealed. The humus substances have been characterized. The main trends of biotechnology development have been formulated. The review of alternative and renewable resources as raw materials for chemistry and power engineering on the basis of methanol has been made; methods of synthesis gas production and spheres of application of the above matter have been given. The oxidation-reduction biogeochemical functions of living matter in the lithosphere has been listed. Oxidation-reduction reactions in soil ecosystems have been described. The stated matter is of paramount importance for the directed actions on ensuring nature and technosphere safety. Questions for independent work and knowledge control are offered.

For students in areas and specialties "Chemistry", "Chemistry, Physics and Mechanics of Materials", "Physics", "Chemical Technology", "Chemical Technology and Biotechnology", "Chemical Technology of Natural Energy Carriers and Carbon Materials", "Chemical Technology of Oil and Gas", "Biotechnology", "Pedagogical Education" (profiles "Chemistry", "Physics", "Biology", "Geography", "Ecology", "Life Safety"), "Biology", "Geology", "Earth Sciences", "Soil Science", "Geography", "Meteorology", "Hydrometeorology", "Applied Meteorology", "Polar Meteorology", "Ecology", "Nature Management", "Environmental Protection and Rational Use of Natural Resources", "Life Safety", "Life Safety in the Technosphere", "Energy- and Resource-Saving Processes in Chemical Technology, Petrochemistry and Biotechnology", in other areas and specialties of natural science, ecological, environmental protection, engineering (technological), technical and pedagogical profiles, under the training of bachelors, specialists, masters.

This manual is addressed to students, post-graduate and doctorate students (candidates for Ph. D. and Grand Ph. D. degrees), professors of classical, pedagogical, engineering (technological), chemical-engineering (chemical-technological), technical, agricultural, medical, veterinary, pharmaceutical and other universities, academies and institutes, to teachers, scientists, engineers, chemists-practitioners.

*Светлой памяти
моей матери
Елены Михайловны
Панкратовой (Трепак),
отца
Николая Дмитриевича
Панкратова,
бабушки
Василисы Кондратьевны
Трепак (Миронько),
всех ушедших родных и близких
посвящаю*

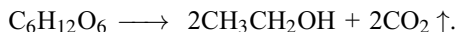
А. Н. Панкратов

ВВЕДЕНИЕ

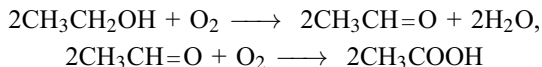
Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции) чрезвычайно важны и распространены. С ними связаны, например, процессы обмена веществ, происходящие в живых организмах, гниение и брожение, дыхание, фотосинтез. Окислительно-восстановительные процессы сопровождают круговороты веществ в природе. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов, при электролизе и выплавке металлов и сплавов. С их помощью получают щёлочи, кислоты и многие другие ценные продукты. Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе преобразования энергии взаимодействующих химических веществ в электрическую энергию в гальванических и топливных элементах.

В качестве примеров важных биохимических процессов приведём различные типы брожения – ферментативного расщепления органических веществ, преимущественно углеводов.

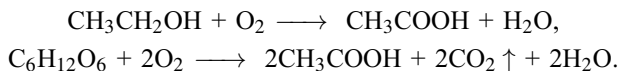
1. *Спиртовое брожение – превращение дрожжами сахаров (в частности, глюкозы $C_6H_{12}O_6$) в этанол (метилметанол, метилкарбинол, гидроксизтан, гидроксиметилметан, метилолметан, этиловый спирт, винный спирт, зерновой спирт) CH_3CH_2OH и оксид углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 в анаэробной (бескислородной) среде:*



2. *Уксуснокислое брожение – биохимический процесс окисления этанола и углеводов в аэробных условиях с участием кислорода O_2 воздуха, осуществляемый уксуснокислыми бактериями (род *Acetobacter*):*

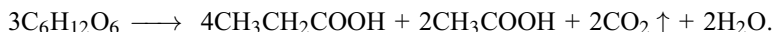


или суммарно:



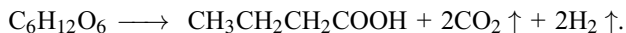
При уксуснокислом брожении реакция окисления этанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ протекает в две стадии: сначала образуется ацетальдегид (ацетилальдегид, уксусный альдегид, этановый альдегид, этиловый альдегид, этилальдегид, этальдегид, метилформальдегид, этаналь, альдоцит, 1-оксапропилен, 1-оксапропен, ацетилгидрид) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, который затем окисляется в уксусную (метанкарбоновая, метилмуравьиная, этановая, этиловая) кислоту (карбоксиметан) CH_3COOH .

3. *Пропионовокислое брожение* – тип брожения, который приводит к сбраживанию углеводов с образованием пропионовой (этанкарбоновая, этилмуравьиная, метилуксусная, пропановая, псевдоуксусная, метацетоновая) кислоты (карбоксиэтан) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, уксусной кислоты CH_3COOH , оксида углерода(IV) CO_2 и воды H_2O :



Данный тип брожения происходит в анаэробных условиях под действием бактерий рода *Propionibacterium*. При доступе кислорода O_2 пропионово-кислые бактерии не сбраживают углеводы, а осуществляют окислительный процесс.

4. *Маслянокислое брожение* – расщепление сахаров анаэробными маслянокислыми бактериями, относящимися к роду *Clostridium*, до масляной (1-масляная, *n*-масляная, пропилмуравьиная, этилуксусная, бутановая, 1-бутановая, *n*-бутановая, 1-пропанкарбоновая) кислоты (1-карбоксипропан, *n*-карбоксипропан) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, CO_2 и водорода H_2 :



В качестве побочных продуктов при этом получают этанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1-бутанол (*n*-бутанол, бутанол, *n*-бутан-1-ол, бутан-1-ол, *n*-пропилкарбинол, пропилкарбинол, *n*-пропилметанол, пропилметанол, 1-гидроксипропан, метилпропан-2-ол, метилпропан-1-ол, *n*-бутиловый спирт, бутиловый спирт) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), уксусная кислота CH_3COOH и др.

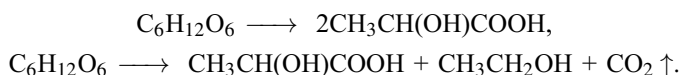
5. *Ацетонобутиловое брожение* – тип брожения, характеризующийся превращением углеводов ацетонобутиловыми бактериями (*Clostridium*

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

acetobutylicum, *Granulobacter butyricum*) с образованием ацетона (метилкетон, диметилкетон, метилметилкетон, диметилформальдегид, пропанон, 2-пропанон, пропан-2-он, 2-кетопропан, β-кетопропан, пропанкетон, пироксусный эфир) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ и 1-бутанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$).

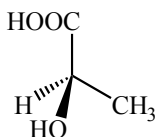
При *ацетонобутиловом брожении*, помимо ацетона и 1-бутанола, также вырабатываются масляная $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и уксусная CH_3COOH кислоты, оксид углерода(IV) CO_2 и водород H_2 .

6. Молочнокислородное брожение:



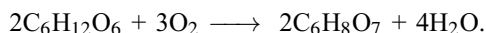
Этот тип брожения осуществляют бактерии родов *Lactobacterium*, *Streptococcus* и др.

Типичные молочнокислые бактерии осуществляют *гладкое превращение* сахаров в молочную (этилиденмолочная, 2-гидроксипропановая, α-гидроксипропановая, 2-гидроксипропионовая, α-гидроксипропионовая, 1-гидроксиэтанкарбоновая, α-гидроксиэтанкарбоновая, 1-гидроксиэтан-1-карбоновая, α-гидроксиэтан-α-карбоновая, 2-гидрокси-2-метилуксусная, α-гидрокси-α-метилуксусная, 2-гидрокси-2-метилэтановая, α-гидрокси-α-метилэтановая) кислоту $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, конкретно в её *D-энантиомер*:



D-Молочная кислота

7. *Лимоннокислородное брожение* – биохимический процесс, при котором под воздействием плесневых грибов из родов *Aspergillus* и *Penicillium* происходит окисление некоторых спиртов, органических кислот и углеводов до лимонной (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая, 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая, 3-карбокси-3-гидроксипентан-1,5-диовая) кислоты $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), например:



В главе 5 описывается также *метановое брожение*.

В результате протекания указанных реакций брожения выделяется энергия.

В окружающей человека среде осуществляется множество разнообразных химических реакций с участием как веществ, присутствующих в природе, так и соединений, чужеродных природе – ксенобиотиков, загрязнителей (поллютанты, контаминанты). Среди этих реакций видное место занимают окислительно-восстановительные.

В связи с чрезвычайной актуальностью проблем экологии и охраны окружающей среды для сохранения всего живого на Земле представлены некоторые (из огромного числа) ключевые окислительно-восстановительные реакции в окружающей среде: в атмосфере, гидросфере, литосфере, в почвах.

В логической взаимосвязи с редокс-процессами даны многие важные сведения, не связанные непосредственно с окислением и восстановлением.

Прослежена история формирования природных сфер.

Приведены химические реакции, протекающие в термосфере (ионосфере), в тропосфере.

Достаточно подробно изложены гипотезы глобального потепления и глобального похолодания, проблемы гидратов метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 , стратосферного и тропосферного озона (трикислород, трёхатомный кислород) O_3 , озонового слоя и озоновых дыр, разрушения фреонов, представляющих угрозу озоновому слою.

Рассмотрены внутриводоёмный круговорот пероксида водорода (пероксид диводорода, гидропероксид водорода, диоксид водорода, диоксид диводорода, диоксидодиводород) H_2O_2 , в существенной степени определяющий редокс-состояние водной среды, и участие сине-зелёных водорослей в нём, а также химические процессы с участием железобактерий в гидросфере.

Выявлена роль окислительно-восстановительных реакций в химическом выщелачивании элементов из минералов, в биотехнологических методах добычи и переработки минерального сырья. Охарактеризованы гумусовые вещества. Сформулированы основные тенденции развития биотехнологии.

Сделан обзор альтернативных и возобновляемых ресурсов как сырья для химии и энергетики на основе метанола (карбинол, гидроксиметан, метилгидрат, гидроксид метила, метиловый спирт, древесный спирт) CH_3OH . Даны методы получения и сферы применения синтез-газа. Перечислены окислительно-восстановительные биогеохимические функции живого вещества в литосфере. Описаны окислительно-восстановительные реакции в почвенных экосистемах.

Изложенные вопросы имеют первостепенное значение для направленных действий по защите окружающей среды от неблагоприятных природных и антропогенных факторов. Поэтому материал настоящего учебного пособия носит одновременно фундаментальный и прикладной характер, причём налицо органическое единство названных сторон.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Так, в ходе обсуждения проблемы предотвращения разрушения стратосферного озона (озонового слоя) указываются конкретные пути минимизации или исключения вредного воздействия загрязнителей. Упомянуты меры снижения ущерба здоровью населения от озоновых дыр.

Перечисление химических реакций, протекающих в тропосфере, сопровождается анализом относительного вклада естественных и антропогенных факторов в парниковый эффект, что важно для стратегии выбора путей сохранения земного климата. Одновременно освещаются механизмы возникновения смога и способы предотвращения его образования. Формулируются проблемы глобального, регионального и локального загрязнения окружающей среды, трансрегиональных переносов загрязняющих веществ. Раскрывается характер влияния основных токсикантов на организм человека.

Оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO показан, с одной стороны, как стартер «сухого» (фотохимического) смога, а с другой – как регулятор физиологических процессов.

Обращается внимание на загрязнение окружающей среды оксидом азота(I) (оксид диазота, монооксид диазота, протоксид азота, гипоксид азота, ангидрид азотноватистой (гипоазотистая) кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$), диазин-1-оксид, веселящий газ, искусственный воздух) N_2O

Сообщается о подразделении аварийно химически опасных веществ (АХОВ), опасных химических веществ и вредных веществ (с многочисленными избранными примерами) на классы опасности.

Подчёркнуто токсическое действие тропосферного озона на человека и другие живые организмы, приведена предельно допустимая концентрация. Даны дефиниции этой величины.

При рассмотрении внутриводоёмного круговорота пероксида водорода H_2O_2 и редокс-состояния водной среды значительное внимание уделено проблеме создания благоприятных жизненных условий для гидробионтов, различным аспектам редокс-токсичности и поиску возможностей её уменьшения.

В разделе 3.2, описывающем химические процессы с участием железобактерий в гидросфере, по праву нашлось место эффективному способу очистки воды с помощью железобактерий.

Предлагаются вопросы для самостоятельной работы и контроля знаний. Для ответов на некоторые из этих вопросов, помимо материала настоящего учебного пособия, студентам необходимо обратиться к цитируемой и рекомендуемой литературе.

Названия или фрагменты названий глав и разделов настоящего учебного пособия могут служить темами рефератов по различным учебным дисциплинам.

Тему реферата можно сформулировать также: а) расширением и углублением того или иного вопроса для самостоятельной работы и контроля знаний; б) комбинированием и обобщением двух или более вопросов; в) в форме характеристики одного или группы *аварийно химически опасных веществ (АХОВ), опасных химических веществ и вредных веществ*, например:

Синильная (циановодородная, гидроциановая) кислота (цианид водорода, циановодород, метаннитрил, формонитрил, АС) $\text{HC}\equiv\text{N}$ и цианиды: физические и химические свойства, токсическое действие, защита, первая медицинская помощь, лечение отравления и его последствий.

Книга ставит *целью* углубление и интеграцию знаний по *химии окружающей среды, экологической химии, зелёной химии* на стыке с *химией аналитической, физической, неорганической, органической*, что представляет первостепенный интерес для студентов, обучающихся по направлениям и специальностям «Химия», «Химия, физика и механика материалов», «Физика», «Химическая технология», «Химическая технология и биотехнология», «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», «Химическая технология нефти и газа», «Биотехнология», «Педагогическое образование» (профили «Химия», «Физика», «Биология», «География», «Метеорология», «Гидрометеорология», «Прикладная гидрометеорология», «Полярная метеорология», «Экология», «Безопасность жизнедеятельности»), «Биология», «Геология», «Науки о Земле», «Почвоведение», «География», «Экология», «Природопользование», «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», «Безопасность жизнедеятельности», «Безопасность жизнедеятельности в техносфере», «Техносферная безопасность», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», по другим направлениям и специальностям естественнонаучного, экологического, природоохранного, технологического, технического, педагогического профилей, по программам подготовки бакалавров, специалистов, магистров, имеет *целью* углубление и интеграцию знаний при изучении дисциплин и прохождении практик соответствующих направлений и специальностей.

Надеемся, что обширность массива и разнообразие излагаемой информации, комплексный характер изложения делают материал полезным также для аспирантов, докторантов, преподавателей классических, педагогических, технологических, химико-технологических, технических, аграрных, медицинских, ветеринарных, фармацевтических и других университетов, академий и институтов, учителей, научных работников, инженеров, химиков-практиков.

В 2012 г. в Саратовском государственном техническом университете имени Гагарина Ю. А. опубликовано учебное пособие А. Н. Панкратова и И. М. Учаевой «Окислительно-восстановительные реакции в окружающей

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

среде в свете проблемы природной и техносферной безопасности». Ограниченность тиража указанной книги лишает возможности доступа к ней массового читателя. Настоящее учебное пособие восполняет этот недостаток, существенно дополняет названное издание, учитывает просьбы коллег о более широком распространении соответствующего материала и делает акцент на некоторых *фундаментальных вопросах химии окружающей среды*.

В основу настоящего издания положены источники как из числа рекомендуемых, так и непосредственно цитируемые.

Помимо этого, в книге использован электронный ресурс [1].

Авторы благодарят:

- рецензентов:
 - профессора кафедры аналитической химии и химической экологии федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского» (СГУ), доктора химических наук, профессора Елену Германовну Сумину;
 - заведующего кафедрой общей и биоорганической химии федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского» Министерства здравоохранения Российской Федерации, доктора химических наук, профессора Павла Владимировича Решетова;
- председателя Научно-методической комиссии Института химии СГУ, кандидата химических наук, доцента Яну Георгиевну Крылатову, членов комиссии;
- заведующего кафедрой аналитической химии и химической экологии СГУ, доктора химических наук, профессора Татьяну Юрьевну Русанову, коллектив кафедры за квалифицированный, глубокий, тщательный, доброжелательный анализ рукописи и ценные советы;
- дизайнера-верстальщика Издательства Саратовского университета Игоря Анатольевича Каргина за нелёгкий и хлопотный труд по координации, организации, решению многочисленных вопросов, связанных с опубликованием учебного пособия, обеспечению всего издательского цикла.

Неоценима помощь руководства и коллективов Зональной научной библиотеки имени В. А. Артисевич СГУ и Поволжского регионального центра новых информационных технологий СГУ (ПРЦ НИТ СГУ). Благодаря самоотверженной работе сотрудников библиотеки и ПРЦ НИТ СГУ у авторов имеется постоянная возможность в кратчайшие сроки ознакомиться с огромным множеством разнообразных литературных источников и веб-ресурсов.

Благодарим также сотрудников Издательства «Перо» (г. Москва) и типографии «Амирит» (г. Саратов).

Рисунок на обложке создан с помощью средств компьютерной графики И. А. Каргиным по эскизу А. Н. Панкратова. Изображение символизирует единство *атмосферы, гидросферы, литосферы*, а также *развивающейся и функционирующей* в них *биосферы*.

Рисунок включает два фрагмента стилизованной *двойной спирали ДНК*. Спираль в принципе может быть левой и правой. Нами выбран правый винт, как это имеет место в случае РНК и ДНК, служащей *носителем генетической информации живого на Земле*. Правая α -спираль является также наиболее распространённым элементом *вторичной структуры белков*.

Образы двух представителей фауны – золотистого ретривера и норвежского кота – основой имеют источники [2, 3].

Глава 1

ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СФЕР. БИОСФЕРА

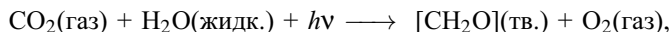
Для более надёжного *прогнозирования будущего Земли* необходимо иметь хотя бы приближённое представление о её прошлом. Предполагают, что *атмосфера Земли на начальном этапе эволюции* нашей планеты была совсем иной, чем в *настоящий период*. При остывании раскалённой земной оболочки выделялись газы, сходные, вероятно, с *продуктами* вулканической деятельности. Их *объёмный состав*: около 9.0 % паров воды H_2O , примерно 10 % оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксиооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 , 5–7 % сероводорода (сернистый водород, сульфид водорода, дигидросульфид, дигидрид серы, NG) H_2S , 0.5–1.0 % водорода H_2 , азота N_2 и оксида углерода(II) (монооксид углерода, угарный газ) CO , а также следы метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 , хлороводорода HCl , аргона Ar и других благородных газов. В числе газов отсутствовал кислород O_2 .

Океан сформировался на Земле 3.9–4.2 миллиарда лет назад. По *оценкам* специалистов, зарождение первых *бактерий* произошло около 3.5 миллиардов лет до нашего времени. Полагают, что в отсутствие кислорода O_2 *синтез органических веществ* происходил с участием сероводорода H_2S :



где $[CH_2O]$ – условное обозначение *органических веществ* (углеводов).

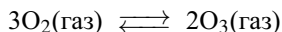
На *последующем этапе эволюции* Земли появились *организмы*, способные осуществлять *процесс фотосинтеза*:



где $h\nu$ – фотон *света*.

В ходе этого *процесса* начал вырабатываться молекулярный кислород O_2 . Первоначально он *растворялся* в водах Мирового океана, где и протекал, в основном, *фотосинтез*. Но по мере того, как океаническая вода

насыщалась кислородом, последний начал выделяться в *атмосферу*. Поступление O_2 в *стратосферный слой атмосферы* привело к образованию озона (трикислород, трёхатомный кислород) O_3 :



и появлению *защиты земной поверхности* от губительного *ультрафиолетового (УФ) излучения Солнца*, что создало условия для формирования высокоорганизованных живых организмов [4].

Показано, что изученные с помощью эффектов химической поляризации ядер механизмы фотореакций могут служить моделью первичного переноса электрона при фотосинтезе от сенсibilизатора хлорофилла или порфирина на акцептор – мембранносвязанный хинон в средах с различной полярностью [5].

Примерно 1.0–1.5 миллиарда лет назад потребовалось на формирование современной *атмосферы*, в составе которой содержание O_2 достигло 20.95 % по объёму. Если в «докислородный» период на Земле существовали только бактерии и сине-зелёные водоросли (см. раздел 3.1), то за последние 1.5 миллиарда лет возникли все виды животных, а также водоросли, грибы и растения. Однако по мере изменения состава атмосферы и связанных с ней условий жизни происходило преобразование форм и видов живых организмов, одни из них исчезали, а новые появлялись. В конечном итоге сформировалась та природная среда, которая окружает нас сегодня [4].

По некоторым воззрениям, особая роль в формировании кислородной (в конечном счёте) атмосферы и развитии жизни на Земле принадлежит бактериям, генерирующим метан CH_4 (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид).

Согласно этим взглядам, около 2.3 миллиарда лет назад необычные микробы вдохнули в молодую планету Земля новую жизнь, способствуя наполнению её кислородом O_2 . Если бы эти плодовые организмы не появились, эволюция жизни пошла бы совершенно иным путём. Многие учёные считают, что задолго до появления сине-зелёных водорослей (цианобактерий, *Cyanophyta*) (см. раздел 3.1) Земля стала обитаемой благодаря жизнедеятельности другой группы одноклеточных анаэробных (функционирующих и развивающихся в отсутствие молекулярного кислорода O_2 ; см. раздел 3.2) метаногенов, господствовавших на протяжении первых двух миллиардов лет. Парниковый эффект (см. раздел 2.1) вырабатываемого ими метана CH_4 оказал глубокое влияние на климат нашей планеты. Содержание метана в атмосфере древней Земли было в 600 раз выше, чем сегодня.

Что касается вероятной решающей роли метана CH_4 , то было установлено, что метан, сохраняющийся в нашей атмосфере всего 10 лет, в бескислородной атмосфере древней Земли существовал целых 10 тысяч лет. Исследователи не располагают ископаемыми останками каких-либо живых

организмов того далёкого времени, однако, по мнению большинства микробиологов, *метаногены* были одними из *первых форм жизни* на нашей планете. Солнце в те дни не было таким ярким и жарким, как сегодня, а потому в период своего расцвета *метаногены* могли вырабатывать достаточное количество метана для того, чтобы предотвратить *глобальное замерзание Земли*. Такая ситуация сохранялась до тех пор, пока *атмосфера планеты* не наполнилась кислородом O_2 , что привело к резкому сокращению популяции *метаногенов*. Эти *бактерии* доминировали не вечно: с окончанием их господства было связано падение температуры, а, может быть, и *последующие эпохи глобального оледенения планеты* [6].

Область существования и функционирования живого вещества, включающего в себя все ныне живущие организмы, называется *биосферой*.

Биосфера охватывает нижнюю часть *атмосферы* (до 15 км в высоту, в основном ниже *озонового слоя*), всю *гидросферу* и верхнюю часть *литосферы* (до 4 км в глубину при температуре до $100^\circ C$).

Составляя единую *гигантскую биогеосистему*, *атмосфера, гидросфера и поверхностный слой земного шара* находятся в постоянном *взаимодействии* друг с другом, и каждая из этих *сфер* – с *биосферой*. Такая система обладает огромной *буферностью*, то есть *способностью противостоять внешним воздействиям*. Однако многолетние наблюдения показывают, что отдельные звенья *биогеосистемы* поддаются *воздействию антропогенных факторов*. Такое влияние не всегда очевидно, и наука призвана дать объективное представление о тех изменениях, которые происходят в *биогеосистеме* под действием конкретных *антропогенных нагрузок* [4].

Глава 2

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В АТМОСФЕРЕ

2.1. Строение и состав атмосферы. Концепция устойчивого развития. Нормативные документы Российской Федерации, предусматривающие охрану окружающей среды и обеспечение устойчивого развития. Парниковый эффект. Гипотезы глобального потепления и глобального похолодания

Атмосфера – это мощная газовая оболочка Земли, характеризующаяся резко выраженной неоднородностью строения и состава. Её масса составляет около $5.15 \cdot 10^{15}$ т (около одной миллионной доли от общей земной массы). Девять десятых этой массы сосредоточено в самом нижнем слое

толщиной 17 км, хотя в целом признаки *атмосферы* отчётливо фиксируются и на высоте 20 тысяч километров от *поверхности Земли*.

Атмосфера играет *важную роль* в поглощении *солнечной энергии* и *космических излучений*, в *защите биосферы* от губительного *УФ излучения Солнца*, в *переносе энергии* от экваториальной области Земли к её более высоким широтам, в *кругообороте воды* и *химических элементов*.

Атмосфера по сравнению с *гидросферой* и *литосферой* является *наименьшим резервуаром для веществ*. Вместе с тем *атмосфера* активно участвует в *обмене веществ* с *гидросферой* и *литосферой*. Так, при общем содержании воды в *атмосфере* $1.5 \cdot 10^4$ км³ *перенос* её через *атмосферу* превышает $3.5 \cdot 10^4$ км³ в год, что свидетельствует об *активном взаимодействии атмосферы и гидросферы*. В *атмосферу* поступает большая масса *твёрдых, жидких и газообразных загрязняющих веществ*, которые образуются в результате *естественных процессов*, а также являются *продуктами деятельности человека*.

Именно *атмосфера* принимает на себя весь *поток* достигающих Земли *космических и солнечных излучений*. В *атмосфере* интенсивно протекают *фотохимические реакции* с участием многих *неорганических и органических веществ*. Реакции эти многообразны, и их влияние на *окружающую среду* неодинаково. Но *обобщение наблюдаемых эффектов* невозможно без отнесения их к отдельным *слоям атмосферы*.

Космические лучи и *солнечное излучение высокой энергии* (с длиной волны $\lambda < 100$ нм) задерживаются в *верхних слоях атмосферы* (свыше 200 км). *Лучи УФ спектра* (в пределах 270–330 нм) *поглощаются* в значительной мере в *стратосфере* (преимущественно в *верхней её части*) за счёт *взаимодействия с озоном* (трикислород, трёхатомный кислород) О₃. *Стратосферу* преодолевают, в основном, *излучения с меньшей энергией* ($\lambda > 330$ нм). Однако не вся *энергия этих излучений* достигает *поверхности океана* или *земли*. Часть *излучений рассеивается* в *тропосфере* частицами пыли, *отражается* и *поглощается* облаками. Вода (оксид водорода, монооксид водорода, оксид диводорода, монооксид диводорода) Н₂О является особенно хорошим *поглотителем инфракрасного (ИК) излучения*. В конечном итоге лишь около половины *солнечной энергии* достигает *поверхности земного шара*, что составляет 60–700 Вт/м² без учёта *отражения*, а в безоблачный летний полдень – до 1 кВт/м².

Максимальная интенсивность *излучения у поверхности Земли* приходится на интервал 300–500 нм. Часть этого *излучения поглощается почвой* и *массой воды* и в той или иной степени используется в *процессе фотосинтеза*, но некоторая его часть *отражается обратно в атмосферу* уже в *форме ИК излучения*. Именно с этой частью *излучения связан парниковый эффект* – *повышение температуры нижних слоёв атмосферы планеты* по сравнению с *эффективной температурой*, то есть температурой *теплового излучения планеты*, наблюдаемого из космоса.

Парниковый эффект заключается в поглощении некоторой доли отражённого ИК излучения в тропосфере в основном молекулами воды H_2O и оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 . Такой процесс протекает в естественных условиях и вносит существенный вклад в формирование теплового баланса Земли. А экологическая проблема обусловлена тем, что сложившийся тепловой баланс нарушается за счёт увеличения содержания в тропосфере парниковых газов, преимущественно CO_2 , участвующих в экранировании ИК излучения.

Парниковые газы – газы с высокой прозрачностью в видимом диапазоне и с высоким поглощением в дальнем инфракрасном диапазоне. Присутствие таких газов в атмосферах планет приводит к появлению парникового эффекта. Основным парниковым газом в атмосферах Венеры и Марса является оксид углерода(IV) CO_2 , в атмосфере Земли – водяной пар H_2O .

Основными парниковыми газами, в порядке их оцениваемого воздействия (в %) на тепловой баланс Земли, являются водяной пар H_2O (36–72 %), оксид углерода(IV) CO_2 (9–26 %), метан (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 (4–9 %) и озон O_3 (3–7 %).

Метан CH_4 проявляет парниковую активность, в 21 раз более высокую, чем CO_2 .

Парниковая активность оксида азота(I) (оксид диазота, монооксид диазота, протоксид азота, гипоксид азота, ангидрид азотноватистой (гипоазотистая) кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$), диазин-1-оксид, веселящий газ, искусственный воздух) N_2O в 298 раз выше, чем у оксида углерода(IV) CO_2 . Парниковая активность фреонов (см. раздел 2.4) в 1300–8500 раз выше по сравнению с CO_2 . Основным источником фреонов являются холодильные установки и аэрозоли.

При этом сравнительно небольшой (однако соизмеримый с таковым для CO_2) вклад CH_4 и N_2O в парниковый эффект обусловлен достаточно низкой их концентрацией.

Вклад озона O_3 в парниковый эффект соизмерим с вкладом оксида углерода(IV) CO_2 . Дело в том, что линии поглощения озона в инфракрасной области лежат вблизи длины волны 9.6 мкм, где оксид углерода(IV) и другие атмосферные составляющие совершенно прозрачны. Озон закрывает ту «дырку» в спектре теплового излучения, через которую тепло с поверхности Земли могло бы уходить в космическое пространство. В результате деятельности человека концентрация и озона, и оксида углерода(IV) в тропосфере непрерывно растёт. Существует мнение, что это чревато перегревом поверхности Земли, изменением климата, засухами, наводнениями и другими бе-

дами. Поэтому накоплению озона и других парниковых газов в атмосфере надо противодействовать.

Другое дело – *стратосфера*, там присутствует основная масса озона O_3 , которую, собственно, и имеют в виду, когда говорят про *озоновый слой*. *Стратосферный озон* первым встречает *солнечный свет* и поглощает значительную его часть. *Поглощённая энергия* переходит в тепло и нагревает воздух. В результате температура воздуха в *стратосфере* более высока, чем в *тропосфере*. Такое распределение существенно *влияет* на *глобальную атмосферную циркуляцию* и, значит, на *климат Земли* (Г. С. Воронов).

Потенциально в *парниковый эффект* могут вносить вклад *антропогенные* галогенированные углеводороды и оксиды азота, однако ввиду низкой концентрации в атмосфере *оценка их вклада проблематична*.

Присутствие *парниковых газов* в атмосфере, – безусловно, *положительный климатический фактор*. За счёт этого фактора средняя температура земной поверхности повышается примерно на $33^\circ C$ по сравнению с уровнем без *парникового эффекта* и достигает $15.0\text{--}15.2^\circ C$, что и создаёт на Земле условия для многообразия *жизненных форм*, включая человека и существования созданной им *цивилизации*. Поэтому озабоченность вызывает не факт проявления *парникового эффекта*, а возможность *нарушения* связанного с ним *равновесия* [4].

До высоты 100 км атмосферу подразделяют на *четыре оболочки*: *тропосферу*, *стратосферу*, *мезосферу* и *термосферу* (ионосферу).

Толщина *тропосферы* оценивается величиной 8–10 км в полярных областях и 16–18 км у экватора. Эта часть атмосферы, как наиболее плотная, непосредственно граничит с *поверхностью* океана и суши, обуславливая тем самым определённый *обмен веществ*. Температура здесь понижается с высотой до 6° на каждый километр.

Верхняя граница атмосферы представлена *слоем*, обычно называемым *тропопаузой*, температура в котором составляет $\sim 220\text{ K}$.

Стратосфера, расположенная над *тропоферой*, подразделяется на две зоны: *нижнюю*, с температурой, характерной для *тропопаузы*, и достигающую высоты 25 км, и *верхнюю*, простирающуюся до высоты 50 км и называемую *областью инверсии*. В этой области температура начинает возрастать и, достигая 273 K, остаётся неизменной до высоты 55 км.

Эта узкая полоса постоянной температуры, называемая *стратопоаузой*, является по существу *верхней границей стратосферы*.

Очень важно отметить, что в *стратосфере* на высоте 10–70 км (в основном по разным данным 10–15 км, или 15–30 км, или 30–45 км) расположен *озоновый защитный слой* (экран) со средней объёмной долей O_3 $3 \cdot 10^{-4} \%$, определяющий *верхний предел жизни в биосфере*.

Выше *стратопоузы* располагается *мезосфера*, достигающая высоты 80 км от уровня моря, характеризующаяся толщиной 25 км. В *мезосфере* происходит понижение температуры с высотой.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Верхней границей мезосферы является мезопауза, в зоне которой температура достигает ~ 190 К. После мезопаузы температура в атмосфере вновь возрастает.

Эта область толщиной 90 км называется термосферой или ионосферой. В верхней части термосферы температура достигает 1000 К.

Внешней оболочкой атмосферы является экзосфера, которая начинается с высоты 1000 км и простирается на огромные расстояния, постепенно переходя в межпланетное пространство.

Экзосфера является областью диссипации атмосферных газов. Диссипация – это процесс преодоления атомами и ионами поля притяжения Земли. В результате диссипации не только Земля, но и другие планеты (Меркурий, Марс) потеряли то или иное количество атмосферных газов.

Атмосфера – это как бы «живая» система газов, находящихся под переменным излучением Солнца, проникающим на различные высоты и производящим различные действия над этими газами.

Другими словами, атмосфера – это смесь газов в состоянии молекулярном, диссоциированном и ионизированном, находящихся на различной высоте, между которыми происходят постоянные реакции, обуславливающие возникновение как более лёгких, так и более тяжёлых частиц. Всё это приводит к «перемешиванию» атмосферы и соответственно к постоянству её основного состава.

Рассматривая вопросы состава атмосферы, следует обратить внимание на следующие обстоятельства. Во-первых, наиболее полно сегодня изучен нижний слой атмосферы – тропосфера. Во-вторых, совершенствование методов газового анализа может привести к обнаружению дополнительных, практически незаметных компонентов воздуха. Наконец, в третьих, основные составные части атмосферы следует подразделять на три группы: постоянные, переменные и случайные.

К постоянным компонентам относятся кислород O_2 (20.95 % по объёму), азот N_2 (78.09 %) и благородные газы (0.94 %), в основном аргон Ar. Содержание этих составных частей практически не зависит от того, в каком месте поверхности земного шара взята проба сухого воздуха.

К числу переменных составных частей относятся оксид углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, угольная кислота, ангидрид угольной (гидроксимуровиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 (0.02–0.04 %) и водяной пар H_2O (до 3 %).

К третьей группе относятся случайные компоненты, определённые местными условиями. Так, вблизи металлургических заводов воздух часто

содержит оксид серы(IV) (диоксид серы, диоксидосера, диоксосера, ангидрид сернистой (триоксосерная) кислоты (триоксосульфат диводорода, сульфит диводорода, гидросульфит водорода, бисульфит водорода, дигидроксидооксидосера) $O=S(OH)_2$ (H_2SO_3), сернистый ангидрид, сернистый газ, оксосульфаноксид) SO_2 ; в местах, где происходит *распад* органических остатков – аммиак (азан, нитрид водорода, гидрид азота, гидридоазот, тригидрид азота, тригидридоазот) NH_3 и т. д. Следует подчеркнуть также, что *воздух атмосферы* в наши дни содержит огромное количество *многообразных техногенных примесей* – твёрдых, жидких, газообразных.

Средняя относительная молекулярная масса воздуха (численно равная *средней молярной массе*, выражаемой в г/моль или кг/кмоль), вытекающая из его *состава*, равна 28.996. Масса кислорода в *атмосфере* составляет $1.5 \cdot 10^{15}$ т, азота – $4 \cdot 10^{15}$ т, аргона Ar – $1.6 \cdot 10^{11}$ т, оксида углерода(IV) – $2.3 \cdot 10^{12}$ т [7].

В 1987 г. Всемирная комиссия ООН по окружающей среде и развитию опубликовала доклад «Наше общее будущее» премьер-министра Норвегии Гру Харлем Брундтланд (Брунтлани) (норвежск. Gro Harlem Brundtland), возглавлявшей работу комиссии. В нём впервые был употреблён *термин «устойчивое развитие»*.

Устойчивое развитие (Sustainable Development) – это такое *развитие* в *глобальной системе общество – природа*, которое обеспечивает удовлетворение потребностей людей настоящего времени без ущерба *основополагающим параметрам биосферы* и не ставит под *угрозу* способность будущих поколений удовлетворять свои потребности.

В докладе Г. Х. Брундтланд *концепция устойчивого развития цивилизации* была выдвинута как *социально-этический императив*: “... meeting the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs”.

В 1989 г. Генеральная Ассамблея ООН приняла резолюцию 44/428, призывающую организовать проведение на уровне глав государств и правительств специальной конференции, посвящённой выработке *стратегии устойчивого, экологически приемлемого экономического развития цивилизации*.

Такая конференция ООН по окружающей среде и развитию состоялась в Рио-де-Жанейро (Бразилия) в июне 1992 г. с участием мировых лидеров и высокопоставленных должностных лиц правительств 179 стран мира.

Эта конференция считается вехой, отмечающей сознательный поворот нашей *цивилизации на новый путь развития*, при котором человек умерит свой эгоизм и постарается жить в ладу с *природой*. Были проанализированы существующие *экологические проблемы*. Отмечено, что человечество осознало *глобальную экологическую опасность и угрозу* своей гибели, необходимость поиска *новых путей выхода* из создавшегося положения.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

На конференции были заключены два международных соглашения, приняты два заявления о принципах и план действий в целях всемирного *устойчивого развития*. В частности, были заключены [8–10]:

- Декларация по окружающей среде и развитию, 27 принципов которой определяют права и обязанности стран в деле обеспечения развития и благосостояния людей;
- Повестка дня на XXI век (*Agenda 21*) – программа того, как сделать *развитие устойчивым* с социальной, экономической и экологической точки зрения;
- Заявление о принципах, касающихся управления, защиты и *устойчивого развития* всех видов лесов, жизненно необходимых для обеспечения экономического развития и сохранения всех форм жизни;
- Рамочная конвенция Объединённых Наций об изменении климата, целью которого является стабилизация концентрации газов, вызывающих парниковый эффект в атмосфере, на таких уровнях, которые не вызовут опасного дисбаланса в мировой климатической системе. Это потребует сокращения выбросов оксида углерода(IV) CO_2 – побочного продукта использования топлива для производства энергии;
- Конвенция о биологическом разнообразии, в которой содержится требование ко всем странам принять меры для сохранения разнообразия живых существ и обеспечения справедливого распределения выгод от использования биологического разнообразия.

В Повестке дня на XXI век разъясняется, что движущими силами перемен в *окружающей среде* являются население, потребление и технология.

Повестка дня на XXI век предусматривает варианты предотвращения ухудшения состояния почвы, воздуха и воды, сохранения лесов и разнообразия форм жизни.

Важной темой Повестки дня на XXI век является необходимость ликвидации бедности путём предоставления бедным более широкого доступа к ресурсам, которые им необходимы для стабильной жизни.

Повестка дня на XXI век призывает правительства принять национальные стратегии устойчивого развития.

Указом Президента Российской Федерации от 4 февраля 1994 г. № 236 «О государственной стратегии Российской Федерации по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития» утверждены «Основные положения государственной стратегии Российской Федерации по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития».

Для последовательного перехода Российской Федерации к устойчивому развитию Указом Президента Российской Федерации от 1 апреля 1996 г. № 440 утверждена «Концепция перехода Российской Федерации к устойчивому развитию».

Принят Закон Российской Федерации «Об охране окружающей среды» от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ.

По инициативе Президента Российской Федерации Владимира Владимировича Путина принята «Экологическая доктрина Российской Федерации», одобренная Правительством Российской Федерации 31 августа 2002 г. [8–10].

На сайте Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации регулярно публикуются Государственные доклады *природоохранного содержания* [11–13].

Приняты и реализуются *Государственные программы по охране окружающей среды и использованию природных ресурсов* [14, 15].

- Государственная программа «Охрана окружающей среды» на 2012–2020 годы;
- Государственная программа «Воспроизводство и использование природных ресурсов»;
- Государственная программа «Развитие лесного хозяйства» на 2013–2020 годы;
- Государственная программа «Развитие рыбохозяйственного комплекса»;
- Федеральная целевая программа «Развитие водохозяйственного комплекса Российской Федерации в 2012–2020 годах»;
- Федеральная целевая программа «Охрана озера Байкал и социально-экономическое развитие Байкальской природной территории на 2013–2020 годы».

Несомненно, по истечении сроков действия названных программ будут приниматься другие, то есть *преемственность государственной природоохранной политики* сохранится.

Стратегия устойчивого развития направлена на достижение гармонии между людьми, обществом и природой. Это означает, что понятие «устойчивое развитие» направлено на выживание человечества и сохранение биосферы как естественной основы всей жизни на Земле.

Эта концепция обладает несколькими принципиальными чертами [16]:

- на глобальные проблемы, стоящие перед человеческой цивилизацией, авторы концепции смотрят не с позиции мирового сообщества, государства, региона, какой-либо организации, а с позиции отдельного человека;
- концепция по своему замыслу не разделяет людей, а объединяет их, независимо от того, где они живут, от их политических и религиозных убеждений. Она стоит выше этих различий, рассматривая тех, кто живёт сейчас и кто придёт на нашу планету в будущем, как представителей одной земной цивилизации;

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

- *концепция* впервые помещает в центр внимания интересы не только нынешнего, но и будущих поколений. В соответствии с ней, будущим поколениям должны быть обеспечены приемлемые *стартовые условия*, сравнимые с теми, которые имеет поколение, живущее на Земле сейчас. Эти *стартовые условия* трактуются не только как *поддержание удовлетворительного состояния окружающей среды*, но и как *сохранение культурных, духовных, информационных ресурсов*;
- *передача* следующим поколениям многих *системообразующих понятий и ценностей* рассматривается как одно из *важнейших условий выживания и развития человечества*.

В основе *концепции устойчивого развития* лежит признание ряда *непреложных фактов*:

- физическая ограниченность *легко извлекаемых сырьевых и энергетических ресурсов* планеты;
- ограниченность объёма *природных резервуаров* для сбрасывания (захоронения) *отходов* различных сфер жизнедеятельности;
- продолжающийся рост *населения планеты*;
- необходимость повышения *жизненного уровня* основной части *населения*.

Концепция устойчивого развития подразумевает следующее [8–10]:

1. Темпы потребления *возобновляемых ресурсов* не должны превышать темпов их восстановления.

2. Темпы потребления *невозобновляемых ресурсов* не должны превышать темпов разработки их *возобновимой замены*.

3. *Выбросы загрязняющих веществ* не должны превышать возможности *самоочищения окружающей природной среды*.

Основными путями достижения устойчивого развития являются [16]:

- *стабилизация численности населения Земли, отдельных её регионов*;
- *формирование у человека нового подхода к взаимодействию с природой – рационального природопользования (рационально обоснованного использования природных ресурсов, их паспортизации, введения платы за ресурсы; утилизации отходов)*.

Необходимо *стабилизировать* доходы на душу населения. По предложению американского учёного, заслуженного профессора системного управления, бывшего директора Института политических и социальных исследований (Institute for Policy and Social Science Research) при Университете Нью-Гэмпшира (г. Дарем, Нью-Гэмпшир, США) (University of New Hampshire, Durham, New Hampshire, USA), президента лаборатории интерактивного образования (Laboratory for Interactive Learning) названного университета Денниса Л. Медоуза (Dennis L. Meadows), потребление должно быть около 4200 долларов США на человека в год, что ориентировочно

должно составлять валовый внутренний продукт (ВВП) не более 10 тысяч долларов США на человека в год. Необходимо сократить поступление *отходов в окружающую среду* в 10 раз, а *аварийность объектов* – на полтора-два порядка по сравнению с уровнем, достигнутым в конце XX века;

- всемерное сдерживание *развития техносферы* – совокупности средств, способных быть источниками возникновения потенциальных опасностей для человека и природы;
- создание *информсферы*, способной рационально управлять потоками веществ и энергии в пространстве и во времени.

Для достижения *устойчивого развития* по меньшей мере требуются [8–10]:

- *политическая система*, содействующая участию широких масс населения в принятии решений, касающихся в том числе *природообразующей деятельности*;
- *правовая система*, основанная на принципах правового государства;
- *экономическая система*, ориентированная на менее энерго- и ресурсоёмкое производство и справедливое распределение;
- *социальная система*, обеспечивающая снятие конфликтных ситуаций;
- *международная система*, способствующая устойчивости коммуникативных, торговых и финансовых связей;
- *информационная система*, обеспечивающая получение новой научной информации;
- *образовательная система*, формирующая индивидуальное и общественное экологическое сознание;
- *технологическая система*, ориентированная на высокие и биосферосовместимые технологии, и др.

В настоящее время становится возможным *классифицировать* выбранные странами подходы для координации государственной политики (в том числе политики в области охраны окружающей среды) следующим образом [8–10].

1. *Координационный подход* проявляется в создании широкопрофильных межведомственных комитетов, комиссий, рабочих групп и групп по чрезвычайным ситуациям.

2. *Структурный подход* проявляется в интеграции ведомственных политик на уровне государства в единую, организационно подкрепляемую созданием и расширением функций специальных министерств.

3. *Стратегический подход* (часто используется в сочетании с координационным и/или структурным подходами) основывается на разработке повестки по стратегиям устойчивого развития с привлечением правительства, затрагивающей как политику, так и исполнительные программы [8–10].

В настоящее время словосочетание «*устойчивое развитие*» – один из наиболее часто повторяющихся *ключевых терминов* во всех программных документах Европейского союза.

В опубликованных *аналитических материалах* ключевая роль в *технологическом обеспечении устойчивого развития общества* отводится *химической и биохимической технологии*.

Отмечая *главенствующую роль фактора энергообеспечения* в *устойчивом развитии общества*, подчеркнём, что даже при оптимистичном сценарии разрешения демографической проблемы – приостановлении роста народонаселения к середине XXI века на уровне 10–12 миллиардов человек как результате повсеместного соблюдения принципа планирования семьи (2–3 ребёнка на одну семью) – *глобальное потребление энергоресурсов* (ключевой показатель интенсивности процессов в *техносфере*) для удовлетворения всех потребностей общества должно возрасти к указанному периоду приблизительно втрое, от $1.2 \cdot 10^{13}$ Вт до $\sim 3.3 \cdot 10^{13}$ Вт.

Существует понимание, что в конечном счёте *устойчивое развитие цивилизации* возможно лишь при переходе на замкнутые циклы использования всех минеральных и биологических ресурсов и при условии, что всё энергообеспечение общества будет основано на прямом или косвенном использовании энергии Солнца. Здесь уместно оговорить, что поскольку поток солнечной энергии, падающей на поверхность Земли, и поток энергии, излучаемый Землёй в космическое пространство, равны, то с позиций второго начала термодинамики точнее говорить не о потреблении энергии, а о глобальном преобразовании энергии, использовании разности между эксергией солнечного излучения и эксергией теплового излучения Земли [8–10].

Эксергия (от греч. *ex* – приставка, обозначающая здесь высокую степень, и *ergon* – работа) – работоспособность; часть энергии, равная максимальной полезной работе, которую может совершить термодинамическая система при переходе из данного состояния в состояние равновесия с окружающей средой.

Реализация концепции *устойчивого развития* требует привлечения складывающейся на основе системного подхода и глобального (универсального) эволюционизма [9, 17] принципиально новой постнеклассической нелинейно-синергетической научной парадигмы и методологии [9, 17], зелёной химии (см. библиографию источников [18, 19]), зелёных технологий, зелёных энергетики, архитектуры, строительства. Некоторые категории и особенности нелинейно-синергетической науки перечислены в монографии [19].

Собственно, *устойчивость*» в современном понимании и концепция *устойчивого развития* в значительной степени базируются на системном подходе с учётом обратных связей, глобальном (универсальном) эволюционизме, нелинейно-синергетической науке, в которой признаются: поливариантность развития любых систем (физических, химических, геологиче-

ских, географических (геосистем), ландшафтных, биологических, популяционных, экологических, биосферы и природы в целом, технических, технологических, математических, концептуальных (информационных), кибернетических, этнических, языковых, социальных, этносоциальных, социокультурных, цивилизационных, психологических, политических, военных, экономических, образовательных, систем управления, человечества и общества (социума) в целом, и др.) посредством чередования *детерминированных* (в режиме *аттракции*) и случайных (в зонах *бифуркаций*) *стадий, самоорганизации и хаотизации*, через *русла, джокеры, структурные и системные кризисы, жёсткие и мягкие бифуркации*, через последовательность *неравновесных стационарных состояний*, характеризующихся *простыми и странными* (имеющими *фрактальную размерность*) *аттракторами, репеллерами* в *фазовом пространстве системы* (трактуемой как *динамическая*), путём *неравновесных фазовых переходов*; *динамический (детерминированный) хаос* на *этапах самоорганизации диссипативных систем (структур)*, обладающих свойствами *нелинейности, когерентности, кооперативности, синхронизации, открытости*; реализация *автоколебательных режимов функционирования различных систем*, включая *химические и биохимические реакции*, трактовка Вселенной как *автоколебательной системы*; *новое понимание будущего*, наличие *спектра альтернативных виртуальных сценариев эволюции, бифуркационный вероятностный принцип причинно-следственных связей, отсутствие дихотомии «прогресс» и «регресс»*; *возможность направленного воздействия на процессы развития, самоорганизации* (включая *этногенез, исторический процесс, образование, экономику и др.*) через *изменение управляющих параметров и параметров порядка, прогнозирования на базе антропного принципа и виртуалистики* [19].

В декабре 1997 г. в дополнение к Рамочной конвенции ООН об изменении климата в Киото (Япония) было заключено новое международное соглашение – Киотский протокол (который подписала и Россия), обязывающий развитые страны и страны с переходной экономикой *сократить или стабилизировать выбросы парниковых газов*.

Киотский протокол стал *первым глобальным соглашением об охране окружающей среды, основанным на рыночном механизме регулирования* – механизме международной торговли квотами на *выбросы парниковых газов*.

Разработана *система квот на выбросы CO₂ для промышленно развитых стран, рассчитываемых с учётом численности населения стран*. В случае превышения этих квот страна облагается крупным штрафом. Страны, не превышающие установленный *уровень выбросов* (к такому относится и Россия), получают право продажи своих квот [8–10].

В Ле-Бурже (Франция) с 30 ноября по 12 декабря 2015 г. прошла Парижская конференция, посвящённая *климатическим изменениям*. Это 21-я конференция, проводимая в рамках Рамочной конвенции ООН об изменении климата, и 11-я – в рамках совещания сторон по Киотскому протоколу.

По итогам саммита представителями 175 стран было подписано международное соглашение по ограничению *глобального потепления* до 2100 г. на *уровне ниже 2 °С от начала индустриальной эпохи*. Это потребует полного прекращения выбросов парниковых газов в атмосферу уже начиная с 2060–2075 гг. Таков масштаб проблемы, которую предстоит решить, и сделать это придётся в сравнительно сжатые сроки. Необходимо уточнить, что *уровень 2 °С рассчитан* климатологами как *пороговое* увеличение, после которого начнутся необратимые климатические изменения [20].

Поступивший в атмосферу оксид углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 остаётся в ней в среднем 2–4 года (согласно некоторым оценкам, до 10 лет). В течение этого времени выбросы CO_2 продолжают. Многие полагают, что накопление CO_2 в тропосфере вносит основной вклад в парниковый эффект, то есть в потепление климата на Земле. Как уже отмечалось, этот эффект связан с поглощением ИК излучения молекулами CO_2 , что предотвращает потерю земной поверхностью значительной доли энергии, которая иначе рассеялась бы в окружающем пространстве. В настоящее время среднее содержание CO_2 в атмосфере составляет по объёму около 0.036 %.

Публикуются разные прогнозы развития парникового эффекта. Если современные темпы прироста выбросов CO_2 сохранятся, то к 2100 г. содержание CO_2 в атмосфере может увеличиться на 30–150 % по сравнению с его современным уровнем. Это может привести к повышению средней глобальной температуры Земли на 1.0–3.5 °С, причём в тропиках в меньшей мере, а в полярных зонах – в большей. Не касаясь прогнозов (они хорошо известны) относительно таяния льда на полюсах, повышения уровня Мирового океана, изменения интенсивности и направления тёплого течения Гольфстрим, что особенно важно для некоторых западноевропейских стран, отметим, что усиление парникового эффекта может вызвать сдвиг климатических поясов Земли в направлении её полюсов, и субтропические засушливые зоны окажутся на территории наиболее плодородных в настоящее время областей, а потеря последних создаст дополнительный дефицит продуктов питания.

При оценке парникового эффекта как важного климатического фактора необходимо учитывать роль каждого парникового газа. К парниковым газам относят, в частности, оксид углерода(IV) CO_2 , метан (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 , фреоны (см. раздел 2.4), тропосферный озон O_3 (см. раздел 2.10). Эти газы сильно различаются по концентрации в атмосфере и по коэффициентам поглощения ИК излучения. По некоторым данным, оксид углерода(IV) CO_2 выделяется среди

парниковых газов наибольшим влиянием на изменение климата (вклад более 60%). С начала индустриальной революции его содержание в атмосфере возросло примерно на 30%. Вклад метана CH_4 в антропогенный парниковый эффект оценивается в 18–19%. С 1950 г. его содержание в атмосфере возросло более чем в два раза. За этот же период содержание в атмосфере оксида азота(I) (оксид диазота, монооксид диазота, протоксид азота, гипоксид азота, ангидрид азотноватистой (гипоазотистая) кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$), диазин-1-оксид, веселящий газ, искусственный воздух) N_2O увеличилось на 15%. Фреоны имеют исключительно антропогенное происхождение. Их вклад в парниковый эффект является существенным (не менее 10%) [4].

Сторонники антропогенной природы парникового эффекта указывают на его следующие основные причины.

1. Промышленное производство.
2. Транспорт.
3. Вырубка лесов.
4. Лесные пожары.
5. Рост численности населения.
6. Агрохимия и удобрения.
7. Разложение и сгорание мусора.

Вопрос, являются ли наблюдаемые климатические изменения следствием антропогенного воздействия или они порождены естественными климатическими процессами, служит предметом дискуссии. Не вызывают сомнений такие факты, как увеличение антропогенной эмиссии парниковых газов (CO_2 , CH_4 и др.), рост концентрации этих газов в атмосфере, повышение средней температуры земной поверхности на 0.6–0.9 °C за последнее столетие. Но изменение средней температуры поверхности Земли может быть обусловлено естественными причинами, например, долговременной эволюцией или циклическими колебаниями климата, связанными с изменением солнечной активности, изменением положения земной оси по отношению к Солнцу, геологической эволюцией планеты (изменение скорости её дегазации и др.), долговременным изменением теплосодержания океанических вод. Можно даже предположить, что изменение содержания CO_2 в атмосфере является не причиной, а следствием этих явлений. Известно также, что антропогенное воздействие на атмосферу может не только повышать, но и понижать парниковый эффект. Так действуют, например, атмосферные аэрозоли.

Выводы из дискуссии имеют важное значение для стратегии выбора путей сохранения земного климата. Если основной вклад в потепление вносят естественные факторы, то сокращение антропогенной эмиссии парниковых газов, связанное с большими экономическими и ресурсными затратами, не оправдано. Но есть серьёзные опасения, что при отсутствии

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

контроля за *эмиссией парниковых газов* произойдёт такое *потепление* на Земле, которое, безусловно, вызовет серьёзные последствия для *экосферы* и хозяйственной деятельности во многих регионах планеты.

В отличие от *химических загрязнителей атмосферы*, *очистка промышленных выбросов* от которых становится обязательной, *устранение выбросов CO₂* вряд ли окажется целесообразным. Поэтому *стратегические усилия* мирового сообщества направлены на более рациональное использование *энергетических ресурсов*, *снижение энергоёмкости производства* и *уровня энергопотребления* (до ~10 кВт на человека). Например, сокращение *эмиссии CO₂* может быть достигнуто за счёт использования *современных технологий в энергетике, предварительной газификации твёрдого топлива и тяжёлых остатков нефтепереработки*, вовлечение в *промышленную переработку* попутных газов и газов, теряемых при переработке нефти, сбора и утилизации метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH₄ [4].

Рассмотрению *проблемы* возможного *потепления климата* отдали дань многие исследователи, в том числе выдающиеся советские и российские учёные – заведующий лабораторией окисления углеводов Института химической физики имени Н. Н. Семёнова Российской академии наук (г. Москва), профессор Факультета фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, доктор химических наук, профессор Владимир Сергеевич Арутюнов [21–23] и главный научный сотрудник, руководитель отдела динамической метеорологии Главной геофизической обсерватории имени А. И. Воейкова (г. Санкт-Петербург), вице-президент наблюдательного Совета Международного Нансеновского центра по окружающей среде и дистанционному зондированию атмосферы в Санкт-Петербурге, доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации Валентин Петрович Мелешко [24].

В последние годы *глобальное изменение климата* по-прежнему остаётся в центре внимания учёных и общественности.

Вопрос о *глобальном потеплении* стал *предметом обсуждения* со стороны российского криминолога, экс-руководителя Российского бюро Интерпола (1997–1999 гг.), советника министра внутренних дел Российской Федерации, члена Экспертного совета Комиссии Государственной Думы Федерального Собрания Российской Федерации по противодействию коррупции, ответственного секретаря Расширенной рабочей группы по реформированию органов внутренних дел России, постоянного члена Изборского клуба и Совета по внешней и оборонной политике, автора книг о борьбе с международным терроризмом, киберпреступностью и транснациональной мафией, доктора юридических наук, генерал-майора милиции в отставке, Заслуженного юриста Российской Федерации Владимира Семёновича Овчинского [25].

Как сообщает В. С. Овчинский, в 2018 г. Институт космических исследований (Университет Колумбия в городе Нью-Йорк, Нью-Йорк, США) (Goddard Institute for Space Studies, Columbia University in the City of New York, New York, USA) при Национальном управлении США по авионавтике и исследованию космического пространства (НАСА) (г. Вашингтон, округ Колумбия, США) (National Aeronautics and Space Administration, NASA) (Washington, District of Columbia, USA), занимающийся *проблемами изменения климата* в XXI веке, опубликовал *результаты* пятилетних наблюдений. Возглавлял работу самый известный в США климатолог – профессор факультета наук о Земле и окружающей среде (Earth and Environmental Sciences Department) Университета Колумбия в городе Нью-Йорк Джеймс Эдвард Хансен (James Edward Hansen). По его *заключению*, на Земле действительно идут *процессы глобального потепления*. Однако они обусловлены не столько выбросом парниковых газов, порождённых использованием углеводородного сырья, на что делает упор Парижский протокол, сколько *загрязнённостью атмосферы и поверхности Земли* различными химическими веществами, используемыми в быту, промышленности, сельском хозяйстве.

По мнению учёных НАСА, Парижское соглашение дезорганизует борьбу за выживание человечества. В нём упор сделан лишь на борьбу с *потеплением*. Однако, возможно, *гораздо большую опасность* несёт *повышение концентрации вредных для всего живого химических элементов* в атмосфере, почве и воде. Так, в XXI веке в атмосфере в два раза увеличилась концентрация метана CH_4 , на 20 % – оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO. *Нарастают масштабы загрязнённости окружающей среды отходами*, возрастает концентрация мусора вокруг мегаполисов. Не только в бедных африканских и азиатских странах, но и в странах с развитой или развивающейся экономикой, включая Китай, Россию, Бразилию, Индию. *Масштабы загрязнения городским мусором* таковы, что они начали *менять химические характеристики* прилегающих к мегаполисам почв, отравлять водоёмы.

Ещё одна *опасность* – уже в течение 12 лет *растёт неустойчивость планетарного климата*. Это выражается, например, во всё более мощных пожарах в Калифорнии, всё более продолжительных холодных зимах на евразийском севере. *Климат* в различных частях планеты становится *экстремальным, всё менее сбалансированным*.

Рост такого рода *неустойчивости*, как правило, предшествует *радикальному скачкообразному изменению климата в масштабах планеты*. В докладе профессора Дж. Э. Хансена подчёркивается, что планета вступила в *период неизведанных климатических процессов*.

Всё это заставляет скептически относиться к возможности выполнения Парижского соглашения. Оно призывает удерживать рост средней температуры в пределах $1.5\text{--}2.0^\circ\text{C}$ по отношению к *доиндустриальной эпохе*,

середине XIX века. По *оценке* климатологов, подготовивших аналитический доклад для НАТО, практически неизбежно повышение температуры к середине столетия как минимум на 2–5 °С. Население ощутит это в 2030–2040 гг. Когда произойдёт массовое таяние ледников в Арктике и Гренландии.

Судя по спутниковым фотографиям, полярные *области* теряют сейчас свои запасы льда в четыре раза быстрее, чем до 2000 года. Если эти темпы сохранятся, то не позднее 2035 года произойдёт скачкообразное повышение уровня Мирового океана. С вероятностью до 85 % из-за поступления огромных масс холодной воды в Атлантику остановится тёплое течение Гольфстрим. Это приведёт к резкому *похолоданию* в Западной Европе, Великобритании, Скандинавии и части Канады.

Таяние льдов *катастрофически* скажется на всех территориях суши, соседствующих с океаном. Все крупнейшие мегаполисы в США, Евразии, Южной и Юго-Восточной Азии, Африке построены на берегах морей или океанов и поэтому потенциально попадают в *зону* затопления. Всего в этой *зоне* в 2030-е годы окажется до одного миллиарда человек.

Выходит, к середине XXI века нас ждёт «малый всемирный потоп». И жара. Сейчас в большинстве регионов планеты максимальная температура, держащаяся больше двух недель, составляет примерно 26 °С. Предельное же значение для нормальной жизнедеятельности человека составляет 35 °С в течение двух недель. Если температура выше, это ведёт к эпидемиям, смертям либо вынуждает людей покинуть избыточно жаркую территорию. Уже к 2025 году самые прохладные месяцы в тропиках Южной Америки, Африки и в некоторых странах Тихого океана будут существенно теплее, чем самые жаркие рекордные дни в этих же районах в конце XX века. Сочетание высокой влажности и жары не позволит людям находиться на улицах днём и вынудит переселиться на территории с более умеренным *климатом*.

Для США и Средиземноморья *наибольшую опасность* в ближайшие 25 лет будут представлять всё чаще повторяющиеся засухи, лесные пожары, для Восточного побережья США – ураганы и торнадо. Для Западной Европы – *похолодание*, которое превратит *климат* Франции, Италии, Германии в подобие нынешнего *русского климата*.

В 2018 г. опубликован ряд докладов по возможностям выполнения Парижского соглашения. По мнению экспертов, снижение до 1.5 °С прироста температуры на планете – *задача* нереальная. Если продолжать повторять мантры о необходимости сдерживать темпы *глобального потепления*, то человечество не заметит, как пройдёт ещё 15–20 лет, и оно минует точку невозврата. От которой мы сейчас отделены, согласно *данным НАСА*, всего 3–4 градусами. После *точки невозврата природе* потребуется ещё примерно 30–40 лет, чтобы стереть с лица Земли человечество, захламляющее планету *отходами* своей жизнедеятельности.

Выступая в Институте сложности (г. Санта-Фе, Нью-Мексико, США) (Santa Fe Institute, Santa Fe, New Mexico, USA), шведский философ, директор Института будущего человечества (Future of Humanity Institute) при Оксфордском университете (г. Оксфорд, Соединённое Королевство) (University of Oxford, Oxford, United Kingdom), советник Правительства Великобритании Ник Бостром (Nick Bostrom) отметил, что в *реальном мире* мы наблюдаем *стабильное*, длящееся уже век повышение глобальной средней температуры. Традиционно это связывается главным образом с деятельностью человека, а именно *выбросами* в *атмосферу парниковых газов*, таких как оксид углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидауглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидрокарбонатная) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 , метан (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 и оксид азота(I) (оксид диазота, монооксид диазота, протоксид азота, гипоксид азота, ангидрид азотноватистой (гипоазотистая) кислоты $HO-N=N-OH$ ($H_2N_2O_2$), диазин-1-оксид, веселящий газ, искусственный воздух) N_2O . В настоящее время имеются различные *прогнозы* о *темпах процесса*. Подавляющее большинство серьёзных *моделей* дают показатели увеличения средней температуры в год от 3.0 до 4.5 градуса в 2100 г. по сравнению с 2000 г.

Согласно последним отчётам Министерства энергетики США, если до 2025 года не удастся снизить темпы прироста годовой температуры примерно до 1.5–2.0%, то в 2030–2035 гг. наступит *точка невозврата*. Проблема даже не в том, полагает Н. Бостром, что под воду уйдут Нью-Йорк, Лондон, Санкт-Петербург, Сингапур и Гонконг, а в том, что при таком росте температуры произойдёт *полное исчезновение большинства видов насекомых и пчёл*. Их численность за последние 25 лет уже сократилась на 70–80%. Уничтожение насекомых приведёт к *глобальному краху пищевых цепочек*. Человечество окажется перед смертельной *угрозой*.

В мае 2018 года опубликован доклад Межправительственной группы экспертов по изменению климата ООН (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC). *Вывод*: человечеству не удастся реализовать Парижское соглашение в полном объёме. Авторы предлагают политикам отказаться от борьбы с ветряными мельницами (*глобальным потеплением*) и сосредоточить усилия на *адаптации к климатическим изменениям*, минимизировать ущерб от ухудшения погоды, который уже сейчас стремительно растёт во всех странах. Например, в 2017 году только в США ущерб от *экстремальных погодных явлений* составил 306 миллиардов долларов и стал самым большим за всю историю наблюдений.

Предполагаемая *адаптация* включает много аспектов. Например, исследования, какие прибрежные мегаполисы можно спасти от затопления,

а какие – нет, как организовать переселение людей из прибрежной *зоны* в глубинные *районы*. Введение новых *нормативов* при строительстве домов в *опасных зонах* и т. д. *Адаптация к климату* является, возможно, *наиболее важным аспектом проблемы социальной справедливости*. Ведь в ближайшие 20–30 лет произойдёт разделение человечества на спасённых и обречённых. К этому надо заранее подготовиться.

США уже готовятся. В районах Нью-Йорка, Бостона, Калифорнии, Сиэтла начаты проектные работы по строительству гигантских дамб, которые отрежут мегаполисы от Мирового океана.

Правительство Нидерландов разработало план подъёма суши и превращения страны из сухопутного государства в архипелаг.

Минэкономразвития России 1 ноября 2018 года подготовило проект «Плана адаптации к неблагоприятным изменениям климата». Со второго квартала 2019-го план вступил в силу. Там много интересных пунктов, в том числе строительство жилья, инфраструктуру, медицину, *экологические аспекты*. Так что Россия тоже готовится.

А вообще на Евразийском плато сложится наиболее благоприятная ситуация, считают специалисты НАСА. Грядущие перемены в меньшей степени отразятся на Урале, Восточной и Западной Сибири, севере Дальнего Востока. В целом же, делают *прогноз* климатологи, в период 2025–2050 годов лучшими для проживания территориями планеты станут Южная Сибирь, Якутия, север Дальнего Востока, Северо-Американский континент, включая Канаду, а также Австралия и Новая Зеландия.

Директор Центра глобальной политической экономии географического факультета Университета Саймона Фрейзера (гора Барнеби, Британская Колумбия, Канада) (Centre for Global Political Economy, Department of Geography, Simon Fraser University, Burnaby, British Columbia), профессор Джефф Манн (Jeoff Mann) и профессор географического факультета Университета штата Огайо (г. Коламбус, Огайо, США) (Department of Geography, The Ohio State University, Columbus, Ohio, USA) Джоэл Уэйнрайт (Joel Wainwright), участвовавшие в составлении упомянутого выше доклада ООН о *климате*, полагают, что у человечества нет иного пути, как всерьёз начать заниматься *геоинженерией* (*климатоинженерией*) – распылением в *стратосфере аэрозолей*, которые будут *отражать солнечные свет и тепло* обратно в космос, и температура на Земле понизится. Они напомнили, что ещё в 1970-е–1980-е годы в США, СССР и Японии проводились работы по *управлению климатом*. Это не только *проект* поворота сибирских рек, но и *регулирование* выпадения дождей, понижение температуры в одних регионах и повышение в других с использованием *химических реагентов*. Согласно опубликованным отчётам, *результаты* были успешные [25].

Драматическую картину рисуют австралийские климатологи – научный директор (Research Director) Прорывного национального центра по восстановлению климата (г. Мельбурн, Виктория, Австралия) (The Breakthrough

National Centre for Climate Restoration, Melbourne, Victoria, Australia) Дэвид Спратт (David Spratt) и член Экспертного совета (Advisory Board) названного центра Иан Т. Данлоп (Ian T. Dunlop). К 2050 году на планете потеплеет на 3 градуса, а к концу века на все 5. При этом уже 4 градуса считаются критической точкой для выживания человечества. Дословно: «Повышение средней температуры на 4 градуса несовместимо с существованием организованного человеческого общества в глобальном масштабе и губительно для многих экосистем». Для многих стран *потепление* даже на 3 градуса может стать настоящей *катастрофой* (Россия к их числу не относится).

На 35 % суши *климат* станет несовместимым с жизнью человека: как минимум 20 дней в году там будет стоять жара, которую наш *организм* не вынесет. Причём это касается густонаселённых районов, где живёт больше половины человечества. Есть места, где невыносимое пекло будет продолжаться до 100 и более дней в году: Западная Африка, тропические регионы Южной Америки, Ближний Восток и Юго-Восточная Азия. Богатые страны приспособятся, создавая огромные пространства с искусственным охлаждением. Но бедные страны не смогут.

Изменится *циркуляция атмосферы*, в частности, *дестабилизируются* так называемые *струйные течения в атмосфере*. И всё кардинально трансформируется с циклонами и антициклонами, а также с муссонами в Азии. *Климат* станет неузнаваемым.

Замедлится Гольфстрим, а значит, вся Европа уже не будет прежней. Зимы там станут почти сибирскими, а летом Старый Свет будет заливать дождями.

Погибнут многие *экосистемы*, в частности, Арктика (что напрямую касается России) и Антарктика. Полярные льды будут полностью таять летом. Для приспособленных к жизни во льдах и холодных водах животных и растений это губительно. Такое случится, по *расчётам* авторов доклада, как только средняя температура на Земле станет выше 1.6 градуса (по сравнению с доиндустриальной точкой отсчёта) – скорее всего, уже к 2030 году.

Леса Амазонии тоже исчезнут – из-за засух, как только температура вырастет на 2.5 градуса.

Уровень Мирового океана поднимется на полметра и затопит многие прибрежные города и даже целые страны, например, Нидерланды.

В Северной Америке не лучше: экстремальная жара, лесные пожары, засухи, плюс затопление многих прибрежных территорий из-за подъёма уровня Мирового океана.

В Китае *главной проблемой* станут ослабевшие муссоны – без дождей обмелеют или пересохнут многие реки, что грозит дефицитом воды для людей (а их там много!) и сельского хозяйства. Похожий *прогноз* и для Мексики.

Из-за подъёма уровня Мирового океана под водой окажутся дельты Нила, Меконга и Ганга – а эти территории крайне важны для сельского хозяйства своих стран.

Люди покинут такие мегаполисы, как Шанхай, Бангкок, Гуанчжоу, Манила, Джакарта и еще несколько, все в Азии – их либо затопит, либо расплавит от жары.

Гималаи лишатся трети ледников, Анды – семидесяти процентов.

30 % *поверхности Земли* превратится в пустыню. Под *угрозой* – южное Средиземноморье, запад Азии, Ближний Восток и юг Африки (впрочем, там и так сейчас пустыни), Австралия и юго-запад США.

От дефицита воды будут страдать 2 миллиарда землян. Сельское хозяйство станет невозможным во многих плодородных в настоящее время местах. В целом планета лишится пятой части урожаев по сравнению с нынешними. Цены на продукты будут стремительно расти.

Миллиард людей покинут свои родные места и станут *климатическими* беженцами. Речь идет о жителях Ближнего Востока, части Африки и южной Америки, Юго-Восточной Азии. В докладе австралийцев этого нет, но в других исследованиях Россию называют одной из стран, куда они захотят переселиться.

Дефицит жизненно важных *ресурсов* (воды и еды) вместе с массовыми миграциями приведут к социальной напряжённости, панике, хаосу, конфликтам, а возможно и войнам из-за оставшихся участков плодородной земли и источников воды.

В общем, *климатический апокалипсис*. И если случится всё перечисленное, это и правда похоже на конец нашей *цивилизации*.

Правда, даже сами авторы не утверждают, что так непременно будет. Они предупреждают, что так может случиться. И у человечества есть ещё примерно 10 лет, чтобы избежать *катастрофы* и уйти из *точки невозврата*.

Для этого политикам надо забыть о своих спорах. И всем вместе, во-первых, создать такую промышленность и энергетику, чтобы больше не выбрасывать *парниковые газы* в *атмосферу*. Во-вторых, принять все возможные меры для адаптации к тем *изменениям климата*, которые происходят уже сейчас [26, 27].

Всё чаще о необратимых изменениях на Земле говорят не в будущем времени, а как о свершившемся факте [28].

В Арктике бесследно пропадают острова.

Пчёлы и жуков стало намного меньше: за последние 35 лет на 45 %, почти вдвое! Насекомые вымирают в 8 раз быстрее, чем млекопитающие и птицы – такие *данные* названы в журнале «Biological Conservation».

А кто же без них будет опылять цветы? От опыления зависит 75 % всех урожаев в мире! Что будут есть насекомоядные животные – ящерицы, лягушки, птицы? Особенно учёных беспокоит судьба пчёл.

Под угрозой находятся урожаи кофе и других культур [28].

Российский климатолог, член Общественного совета при Федеральной службе по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, директор программы «Климат и энергетика» Всемирного фонда дикой природы (World Wildlife Fund, WWF), член Межправительственной группы экспертов по изменению климата ООН (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC), удостоенной наряду с бывшим американским вице-президентом Альбертом Арнольдом (Элом) Гором (Albert Arnold (Al) Gore) Нобелевской премии мира «за усилия по созданию и распространению научных знаний об антропогенном изменении климата и по заложению основ измерений, необходимых для того, чтобы воспрепятствовать такому изменению» (“for their efforts to build up and disseminate greater knowledge about man-made climate change, and to lay the foundations for the measures that are needed to counteract such change”) (2007 г.), кандидат физико-математических наук Алексей Олегович Кокорин констатирует: *однозначно, что верхние слои всех океанов прогреваются.*

Атмосфера – весьма подвижная субстанция. Она очень по-разному и притом весьма быстро реагирует как на *антропогенное воздействие*, так и на *естественные вариации*. В итоге в *атмосфере* происходит некая чехарда. Идёт постоянно чередование – то теплее, то холоднее. Но раз уж океан греется в постоянной динамике, то *потепление* в любом случае происходит.

Что касается *главного фактора* этого *потепления*, то в долгосрочном плане, если говорить о 1950-х годах – то даже не извержения вулканов так важны и *опасны* или, например, солнечные вариации. *Главный фактор* – человек. Деятельность человека сумела повысить среднюю температуру. К настоящему моменту – на градус. Специалисты отмечают неопределённость по XXI веку – на один градус или на два поднимется средняя температура. А вот раскачать *климат* мы, люди, сумели гораздо сильнее.

Что здесь имеется в виду? Если мы подойдём к грузовику и будем его толкать – даже несколько человек вряд ли его особо сдвинут. А вот раскачать – сумеем. В *атмосфере* происходит примерно то же самое. У нас участились периоды сильной жары. Но чаще, особенно в Европе или в части Северной Америки, происходят вторжения холодного арктического воздуха.

Климат становится более контрастным и неровным, «рваным». Так, традиционно в Калининграде и Санкт-Петербурге *климат* – морской, а в Красноярске – континентальный. Но сейчас всё несколько иное. То волна жары в центре России, а то холодный июль. Никто не может *предсказать*, например, каким будет июль в Москве.

То же самое с *осадками*. Физики *атмосферы* показывают, что в России стало меньше морозящих дождичков. Но при этом возросло число сильных дождей. Раньше было, допустим, пять слабых дождичков и пять умеренных

снегопадов, а теперь за день выпадет вся зимняя норма. А потом снегопадов или ливней нет. Для городского и сельского хозяйства, транспорта это, конечно, хуже [29].

В отличие от Д. Спратта и И. Т. Данлопа, А. О. Кокорин считает очень маловероятным, что средняя температура на Земле повысится на три градуса уже к 2050 году. Однако он согласен с австралийскими учёными в том, что готовиться надо к худшему. Ведь если не 2050-му, то к 2100 году это и правда может случиться.

Если бы температура росла плавно, то для России с её холодным *климатом* это было бы неплохо. Но мы видим, что происходит не так. Погода становится более контрастной, жара летом и оттепели зимой сменяются резкими *похолоданиями*. Это сводит на нет потенциальные выгоды *потепления* для нашего сельского хозяйства.

Кроме того, в России особо уязвимые регионы. В первую очередь – Арктика.

Если рассматривать худший из всех возможных *сценариев*, то возможны куда более серьёзные *аномалии*. Скажем, весна-2050 на Таймыре будет на 10–15 градусов теплее, чем в 1990-е. Югу страны, Ставрополью и Астраханской области угрожают засухи и инфекционные заболевания. Так что для России описанный *вариант развития событий* пусть и не *катастрофичен*, но тоже плох [30].

Советский и российский метеоролог, директор Гидрометцентра России (2001–2018 гг.), научный руководитель Гидрометцентра России с июня 2018 г., член коллегии Росгидромета и член научно-технического совета Росгидромета, доктор технических наук, заслуженный метеоролог Российской Федерации (2003 г.) Роман Менделевич Вильфанд приводит ещё некоторые примеры того, как *глобальное потепление* сказывается на сегодняшней погоде.

Июнь 2019 года оказался самым жарким за всю историю метеонаблюдений, которые ведутся около 150 лет. Речь идёт о средней температуре на планете. Особенно отличилась Западная Европа, во Франции зафиксирована просто запредельная температура, выше 45 °С. В России рекорды по зною были побиты на Северном Кавказе и в Крыму: в степной *зоне* полуострова пёкло достигало 35–37 °С, в Астраханской и Волгоградской областях до 40 °С. На грани рекордов была июньская погода и в центре России. Однако в Западной Сибири и на Урале начало лета было прохладнее *климатической нормы*.

По *данным* за первые пять месяцев, с января по май, 2019 год находится на третьем месте среди самых жарких в истории. Уступает рекордному 2016-му, а также 2017 году. Однако Всемирная метеорологическая организация (World Meteorological Organization, WMO) *прогнозирует*, что если Эль-Ниньо (исп. *El Niño* – малыш, мальчик), или Южная осцилляция – El Niño/La Niña South Oscillation, ENSO) (колебание температуры

поверхностного слоя воды в экваториальной части Тихого океана, имеющее *заметное влияние на климат*; *феномен*, при котором температура воды в указанной *зоне* существенно превышает норму, что *влияет* на погоду всего земного шара; противоположная фаза осцилляции называется *La Niña* – малышка, девочка) будет длиться до конца года, то 2019-й станет самым тёплым в истории метеонаблюдений. Пока *прогнозы* насчёт Эль-Ниньо такие: с вероятностью 66–67% это *явление* продержится до конца лета, с вероятностью 50% – до конца года.

Над европейской частью России с первых чисел июля расположился мощный циклон. Центр его находится то над Баренцевым, то над Белым морем, то над Санкт-Петербургом и Новгородской областью, иногда перемещается даже к Москве – но сам *атмосферный вихрь* никуда не уходит и не разрушается. Это удивительно, что очень глубокий циклон так долго находится над одной и той же территорией, *явление* совершенно необычное. Дело в том, что *область* низкого давления (а циклон – это *атмосферный вихрь* с низким давлением в центре, летом они приносят прохладу и дожди, как в середине июля 2019 года) образовалась не только у *поверхности Земли* или в *нижней тропосфере*, как обычно. Но даже в *стратосфере*, на высоте более 12–15 км. Редчайший случай!

На Колыме 26–28 °С, а в Москве на 10 градусов меньше. И даже в Сочи и Анапе в середине июля 2019 года многие дни были прохладнее, 23–24 °С. Как объяснить этот факт? В то время как в европейской части России хозяйничал циклон, над севером азиатской части формировался антициклон – а это значит, небо ясное. И летний день на севере, особенно в приполярных широтах, длится долго, светлое время по 20–22 часа в сутки. Солнце успевает прогреть воздух.

Почему стали рождаться циклоны и антициклоны – гиганты, которые неделями не двигаются с места? Виновато *глобальное потепление*.

Почему в принципе возникает движение воздуха на Земле? На экваторе всегда теплее, чем у полюсов. И в нашем полушарии воздушные массы должны бы двигаться с юга на север. Однако за счёт вращения Земли возникает отклоняющая сила – и заставляет их перемещаться с запада на восток. *Влияют* ещё моря и океаны. Чем больше разница значений температуры между экватором и полюсом, тем более выражены эти «горизонтальные» *процессы в атмосфере*.

Но *глобальное потепление* идёт неравномерно: в Арктике очень быстро, а на экваторе почти незаметно. Температурный контраст стал меньше. И всё чаще возникают так называемые *меридиональные процессы*, когда воздушные массы перемещаются с севера на юг или с юга на север, они и приводят к блокированию – одна и та же погода держится очень долго [31].

Погодные катаклизмы в Иркутской области привели к *катастрофическому* наводнению. В последние годы беды от небывалых потоков, увы,

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

случаются всё чаще: вспомним Крымск (Краснодарский край), Приамурье. Это – новая реальность меняющегося *климата*.

Прогноз такой: в целом количество *осадков* не изменится. Но произойдёт перераспределение. На юге их станет меньше, засушливые *зоны* и пустыни станут ещё более сухими. На севере дожди и снегопады будут более обильными. А в умеренных широтах общая сумма осадков останется прежней. Однако увеличится риск *взрывных конвективных процессов*, когда за очень короткий период времени выливаются мощнейшие ливни, которые и могут привести к наводнениям.

В целом же на Земле становится теплее, температура повышается. Но это в целом и в среднем. *Глобальное потепление* отмечается не повсеместно. В европейской части России и на Дальнем Востоке – да. А вот в Западной Сибири – Омской, Новосибирской, Томской, Кемеровской областях – *климат* не становится теплее [31].

Важна не только температура сама по себе. Аллергия тоже стала злее из-за *глобального потепления*.

В 2019 г. В Москве средняя температура в марте, апреле и мае была на два градуса выше нормы, в июне – на три с лишним градуса. *Аномальное* тепло приводит к ускоренному росту и цветению растений. Учёные Биологического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова измеряют концентрацию пыльцы в столице. Уже в конце марта – начале апреля 2019 года была зафиксирована максимальная концентрация пыльцы ольхи. Причём не на какие-то проценты больше прежнего рекорда, а в пять раз! А пыльца ольхи – очень сильный аллерген. Раньше времени «запылила» берёза – уже в мае. В июне, тоже необычно рано, появилась в воздухе пыльца злаковых. Многие горожане полагают, что у них аллергия на тополиный пух. Ничего подобного. Просто пух появляется одновременно с цветением злаковых и переносит их пыльцу. Обычно пик цветения злаковых приходится на середину – третью декаду июня. В 2019 году злаки зацвели очень интенсивно и на две недели раньше срока. Не случайно врачи отмечали, что очень много людей обращались с жалобами на аллергию [31].

Аномалии погоды, которые мы сейчас переживаем, *уникальны*. Во всяком случае за последние две тысячи лет ничего подобного по *масштабу* в истории человечества не было. Учёные из Испании, Швейцарии, США и Норвегии сравнили нынешнее *глобальное потепление* с тем, как менялся *климат* начиная со времён Древнего Рима. Причём совместили информацию из письменных источников (летописи, саги, позже научные наблюдения) с *анализом природных свидетелей* – ледяных кернов (толстенные *слои* льда в Антарктиде и Гренландии учёные бурят, чтобы достать из глубины лёд, образовавшийся сотни и тысячи лет назад – в нём масса интересного о *составе* воздуха и воды), кораллов, *донных отложений*, колец на деревьях. *Результаты* опубликованы в престижном научном журнале «Nature» [32].

Да, в очередной раз исследователи подтвердили, что был период *потепления* в IV–XIII веках. Тогда викинги без проблем плавали по Арктике, заселили Исландию с Гренландией, в Шотландии рос виноград, а на севере Руси расцвели Новгород и другие города. Вслед за ним случился малый ледниковый период.

Однако раньше *аномалии*, будь то тепло или холод, касались отдельных районов. Во время средневекового *потепления* температура повысилась далеко не на всей Земле, а на 40 % *поверхности* планеты. Малый ледниковый период вообще случился в различных регионах в разное время: в XV веке было крайне холодно в Тихом океане; в Европе и Северной Америке самая низкая температура зафиксирована на два столетия позже, а в других частях земного шара и вовсе в середине XIX века. Сейчас *климат* изменился на всей планете сразу. Не зря же *потепление* *глобальным* назвали. Остались только 2 % территории земного шара, где рост температуры пока незаметен, – в Антарктиде.

Климатические изменения принесут вполне ощутимые убытки для мировой экономики, утверждают учёные из Кембриджского университета (г. Кембридж, Соединённое Королевство) (University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom) вместе с коллегами из США, Тайваня и Международного валютного фонда (International Monetary Fund). *Главный вывод*: мировая экономика к концу XXI века потеряет 7 % валового внутреннего продукта (ВВП). Пострадают бюджеты всех стран. Даже северных.

А ведь часто пишут, что для России, Швеции или Канады *потепление* даже выгодно: меньше денег уйдёт на отопление зимой, на севере заколосится пшеница, в свободной от ледяных оков Арктике будут снова танкеры и сухогрузы. Увы, разочаровывают британские учёные. Минусов больше, чем плюсов. Сэкономим на отоплении – потратим на кондиционеры. Распахнем поля на севере – на юге урожай погубит засуха. Горнолыжные курорты в Альпах и сейчас подсчитывают убытки из-за бесснежных зим. Собственно, на таких примерах исследование и построено. Учёные смотрели, как *влияют аномалии погоды* на экономику 174 государств с 1960 года, и строили свои *прогнозы*.

Лесные пожары, бушевавшие летом 2019 года в Сибири, настолько *масштабны*, что могут *ускорить процесс глобального потепления*, считают климатологи. Какая связь?

Во-первых, дымовой шлейф из Сибири доходит до Арктики. В первую очередь до российской, но тянется дым и дальше, к Гренландии и даже Аляске. Частицы сажи оседают на снег и лёд, они становятся темнее, а значит, хуже отражают солнечные лучи, поглощают больше тепла и быстрее тают. Арктика и без того сильнее всех остальных регионов планеты страдает от *глобального потепления*, там оно в разы быстрее, чем в средней полосе. Летом 2019 года в Гренландии зафиксировано рекордное таяние ледников – учёные ждали такого лишь к 2070 году.

Во-вторых, в *процессе горения в атмосфере* поступает огромное количество оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 – а он вызывает *парниковый эффект*, приводящий к *глобальному потеплению*. По подсчетам Европейского центра среднесрочных прогнозов погоды, за июнь и июль 2019 года по вине лесных пожаров в *атмосфере* стало на 100 миллионов тонн CO_2 больше. Для сравнения: такое количество углекислоты выбрасывают за год все автомобили и заводы таких стран, как Узбекистан или Бельгия. Речь идёт не только о Сибири, но и очагах на Аляске, где огонь уничтожил больше 800 тысяч гектаров леса, и в Канаде, потерявшей в пожарах с начала года 1.7 млн. га зелёных насаждений.

Глобальное потепление меняет даже вкус продуктов. Яблоки вот, скажем, слаще станут – это связано с большим числом знойных дней и особенно тёплых ночей в период созревания плодов, благодаря чему во фруктах содержание сахара растёт, а кислотность уменьшается. Урожаи, правда, станут победнее – упадут они на 2% в ближайшие 10 лет (это *прогнозы*, недавно опубликованные в Польше) [32].

Указывается [33], что холодным зимам последних лет, а также *резким похолоданиям* в другие сезоны мы обязаны... *глобальному потеплению*. Дело в том, что Северный полюс окружают *два полярных вихря*. Один, *приповерхностный*, движется на восток, а второй, *высотный*, на запад. Они запирают холодный воздух над Арктикой и не дают ему расползаться по Евразии и Америке.

Работает этот *механизм* так: тёплый воздух из умеренных широт поднимается вверх и движется к полюсу, где охлаждается и спускается обратно к *поверхности*. Это создаёт *область* повышенного давления у полюса и пониженного – на более низких широтах, куда *вихрями* устремляются, закручиваясь, ветры. Вращение Земли придаёт им у *поверхности* восточное направление. *Поток полярного вихря* препятствует движению холодного воздуха от полюса на юг, а тёплого – к северу. Образуется так называемая *полярная ячейка*.

Но в последние годы *резкое потепление* и таяние ледников в районе Карского и Баренцева морей привело к мощному нагреванию воздуха внутри *ячейки*, которое *нарушило сложившийся баланс*. Разница значений температуры близ полюса и в умеренных широтах резко уменьшилась, *вихри* ослабли и сместились. В приарктических *областях* стало небывало тепло, а Северную Америку, Европу и Россию накрыло холодом [33].

В материалах [34–37] комментируются последствия возможного *глобального потепления* для России и Беларуси.

Из хорошего здесь то, что, например, в Союзном государстве можно использовать новые площади сельхозземель, расположенных в северных регионах, и выращивать там теплолюбивые культуры. В России из-за таяния ледников упростится доступ к нефтегазовым месторождениям континентального шельфа, которых там немало.

Но из-за более короткой зимы многие вредители не будут умирать в холодное время года. Например, жуки соснового дерева, из-за которых засыхает очень много деревьев. При потеплении в среднем на два градуса погибнет больше половины виноградарников. Прибавим к этому лесные пожары, которых станет больше, и дополнительные средства, необходимые для борьбы с ними.

Могут вырасти и расходы на здравоохранение. Из-за более длительного лета увеличится число сердечно-сосудистых заболеваний, приступов у астматиков и аллергиков. Не исключено, что появятся новые вирусы и болезни.

В Беларуси может стать меньше грибов, потому что при повышенной температуре и недостатке влаги они не смогут полноценно сформироваться [36].

Автор заметки [38] подвергает сомнению названную *причину* излагаемых в [34–37] *фактов*.

Не оставил без внимания *проблему глобального потепления* выдающийся советский и российский физик, специалист в области физики плазмы, фемтосекундной оптики, нелинейной динамики оптических систем и высокочувствительных оптических измерений, лауреат Государственной премии Российской Федерации (1999 г.) и премии Правительства Российской Федерации (2012 г.), доктор физико-математических наук, профессор, академик и президент Российской академии наук Александр Михайлович Сергеев [39].

По словам А. М. Сергеева, *интересный и ценный результат*, полученный российскими учёными в области наук о Земле, – это обоснование влияния метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 на *потепление на нашей планете* (см. также главу 1 и раздел 2.2).

Потепление на планете есть. Причём, если в целом по Земле оно в среднем 2.0 градуса, то в нашей Арктике *потепление* где-то 3.5 градуса. Вечная мерзлота очень важна для *устойчивого существования* северных территорий.

Метан CH_4 , который в условиях отрицательной температуры находится в *газогидратах* на дне или на суше, теперь начинает выделяться в *атмосферу* (см. раздел 2.2).

Метан – *сильный парниковый газ*, он во много раз *сильнее* с точки зрения *непропускания инфракрасного излучения с поверхности Земли*, чем оксид углерода(IV) CO_2 . И вот начинается существенное добавление метана в *атмосферу* с арктических шельфов. *Результаты*, которые получены

нашими учёными в ходе экспедиций в арктические моря (см. раздел 2.2), говорят о том, что есть *серьёзная опасность*. Появление такого количества метана приведет к тому, что *парниковый эффект усилится ещё больше*. А это, в свою очередь, приведёт к дальнейшей *деградации вечной мерзлоты*.

Ежегодные вариации температуры могут объясняться *разными причинами*, но важно, что есть *сильный тренд на потепление*, поддерживаемый *природными факторами*. Вероятно, что даже если мы сейчас выключим всю *антропогенную активность* (перестанут работать заводы, фабрики, которые производят выбросы в атмосферу), то всё равно мы будем наблюдать *потепление*. Возможно, наша Земля вошла в *самоподдерживающийся режим такой раскрутки*. Этот процесс не остановить.

Нужно и дальше детально исследовать то, что происходит в разных местах планеты. Не только на шельфе, но и на суше. Мы каждый год наблюдаем в Арктике появление всё большего и большего числа огромных кратеров размером и глубиной в десятки метров. И они тоже связаны с *высвобождением метана* из-за таяния вечной мерзлоты. И это происходит *энергично*.

Дополнительно, из-за таяния вечной мерзлоты на суше происходит *вынос эрозионного вещества*, содержащего углерод, через реки, которые вливаются в Северный Ледовитый океан.

Есть определённая *периодичность смены климата на Земле*. Она связана с *различными солнечно-планетарными эффектами*, в том числе с наклонением оси и изменением орбиты Земли. Есть *циклы* продолжительные, периодичностью в десятки тысяч лет. Сейчас мы с вами находимся всего в нескольких тысячах лет после прохождения максимума температуры на Земле.

Мы по чуть-чуть остываем, но деятельность человека спровоцировала то, что температуры пошла вверх. И сейчас, не исключено, наша планета входит в *состояние*, которое она раньше никогда не испытывала. И насколько она сумеет к новым *процессам* адаптироваться, это ещё вопрос.

Наши *экосистемы* смещаются на север. Как отразится это на распространении лесов? На сельхозугодиях? Это предстоит изучить [39].

Видный советский и российский учёный, специалист в области изучения *циркуляции вод Мирового океана*, директор (с 2019 г.) Института океанологии имени П. П. Ширшова Российской академии наук (г. Москва), доктор географических наук Алексей Валентинович Соков признаёт, что океан отвечает за *изменения климата*. Хотя в науке существуют разные *теории*. Многие метеорологи отрицают *ведущую роль океана*.

Проблема в том, что климатологи учитывают только *поверхностную* температуру воды, максимум до глубины 500 метров. А зря. Не так давно в океанологии произошла революция. Раньше считалось, что океан *двух-слойный* – верхний слой тёплый, нижний холодный. И они между собой

не смешиваются. В последние 30–40 лет стало очевидно, что это не так. Океан на глубине тоже изменчив, там сильные течения. А самое главное, взаимодействие верхнего и нижнего *слоёв* происходит не через тысячу лет, как предполагалось раньше, а почти мгновенно, в течение нескольких суток. Это всё надо учитывать в *моделях глобального потепления*. В настоящее время этого не делают.

Важно понимать, что *глобальное потепление* идёт в *очень тонком слое: приповерхностная атмосфера и поверхностный слой океана*. А *верхние слои атмосферы охлаждаются*. И *глубинные слои океана тоже*.

Взять Гольфстрим. Институт океанологии на протяжении почти двадцати лет каждый год проводит измерения в Северной Атлантике, от Англии до Гренландии. Температура, солёность, течения, *химические параметры*. А в общей сложности измерения в этой части океана ведутся около 60 лет. Сотрудники Института океанологии установили, что Гольфстрим меняется. *Временные масштабы* этих изменений – 12–15 лет. Он усиливается, потом ослабевает. И вынос тепла на север то увеличивается, то уменьшается. Гольфстрим дышит. Что и влияет на *климат*. Если Гольфстрим сильнее, мы видим *потепление* Арктики и изменение движения циклонов. Как сейчас (пример – *аномально тёплая зима 2020 года*). Но *тренда* нет. Происходят именно *колебания* во времени.

Не факт, что льды Северного Ледовитого океана растают и в Сибири расцветут сады. Когда Гольфстрим не будет приносить столько тепла, вернутся обычные зимы.

Климат менялся и раньше. Были ледниковые периоды и тёплые времена. Но в наши дни погода стала другой буквально у нас на глазах.

А. В. Соков считает это *системой*. *Резкие изменения* происходят в *период переломов – потепления или похолодания*. Условно, ледниковый период продолжается долго, тысячи лет. А *на стыке ледникового периода и потепления* наблюдаются *резкие колебания*. Сейчас, к примеру, общее количество осадков не меняется. Но выпадают они крайне неравномерно – либо засуха, либо ливень. Это и есть те *резкие изменения климата*. Научкой доказано, что это *следствие глобального потепления*.

Важно разделить *окружающую среду* и *климат*. *Радиационные и химические загрязнения*, пластиковый мусор однозначно оказывают *вредное влияние на природу*. Не надо пачкать дом, в котором мы живём. Однако *окружающая среда и климат* – вещи не очень связанные. На *климат* человек, наверное, тоже *влияет*. Но в *цепи множества факторов*: Солнце, космос, вулканизм, земная ось и т. д. Наука должна *отделить естественные климатические изменения от антропогенных*.

А. В. Соков предлагает *оценить энергию ТЭЦ* в сравнении с циклоном, извержением вулкана или Гольфстримом. Если смотреть по этой *шкале*, *воздействие человека минимальное*. Один пример – *конвекция* в Северной

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Атлантике: из Гренландии дуют холодные ветры, *поверхностные* тёплые воды охлаждаются и опускаются на дно. *Процесс трансформации* тёплых вод в холодные сопровождается выделением тепла в *атмосферу*. И только в одной маленькой точке около Гренландии *энергия* превышает *энергию* ядерных взрывов в Хиросиме, Нагасаки плюс *энергию* всех ТЭЦ вместе взятых в десятки, иногда в тысячи раз.

В океанской воде случаются *вихри* – такие же, как циклоны и антициклоны в *атмосфере*. И *колоссальной скорости придонные течения*. С этим связана, например, *проблема захоронения радиоактивных отходов*. На дне океана течение может быть 30–40 сантиметров в секунду, и оно размывает грунт [40].

Американские климатологи из Университета Колорадо (г. Боулдер, Колорадо, США) (University of Colorado, Boulder, Colorado, USA) и Пенсильванского университета (г. Филадельфия, Пенсильвания, США) (University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania, USA) обнаружили, что оксид углерода(IV) CO₂, помимо *вклада в парниковый эффект* и действия как *фактора* вероятного *глобального потепления*, *влияет* на людей ещё и напрямую: на каждого человека в отдельности и на человечество в целом. С ростом уровня содержания *парникового газа* в *атмосфере* снижается интеллект – в первую очередь детский и подростковый: школьники и студенты начинают хуже учиться, еле-еле усваивают материал. А это грозит тем, что каждое последующее поколение в интеллектуальном отношении будет менее состоятельно, чем предыдущее. К аналогичному *выводу* пришли норвежские и британские учёные [41].

Ряд учёных отрицают *перспективу глобального потепления*, по крайней мере в *длительной перспективе*. Некоторые допускают возможность *глобального похолодания* (см. ниже и раздел 2.2).

Как указано в статье [42], за последние 65 млн. лет Земля пережила четыре *ледниковые эры*. Последнее отступление ледников в голоцене началось 10 тыс. лет назад. Очевидно, что *антропогенный (человеческий) фактор* в этом *потеплении* не участвовал. Само *потепление* оказалось благотворным для человечества.

Даже на протяжении письменной истории человечества *климат* не раз менялся. В 982 г. викинг Эйрик Рыжий назвал открытую им землю Гренландией, потому что она была зелёной.

В X–XIII веках Европа была теплее, чем сегодня. В Северной Германии и Шотландии рос виноград. Затем начался *малый ледниковый период*. Европа пережила *экологическую катастрофу*. В Шотландии и Северной Германии прекратилось виноградарство. Снег выпадал даже в Италии. Из-за холодных зим начался массовый голод.

В XVI веке Европа оттаяла, а в XVII века начала замерзать снова. В 1621–1669 гг. замерзал Босфор, в Москве в начале XVII века заморозки ударяли в июле-августе, а снег ложился в начале осени.

Очевидно, что в XVI веке Европа оттаяла не из-за *парникового эффекта*. Также очевидно, что *климатический оптимум* X–XIII веков, когда Гренландия была зелёной, а в Шотландии рос виноград, не привёл к исчезновению человечества. *Катастрофой* для Европы, наоборот, стало *похолодание*.

Климатологи объясняют названные факты *двумя глобальными процессами*, на которые у человечества нет никакого влияния: *солнечной активностью* и *активностью вулканов*. Если Солнце – огромная печь, от которой греется Земля, – активно, то температура растёт. Если вулканы выбрасывают в *атмосферу* пыль, то последняя *отражает солнечный свет* и температура падает.

Никаких *моделей*, достоверно связывающих ураганы, засухи и тайфуны с *глобальным потеплением*, нет. Статистика свидетельствует о том, что никакого роста числа ураганов, тайфунов в XX веке не произошло [42].

Известный советский, украинский и российский инженер-теплофизик, программист, журналист, публицист, телеведущий, политический консультант, участник и многократный победитель интеллектуальных телевизионных игр Анатолий Александрович Вассерман заметил, что на квадратный метр *поверхности*, перпендикулярной *солнечным лучам* и находящейся на орбите Земли, попадает примерно 1400 Вт мощности. На такой же квадратный метр, но располагающийся непосредственно на *поверхности Земли*, приходится 1100 Вт. Остальное перехватывают и переотражают в космос *парниковые газы* [43, 44].

Американский физик-экспериментатор, профессор Университета Джона Хопкинса (г. Балтимор, Мэриленд, США) (Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, USA), член многих академий и научных обществ Роберт Уильямс Вуд (Robert Williams Wood) ещё в 1909 г. показал, что *парниковые газы* не нагревают, а охлаждают *поверхность Земли*, и все нынешние разговоры о том, что *глобальное потепление* вызвано накоплением *парниковых газов*, лишены оснований. Проталкивают эту *идею* для того, чтобы страны, ещё не развившие свою *промышленность*, остались индустриально неразвитыми, поскольку *требования*, вытекающие из *парниковой теории* о *глобальном потеплении*, подразумевают такую реконструкцию техники, с какой могут справиться только очень высокоразвитые страны [43, 44].

При этом А. М. Вассерман уточняет, что наибольший вклад в охлаждение *поверхности Земли* вносит не оксид углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольный (гидроксимурavinная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат ди-водорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 , а водяной пар.

Советский и российский учёный-геофизик, главный научный сотрудник Института океанологии имени П. П. Ширшова Российской академии наук

(г. Москва) (1985–2005 гг.), доктор геолого-минералогических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, поэт, один из основоположников жанра авторской песни в России, заслуженный деятель искусств Российской Федерации, первый лауреат Государственной литературной премии имени Булата Окуджавы (1999 г.), член Союза писателей России и московской городской организации Союза писателей России, член международного ПЕН-клуба и русского национального центра ПЕН-клуба Александр Моисеевич Городницкий считает *глобальное потепление* мифом, начало которому было положено бывшим американским вице-президентом Альбертом Арнольдом (Элом) Гором (Albert Arnold (Al) Gore), выпустившим в 2007 г. книгу под интригующим названием «Неудобная правда» и документальный фильм под тем же названием. Основная идея, изложенная в книге и в фильме, состояла в том, что главной причиной *глобального потепления* является *выброс промышленного углерода в атмосферу*. В результате этого возникает *парниковый эффект*, который приводит к резкому подъёму температуры на поверхности нашей планеты. Начинается интенсивное таяние льдов Арктики и Гренландии. В ближайшее время поднимется уровень Мирового океана. Вода затопит Лондон, Нью-Йорк, Токио и другие прибрежные города. Это приведёт к возникновению массовых эпидемий. Растают горные ледники, питающие реки, и начнутся проблемы с пресной водой, за которую будут воевать завтра так же, как сегодня за нефть [45].

Однако по *данным* советского и российского гляциолога и географа, одного из основоположников и лидера современной гляциологической научной школы в России, научного руководителя Института географии Российской академии наук (г. Москва) (с 2015 г.), почётного президента Русского географического общества, председателя российского национального комитета Международного географического союза (International Geographical Union), члена Межправительственной группы экспертов по проблеме изменения климата (МГЭИК) (Intergovernmental Panel on Climate Change) (IPCC), председателя Экспертного совета национальной премии «Хрустальный компас», доктора географических наук, профессора, академика Российской академии наук Владимира Михайловича Котлякова, и по наблюдениям А. М. Городницкого с коллегами за снежным покровом Полюса относительной недоступности Антарктиды, масса льда и снега этого континента за последние 30–40 лет существенно увеличивалась, а не снижалась, как это утверждает А. А. Гор.

Основным аргументом сторонников *гипотезы о глобальном потеплении* является совпадение *потепления климата* в последние десятилетия XX века с одновременным повышением содержания в *атмосфере* оксида углерода(IV) CO_2 *антропогенного происхождения*. При этом забывают, что *последнее потепление климата* началось ещё в начале XVII века, когда

о выбросах в атмосферу антропогенных парниковых газов и говорить не приходилось. Начиная примерно с 2006–2007 годов, по-видимому, уже наблюдалось новое заметное похолодание земного климата, о чём, в частности, говорит и снежная зима 2018–2019 гг.

Известно, что периоды заметного потепления наблюдались и ранее. Так, открытая викингами в X веке Гренландия (Зелёная Земля) была покрыта обильной растительностью, а теперь она – под толстым слоем льда.

До начала XXI века вообще не существовало никакой научной теории парникового эффекта и влияния парниковых газов на тепловые режимы атмосферы. Нет ни одного достоверного доказательства влияния парниковых газов на климат Земли. Поэтому все призывы Киотского протокола основаны только на интуитивных представлениях.

В противовес гипотезе зависимости климата только от одной причины – концентрирования в атмосфере парниковых газов – в Институте океанологии имени П. П. Ширшова Российской академии наук советским и российским геологом, геофизиком и экологом, доктором физико-математических наук, профессором, заслуженным деятелем науки Российской Федерации Олегом Георгиевичем Сорохтиным была разработана физическая теория климата Земли. Она показывает, что температура тропосферы и самой земной поверхности зависит, по крайней мере, от семи основных факторов: 1) от светимости Солнца; 2) от давления атмосферы; 3) от отражательной способности Земли (её альбедо); 4) от угла прецессии оси вращения Земли; 5) от теплоёмкости воздуха; 6) от влажности; 7) от поглощения парниковыми газами теплового излучения Солнца и Земли.

При этом необходимо учитывать отрицательную обратную связь преобразования солнечного излучения облачным покровом планеты, обычно играющим основную роль в формировании её альбедо. Теория, предложенная О. Г. Сорохтиным, является количественной и позволяет численно рассчитывать как влияние на климат каждого из перечисленных факторов по отдельности, так и их суммарное влияние.

Так с чем же все-таки связаны колебания климатической температуры? В первую очередь – с колебаниями солнечной активности. Изменение угла прецессии Земли (наклона оси её вращения по отношению к перпендикуляру к плоскости обращения Земли вокруг Солнца) определяет только плавный тренд этих колебаний. Остальные факторы либо оставались постоянными, либо были усреднены.

Энергетический анализ созданной физической теории парникового эффекта показал, что доминирующим процессом, управляющим выносом из атмосферы солнечного тепла, а также распределением температуры в тропосфере, является конвекция воздушных масс Земли. Что же касается прогрева тропосферы парниковыми газами, поглощающими инфракрасное излучение прогретой Солнцем Земли, то этот процесс приводит к расширению

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

объёмов газа и к быстрому их подъёму к *стратосфере*, а на смену им из *стратосферы* опускаются к *поверхности Земли* уже значительно охлаждённые массы воздуха. В результате средняя температура воздуха в *тропосфере* практически не меняется или даже становится более низкой. Поэтому концентрация *парниковых газов*, и особенно оксида углерода(IV) CO_2 , в *атмосфере* практически никак не влияет на климат планеты.

В фильме А. А. Гора есть один эффектный момент: он стоит с указкой в руках перед экраном, на котором представлена кривая подъёма температуры в *атмосфере*, а над ней такой же подъём содержания углерода. «Вот, видите, как с ростом температуры увеличивается содержание CO_2 в атмосфере?»

На самом деле всё наоборот. Существуют прямые свидетельства того, что изменения содержания CO_2 в *атмосфере* являются *следствием* изменения температуры, а не *его причиной*. Так, при бурении толщи ледникового покрова на станции «Восток» в Антарктиде проводилось одновременное измерение содержания CO_2 в пузырьках воздуха этого покрова с изотопной температурой льда, характеризующей среднюю температуру океанов, испарение воды которых и породило антарктический ледниковый покров (температура испарения океанических вод определялась по изотопным сдвигам кислорода ^{18}O и дейтерия ^2H). При этом наблюдалась весьма сильная *симбатная корреляция* этих параметров за 420 тысяч лет. *Расчёты* показывают, что изменение температуры современного океана на $\pm 1^\circ\text{C}$ приводит к изменению парциального давления CO_2 в *атмосфере* приблизительно на $\pm 1.35 \cdot 10^{-5}$ атм (то есть на ± 13.5 миллионных доли – части на миллион, млн^{-1} , parts per million, ppm). В периоды же четвертичных оледенений, происходивших за последний миллион лет, снижение средней температуры океана могло достигать 4°C (до 276 К). Тогда уменьшение парциального давления CO_2 в *атмосфере* должно было снижаться приблизительно на 52–54 массовых ppm или на 79–82 объёмных (ppmv). Но именно такого порядка колебания концентрации CO_2 и наблюдаются в пузырьках воздуха из кернов Антарктического ледникового покрова на станции «Восток» (около 80–90 ppmv).

Измерения показали, и это важно отметить, что вначале менялась температура, и только вслед за ней, через 500–600 лет, концентрация CO_2 . Этот *результат* практически однозначно говорит о том, что колебания концентрации CO_2 в *атмосфере* являются *следствием изменений климата*, а не *его причиной*. Кстати, время 500–600 лет как раз соответствует *полному перемешиванию верхнего, деятельного слоя Мирового океана*, в котором и заключена основная масса оксида углерода(IV) CO_2 (в океане содержится CO_2 приблизительно в 90 раз больше, чем в *атмосфере*).

Построенная и согласованная с данными бурения Антарктического ледникового покрова *усреднённая теоретическая картина изменения земного*

климата за последние 400 тысяч лет, с добавлением прогноза на следующие 120 тысяч лет, показала, что в этом интервале времени *значительные изменения климатической температуры* связаны с *периодическими колебаниями угла прецессии Земли*, происходящими под влиянием её приливных взаимодействий с Луной и Солнцем, а также с образующимися на северных материках ледниковыми покровами.

Как следует из этого *расчёта*, в будущем нас ждёт только *значительное похолодание климата*, но к нему надо готовиться уже сейчас. Кроме того, *последняя фаза потепления XX века*, начавшаяся около 1970-х годов, была связана с *восходящей фазой шестидесятилетней солнечной активности*, тогда как в XXI веке уже началась её *нисходящая фаза активности*, могущая приводить только к *дополнительному похолоданию климата*. Во всяком случае – на ближайшие тридцать лет.

С чем же всё-таки связаны *колебания климатической температуры* на планете Земля? Сейчас на этот вопрос можно ответить совершенно определённо – с *колебаниями солнечной активности!*

По разным оценкам в настоящее время за счёт *сжигания природного топлива в атмосферу* поступает около 5–7 миллиардов тонн оксида углерода(IV) CO_2 , или 1.4–1.9 миллиарда тонн чистого углерода. Эта колоссальная масса поступающего в *атмосферу* углерода *влияет* не только на *состав* её газовой смеси и снижение показателя адиабаты, но и несколько увеличивает общее давление *атмосферы*. Оба эти *фактора* действуют в *противоположных направлениях*, в результате чего средняя температура *земной поверхности* почти не меняется. Практически не изменится она, даже если концентрация CO_2 увеличится вдвое, что ожидается к 2100 году.

Отсюда следует *важный практический вывод*, что даже значительные выбросы *техногенного* оксида углерода(IV) CO_2 в *земную атмосферу* фактически не меняют *усреднённые показатели её теплового режима и парникового эффекта*. Вместе с тем увеличение концентрации этого газа в *земной атмосфере*, безусловно, является *полезным фактором*, существенно повышающим *продуктивность сельского хозяйства* и способствующим *более эффективному восстановлению растительной массы* в районах сведения лесов [45].

К аналогичным *выводам* в 1997 г. пришли и многие американские учёные, изучавшие *изменения климата* в разных регионах Северной Америки. В этой связи американский физик, один из пионеров *физики твёрдого тела*, профессор, член Национальной академии наук США (в 1962–1969 гг. – её президент) Фредерик Зейтц (Frederick Seitz) (Покфеллеровский университет, г. Нью-Йорк, Нью-Йорк, США; Rockefeller University, New York, New York, USA) пишет: «Экспериментальные данные по изменению климата не показывают вредного влияния антропогенного использования углеводородов. В противоположность этому, имеются веские свидетельства, что увеличение

содержания в атмосфере углекислого газа является полезным». Ф. Зейтц подготовил петицию учёных правительству США с призывом отказаться от Международного соглашения по *глобальному потеплению климата*, заключённого в японском городе Киото в декабре 1997 г., и от других аналогичных соглашений. В этой петиции, в частности, говорится: «Не существует никаких убедительных научных свидетельств того, что антропогенный выброс углекислого газа, метана или других парниковых газов причиняют или могут в обозримом будущем вызвать катастрофическое прогревание атмосферы Земли и разрушение её климата. Кроме того, имеются существенные научные свидетельства, показывающие, что увеличение в атмосфере концентрации диоксида углерода приводит к положительному влиянию на естественный прирост растений и животных в окружающей среде Земли». Петицию подписали более 15 тысяч американских учёных и инженеров [45].

Только в декабре 2012 года на Всемирной климатической конференции ООН (Доха, Катар) Россия вышла из Киотского соглашения, и правильно сделала. Нельзя не отметить, что Соединенные Штаты, где умеют считать деньги, с самого начала не принимали в нём участия [45].

Как замечает А. М. Городницкий, надо разделить два момента. Первое – сам *факт* существования *глобального потепления*. И второе – *влияет* ли на него человек. Это разные вещи. *Глобальное потепление*, так же, как и *глобальное похолодание*, является *реальностью*, подтверждающейся огромным числом *достоверных фактов* и *теоретических моделей*. Это *циклические процессы*, которые определяются многими факторами. *Главный момент* – *расстояние* от Земли до Солнца и *солнечная активность*. Далее идут *плотность атмосферы*, её *теплоёмкость*, *отражающая поверхность*. . . На протяжении существования нашей планеты *глобальное потепление* и *глобальное похолодание* имели *циклический характер*. Судя по этим *циклам*, сейчас мы переживаем *последнюю стадию глобального потепления*, которое должно через десятки лет смениться *глобальным похолоданием*. Такие *циклы* были в Европе – они запечатлены в летописях и картинах. В России в 1601 году Москва-река покрылась льдом в начале августа! [46].

Летом 2019 года десятки итальянских учёных, среди которых – физики, геологи, химики, климатологи, подписали адресованную властям Итальянской Республики петицию, *опровергающую теорию антропогенного глобального потепления*.

Свои соображения высказал один из авторов обращения, почётный профессор прикладной геологии Университета Габриэле д'Аннунцио Кьети и Пескара (г. Кьети и г. Пескара, Италия) (Università degli Studi "G. d'Annunzio" Chieti-Pescara, Chieti, Pescara, Italy), бывший ректор этого университета и президент Итальянского геологического общества (Società Geologica Italiana) Умберто Крешенти (Umberto Crescenzi).

Климат всегда менялся, ведь когда-то 75 % Земли было покрыто льдом. А, например, 50 миллионов лет назад температура была на 8–10 градусов

выше, чем сегодня. Но, несмотря на это, мир ещё существует! А нам говорят, что если температура поднимется на 2 градуса, то всё, конец. Но почему? В период Средневековья, с 900 по 1400 год, общий температурный фон был на 2–3 градуса теплее, чем нынешний. Все это научно обосновано. Что же по этому поводу говорит ИРСС? Что это было *локальное явление*, только в Центральной Европе! Но это же колоссальная ложь! Это было во всём мире: есть исследования, которые говорят об этом и реконструируют данные с помощью *геологических средств* и многого другого.

Или возьмём, например, «Римский тёплый период», это было около 2000 лет назад. Мы помним, что Ганнибал пересёк Альпы со слонами на перевалах, которые сегодня невозможно представить безо льда. Значит, было жарче! И что случилось? Наступил конец света? Ничего подобного!

В те же Средние века викинги колонизировали Гренландию: 3000 жителей покинуло страну, когда после «Средневекового тёплого периода» наступил «Малый ледниковый период» (с середины XIV до середины XIX веков).

Климат всегда колебался: тёплые фазы, холодные фазы. Это постоянные колебания. Мы должны изучить прошлое, чтобы попытаться понять будущее нашей планеты. Это *фундаментальный вопрос*.

Человек был бы слишком силен, если бы мог *влиять на климат*! Это невозможно, это всё равно что утверждать, будто бы человек может остановить землетрясения. Остановить землетрясения невозможно, так же, как *невозможно изменить климат*. Это *природные явления*, которые имеют свои законы, свои *причины*, к которым мы можем только *адаптироваться* и с которыми мы должны жить. Нам не нужно беспокоиться, но мы должны готовиться к тому, что температура в конечном итоге может возрасти. В равной степени, мы должны быть готовы защищаться от последствий землетрясений. Подход тот же.

Мы можем и должны быть спокойны, мир не перестанет существовать! [47].

«Климат не надо спасать» (“There is no climate emergency”) – так озаглавили свою декларацию 500 авторитетных учёных – специалистов в области физики атмосферы, метеорологии, биологии, химии и прочих естественных наук. Направили её в ООН – Генеральному секретарю Антониу Мануэл де Оливейра Гутерришу (António Manuel Oliveira Guterres, Secretary-General, United Nations), чтобы тот распорядился обсудить наболевшее – для начала в узком кругу. А на будущий год чтобы собрал представительную конференцию под эгидой ООН, в которой приняли бы участие как желающие «вызвать климату скорую помощь», так и противники экстренных мер.

«Климатической науке следует стать менее политизированной, а политике в области климата – более научной», – подчеркнули учёные в своем обращении, подготовить которое побудила усиливающаяся борьба с *парниковыми газами* – теми, которые производит человечество в *процессе* своей жизнедеятельности [48].

Авторы декларации считают: требования избавить *окружающую среду* от оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидауглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидауглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 и учинить какие-то дополнительные – «углеродные» – поборы для сопротивляющихся им ничем не обоснованы. Они ограничивают доступ к *энергетическим ресурсам*, сдерживают *промышленное и сельскохозяйственное производство*, без развития которых растущее население Земли вряд ли выживет.

Вот основные тезисы упомянутой декларации.

1. *Человеческая цивилизация* производит несравненно меньше *парниковых газов*, чем *природа* – океаны, вулканы, растительность. Наша доля составляет около 5%. Вулканы выбрасывают в *атмосферу* намного больше CO_2 , чем все электростанции мира. Один тщедушный исландский вулкан Эйяфьятлайокудль за 4 дня «начадил» столько, сколько все люди не смогли за 5 лет.

2. *Климат* на Земле менялся всегда. Бывали времена, когда он менялся гораздо сильнее, чем сейчас – становилось то очень тепло, то очень холодно. Предыдущее *потепление*, которое происходило во второй половине XVII – первой половине XVIII веков, было в два раза более быстрым и сильным, чем нынешнее. В 1850 году закончилось последнее *похолодание* – так называемый Малый ледниковый период (The Little Ice Age). Поэтому совсем не удивительно, что сейчас теплеет. Называть этот *процесс катастрофическим* вряд ли разумно.

3. Температура на Земле на самом деле повышается. Но не столь стремительно, как некоторые это *предсказывают*. Теплеет в два раза медленнее сделанных ранее *прогнозов*. Это говорит о том, что мы далеки от того, чтобы разбираться в *причинах изменения климата*.

4. *Климатическая политика* основана на *моделях*, которые трудно назвать правдоподобными даже отдалённо. Они *преувеличивают влияние парниковых газов* – особенно оксида углерода(IV) CO_2 , от которого много пользы.

5. Оксид углерода(IV) CO_2 *не загрязняет окружающую среду*, поэтому намерения избавить её от него не имеет ничего общего с борьбой за *чистоту природы*. Диоксид углерода *необходим природе* – служит «пищей» для растений. На его *круговороте* основана *жизнь* на нашей планете.

По мнению биологов, *идеальным* был бы *уровень* оксида углерода(IV), который в 4–5 раз выше нынешнего. Быстрее бы росли леса и урожаи. Было бы чем кормить те 8/10 миллиардов человек, которые станут жить на Земле к концу XXI века. Эта *задача* куда важнее, чем борьба с мифическим *потеплением* на пару градусов.

6. Нет никаких *статистических данных*, которые бы свидетельствовали, что в результате *глобального потепления* усиливаются ураганы, чаще случаются наводнения, засухи. Куда больше вреда от ветряков, которые убивают птиц и насекомых своими лопастями.

7. Поводов паниковать нет. Равно как и нет необходимости принимать дополнительные меры для *защиты климата от парниковых газов*. В этой связи звучащие всё громче предложения сократить их *выбросы* до нуля к 2050 году выглядят, мягко говоря, вредными. Если не сказать вредительскими [48].

Независимо от того, грядёт ли *глобальное потепление* либо *глобальное похолодание*, или же в обозримом будущем климат Земли не претерпит серьёзных изменений, *парниковый эффект* – явление, значимое для природы. Однако *вопрос* о том, насколько важна роль антропогенного фактора в поступлении оксида углерода(IV) CO_2 в *атмосферу*, является *дискуссионным*.

Имеются *данные* о том, что вклад деятельности человека в эмиссию CO_2 составляет величину всего лишь порядка 5 % [48] или даже 1 % [49]. Согласно [49], главные поставщиками оксида углерода(IV) (миллиарды тонн в год) служат: океаны – 330, лесные пожары – до 300, перегнивание органики – 220, деятельность человека – 8.

Впрочем, приведённые *оценки* занижают роль человеческой деятельности, поскольку часть лесных пожаров инициируется именно людьми.

Авиация в ответе за 2–3 % *выбросов парниковых газов* в мире [50].

Вклад других видов транспорта в *парниковый эффект* ещё меньше. Источник [51] показывает, сколько граммов CO_2 попадает в *атмосферу* после путешествия одного человека на разных видах транспорта (в пересчёте на 1 км): самолёт (88 пассажиров) – 285, автомобиль – 104, мотоцикл – 72, автобус (13 пассажиров) – 68, поезд (156 пассажиров) – 14.

В декабре 2009 г. утверждена Климатическая доктрина Российской Федерации [52].

Настоящая Доктрина представляет собой *систему взглядов на цель, принципы, содержание и пути реализации единой государственной политики Российской Федерации* внутри страны и на международной арене по вопросам, связанным с изменением климата и его последствиями.

Учитывая *стратегические ориентиры Российской Федерации*, настоящая Доктрина является *основой формирования и реализации политики в области климата* [52].

2.2. Гипотеза о метангидратном ружье

Названная *гипотеза* рассмотрена нами в связи с изложенным в разделе 2.1 *парниковым эффектом*.

Гипотеза о метангидратном ружье (англ. *clathrate gun hypothesis*) – это обобщённое наименование для серии *гипотез* о том, что растущий *уровень* температуры океана (и/или падение уровня океана) может запустить *внезапное высвобождение* метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 из *отложений гидратов* (клатратных соединений) метана под морским дном, что, ввиду того, что метан сам по себе является сильным *парниковым газом*, в свою очередь приведёт к дальнейшему росту температуры и дальнейшей *дестабилизации гидратов метана* – в результате запуская *самоусиливающийся процесс*, в той же мере *неостановимый*, как уже начавшийся выстрел из ружья.

Клатраты (от лат. *clathratus* – обрешеченный, закрытый решёткой) – *соединения включения*. Клатраты образуются путём включения молекул *вещества* – «гостя», в полости *кристаллической структуры*, составленной из молекул другого типа – «хозяев» (*решётчатые клатраты*), либо в полость одной большой молекулы-«хозяина» (*молекулярные клатраты*).

В своей *исходной форме гипотеза* предполагает, что *метангидратное ружье* может привести к *самоусиливающемуся внезапному глобальному потеплению* в течение времени, меньшего, чем время человеческой жизни, и могло быть ответственным за *периоды потепления* в течение и в конце последнего ледникового периода. Это предположение впоследствии не подтвердилось. Однако ряд более поздних исследований показывает, что *самоусиливающееся разложение метангидратов* могло приводить к резким изменениям океана и *атмосферы* Земли несколько раз в прошлом в течение промежутков времени в десятки тысяч лет; наиболее заметно среди этих событий – Массовое пермское вымирание, когда 251 миллион лет назад вымерло 96 % всех морских видов.

Метановые гидраты представляют собой *водяной лёд*, который содержит большое количество метана CH_4 внутри своей *кристаллической структуры*. Огромное количество *гидратов метана* было найдено в *отложениях* под океанским дном по всей Земле. *Внезапное высвобождение* большого количества *природного газа* из *газовых гидратов* может быть причиной прошлых, будущих и нынешних *климатических изменений*. Главный *результат высвобождения* метана – это рост температуры. Считается, что это было основным *фактором потепления* на 6°C во время Пермского вымирания, поскольку метан является гораздо более сильным *парниковым газом*, чем оксид углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимурavinная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 (несмотря на то, что время жизни метана в *атмосфере* только 12 лет, он имеет *потенциал глобального потепления* 62 в течение 12 лет и 23 в течение

100 лет). Теория также предполагает, что *высвобождение* метана приведёт к снижению доступного количества кислорода O_2 в *атмосфере*.

Потенциал глобального потепления (сокращённо ПГП, англ. *Global Warming Potential, GWP*) – коэффициент, определяющий *степень воздействия* различных *парниковых газов* на *глобальное потепление*. *Эффект* от выброса оценивается за определённый промежуток времени. В качестве эталонного газа взят оксид углерода(IV) CO_2 , чей ПГП принят равным единице.

Два события, вероятно связанные с *высвобождением* метана – это Масовое пермское вымирание и Позднепалеоценовый термальный максимум. Такое *высвобождение* могло также сыграть свою *роль* во внезапном разогреве целиком замёрзшей Земли («Земля-снежок») 630 миллионов лет назад. Однако *потепление* в конце последнего ледникового периода считается не связанным с *высвобождением* метана.

В 2002 г. в документальном фильме British Broadcasting Corporation (BBC) «День, когда Земля чуть не погибла» (“The Day the Earth Nearly Died”) были просуммированы последние *открытия* и *гипотезы* относительно Пермского вымирания. Профессор Пол Вигнал (Paul B. Wignall) (Школа Земли и окружающей среды, факультет окружающей среды, Университет Лидса, Соединённое Королевство; School of Earth and Environment, Faculty of Environment, University of Leeds, United Kingdom) исследовал Пермские *отложения* в Гренландии, где присутствуют скальные *слои*, лишённые морской жизни, толщиной в десятки метров. Благодаря такой широкой шкале он смог вычислить время событий более точно и установить, что всё событие вымирания длилось примерно 80000 лет и отразилось в трёх различных *слоях* с разными остатками растений и животных. Данное вымирание, судя по всему, убило морскую и наземную жизнь в разное время. Два периода вымирания наземной жизни разделены одним коротким периодом полного вымирания морской жизни. Однако этот *процесс* выглядит слишком длинным, чтобы его можно было списать на падение астероида. Наилучшим ключом к разгадке стал *баланс* изотопов углерода в скалах, который показал увеличение содержания углерода-12 с течением времени. *Стандартное объяснение* такого скачка – гниение растений – выглядело недостаточным.

Профессор науки о Земле Джеральд Р. Дикенс (Gerald R. Dickens) (Колледж Марианн и Спероса П. Мартелов, Университет Райса, г. Хьюстон, Техас, США; Marian and Speros P. Martel College, Rice University, Houston, Texas, USA) предположил, что большое количество углерода-12 могло *высвободиться* благодаря *разложению замёрзших гидратов метана* из морского дна. *Эксперименты*, проведённые для *оценки* необходимого роста температуры в глубинах океанов показали, что достаточно будет роста на $5^\circ C$, чтобы *запустить процесс разложения*.

Профессор Грегори Рыскин (Gregory Ryskin) (Школа техники Мак-Кормик, Северо-Западный университет, г. Эванстон, Иллинойс, США;

McCormick School of Engineering, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA), исследуя границу Перми и Триаса, исследовал возможность того, что массовые вымирания связаны с *исключительно быстрым взрывным выделением растворённого метана* (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 (и других *растворённых газов*, таких как оксид углерода(IV) CO_2 и сероводород (сернистый водород, сульфид водорода, дигидросульфид, дигидрид серы, NG) H_2S), которые скапливаются в океанических водах, склонных к стагнации и *аноксии* (то есть в застойных бассейнах).

Благодаря тому, что нынешние уровни CO_2 растут в сторону 400 млн^{-1} (миллионных долей, частей на миллион; parts per million, ppm), *дестабилизация гидратов метана* может стать *неконтролируемым механизмом с положительной обратной связью*, который приведёт к *опасному* увеличению температуры. К счастью, большая часть *гидратов* залегают чересчур глубоко, чтобы быстро среагировать на изменение температуры, и исследование, проведённое профессором Дэвидом Эдвардом Арчером (David Edward Archer) (Факультет геофизических наук, Университет Чикаго, г. Чикаго, Иллинойс, США; Geophysical Sciences Department, University of Chicago, Illinois, USA) в 2007 г., предполагает, что *высвобождение метана* внесёт лишь *небольшой вклад* в общий *парниковый эффект*. *Депозиты гидратов метана дестабилизируются* начиная с самой глубокой части их *зоны стабильности*, которая обычно находится в сотнях метрах под дном моря.

Значительное и постоянное увеличение температуры океана в конце концов приведёт к нагреву *отложений* под морским дном и, как *следствие*, к *распаду самых глубоких слоёв гидратов метана*, но на это потребуются несколько тысячелетий или даже больше. Одним исключением могут быть *гидраты метана*, связанные с Северным Ледовитым океаном, где *газовые гидраты* могут существовать в более мелких водах, будучи *стабилизированными* более низкой температурой, а не более высоким давлением. *Метангидраты* могут быть на *границе стабильности* на меньшей глубине под океанским дном, будучи *стабилизированы* «крышкой» из вечной мерзлоты, предотвращающей *высвобождение* метана CH_4 .

Недавние исследования, проведённые в Сибирской Арктике, показали, что уже *высвободились* миллионы тонн метана CH_4 – по-видимому, за счёт перфорации вечной мерзлоты на морском дне. В результате чего концентрация в некоторых регионах выросла более чем в 100 раз по сравнению с нормальной. Избыток метана CH_4 был обнаружен в отдельных точках в месте впадения реки Лены в Море Лаптевых и на границе между Морем Лаптевых и Восточно-Сибирским морем. Один из *вкладов* в плавление льда может быть результатом геологического нагрева, но большая часть таяния, по-видимому, связана со значительно увеличившимся объёмом талых вод, сбрасываемых сибирскими реками, текущими на север. Современный *уровень выбросов* метана ранее *оценивался* как 0.5 мегатонны в год. Профессор

кафедры геологии и поиска месторождений полезных ископаемых Томского политехнического университета, ведущий научный сотрудник Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей (г. Томск), доктор геолого-минералогических наук, профессор Наталья Евгеньевна Шахова и др. (2008 г.) *оценивают*, что не менее 1400 гигатонн углерода в настоящий момент заперто в виде метана и гидратов метана под арктической подводной вечной мерзлотой, и 5–10 % от этого количества тает через открытые проталины в этой вечной мерзлоте. Учёные приходят к *выводу*, что «резкое высвобождение вплоть до 50 гигатонн гидратов весьма вероятно в любой момент». Это увеличит содержание метана в атмосфере в 12 раз, что по парниковому эффекту будет эквивалентно удвоению текущего уровня оксида углерода(IV) CO_2 .

В 2008 г. США определили потенциальную дестабилизацию гидратов метана в Арктике как один из четырёх наиболее серьёзных сценариев климатических изменений, которые должны исследоваться приоритетным образом.

Согласно Грегори Рыскину, *внезапное высвобождение* метана CH_4 (подобное взрыву высокогорного (кратерного) озера Ньос (Ниос) в Камеруне) из толщи океанских вод может привести как к глобальному потеплению, так и к глобальному похолоданию. Взрыв и горение метана приведут к образованию большого количества смога и пыли, которые приведут к глобальному похолоданию. Метан и углекислота приведут, наоборот, к глобальному потеплению. Профессор Г. Рыскин пишет, что трудно *предсказать*, какое из явлений пересилит. При этом Г. Рёскин отмечает, что вопрос о том, какое количество метана *растворено* в морских водах на большой глубине океана, нуждается в дальнейшем изучении. Примером застойного бассейна, в котором накапливаются газы (сероводород (сернистый водород, сульфид водорода, дигидросульфид, дигидрид серы, NG) H_2S) и наблюдается аноксия, является Чёрное море.

Последствия взрыва океана за счёт метана CH_4 будут катастрофическими для наземной жизни. Образно говоря, *взрывающийся* регион «вскипает», выбрасывая огромное количество метана и других газов (оксида углерода(IV), сероводорода) в атмосферу, и заливая большие поверхности суши. Хотя чистый метан легче воздуха, метан, нагруженный каплями воды – тяжелее воздуха, и в силу этого распространяется по поверхности Земли, смешиваясь с воздухом и (теряя воду) в форме дождя. Смесь метана и воздуха *взрывоопасна* при объёмной доле метана от 5 до 15 %. Если такая смесь образуется около поверхности Земли и воспламенится молнией, то взрывы и пожары уничтожат большую часть наземной жизни, также приводя к выделению большого количества углекислоты. Огненные штормы направят смог и пыль в верхние слои атмосферы, где они сохранятся в течение нескольких лет. Как следствие, затемнение атмосферы и глобальное

похолодание могут быть дополнительным *негативным эффектом*. И наоборот, углекислота и оставшийся метан создают дополнительный *парниковый эффект*, который может привести к *глобальному потеплению*. Результат конкуренции между охлаждением и нагреванием *предсказать* трудно [53].

Российские океанологи зафиксировали в Восточно-Сибирском море беспрецедентные выбросы метана CH_4 .

«Вода буквально кипела от пузырьков метана. Концентрация газа на высоте 20 метров над поверхностью была в десятки раз выше, чем среднепланетарный показатель», – рассказал журналистам российский океанолог, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Владивосток), профессор Томского политехнического университета, профессор Университета Аляски (г. Фэрбанк, Аляска, США) (University of Alaska, Fairbanks, Alaska, USA), научный руководитель международной научно-образовательной лаборатории исследования углерода арктических морей Томского политехнического университета, доктор географических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук Игорь Петрович Семилетов, участвовавший в международной экспедиции на научном судне «Академик Мстислав Келдыш» в октябре 2019 года.

Открытие И. Г. Семилетовым с коллегами (2010 г.) *массированных выбросов метана* из морей восточной Арктики (МВА) в *атмосферу* привело к *полному пересмотру концепции изучения роли подводной мерзлоты*, которая ранее считалась *стабильной и непроницаемой для газов*. Оказалось, что из шельфа МВА в *атмосферу* поступает количество метана, многократно превышающее *эмиссию* метана из всего Мирового океана.

Из-за таяния вечной мерзлоты метан CH_4 *высвобождается* и стремится на *поверхность*. Метан *взрывоопасен* – это *угроза* при нефтегазовых разработках. Но *проблема* куда более *глобальная*: из-за вероятного глобального потепления метан *высвобождается* и нагревает планету ещё больше, а из-за этого *меняется климат*, возникают *природные катаклизмы* – такая *цепная реакция* уже запущена. Учёные называют такой *сценарий метановой катастрофы*.

«Если всего 2 % метана, содержащегося под шельфовой вечной мерзлотой, попадёт в атмосферу, то это вызовет труднопредсказуемые последствия», – объясняет И. Г. Семилетов.

Повернуть таяние вечной мерзлоты вспять и остановить *метановые выбросы* невозможно.

«Этот процесс нельзя остановить, какие усилия не прилагай»– говорит советский и российский учёный-астрофизик, научный руководитель Специальной астрофизической обсерватории Российской академии наук (посёлок Нижний Архыз и станция Зеленчукская Зеленчукского района Карачаево-Черкесской Республики России), лауреат Государственной премии СССР

в области науки и техники «за создание цифровых телевизионных средств для исследования предельно слабых астрономических объектов на БТА АН СССР» (1991 г.), доктор физико-математических наук, профессор, академик и вице-президент Российской академии наук Юрий Юрьевич Балега.

БТА – большой телескоп азимутальный, оптический телескоп с диаметром главного монолитного зеркала 6 м, крупнейший в Евразии; установлен в Специальной астрофизической обсерватории Российской академии наук.

Единственный вариант – тщательный мониторинг и прогнозирование угроз. Для этого российские учёные готовы в кратчайший срок создать специальный спутник. Есть и основа для этого – наработки российско-европейской марсианской миссии «ЭкзоМарс» и российского космического эксперимента «Дриада».

«Мы можем создать такой зонд за очень короткое время, почти ничего не меняя в инструментах «ЭкзоМарса», если найдутся деньги и подходящая космическая платформа», – уточнил главный специалист лаборатории экспериментальной спектроскопии Отдела физики планет и малых тел Солнечной системы Института космических исследований Российской академии наук (г. Москва) Александр Юрьевич Трохимовский [54].

На основе более 12 тысяч измерений концентрации растворённого метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилидрид) CH_4 , полученных в поверхностных водах окраинных морей Евразии (Баренцево, Карское, Лаптевых, Чукотское, Берингово, Охотское, Японское) в рамках двух морских экспедиций (сентябрь – октябрь 2011 и 2012 гг.), показано, что именно акватории арктических морей являются преобладающими источниками CH_4 в атмосфере [55].

Впервые за период 1990–2016 гг. на основе экспедиционных данных выявлена высокая изменчивость потоков метана CH_4 на границе вода – атмосфера от поглощения до эмиссии более чем $5.00 \text{ кг}/(\text{км}^2 \cdot \text{сут})$ как по площади всего моря, так и во времени. В Охотском море повышенная эмиссия метана в атмосферу связана с зонами распространения сквозных и комбинированных аномальных газогеохимических полей газов, мигрирующих из литосферных источников. Межгодовое выделение метана в атмосферу носит пульсационный сейсмозависимый характер [56].

2.3. Химические реакции в термосфере (ионосфере)

Рассмотрим основные химические реакции, в которых участвуют образующиеся под действием солнечного и космического излучения положительно заряженные ионы. В условиях фотохимического равновесия на высоте 90–200 км основными первичными ионами являются ионы O^+ , O_2^+ , N_2^+ .

Указанные ионы преобразуются в термосфере (ионосфера) по реакциям:

1. $O^+ + N_2 \longrightarrow NO^+ + N + 1.12 \text{ эВ,}$
2. $O^+ + O_2 \longrightarrow O_2^+ + O + 1.54 \text{ эВ,}$
3. $N_2^+ + O \longrightarrow N_2 + O^+ + 1.96 \text{ эВ,}$
4. $N_2^+ + O \longrightarrow N_2O^+,$
5. $N_2^+ + O_2 \longrightarrow N_2 + O_2^+ + 3.50 \text{ эВ,}$
6. $O_2^+ + NO \longrightarrow NO_3^+,$
7. $O_2^+ + N_2 \longrightarrow NO^+ + NO,$
8. $O_2^+ + N \longrightarrow O + NO^+.$

Выше 120–140 км основными являются реакции 1–4, а ниже – реакции 5–8.

Представленные в настоящем разделе реакции имеют большое не только практическое, но и теоретическое значение, поскольку по крайней мере некоторые из них являются элементарными.

Несмотря на важность установления механизмов многостадийных процессов с участием сложноорганизованных систем, актуальным остаётся изучение не слишком сложных быстрых газофазных реакций, поскольку они близки к элементарным (профессор кафедры физической химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, заведующий лабораторией химической кибернетики этой кафедры, заведующий лабораторией компьютерного моделирования биомолекул и наноматериалов Института биохимической физики имени Н. М. Эмануэля Российской академии наук (г. Москва), доктор химических наук, профессор Александр Владимирович Немухин).

Понимание природы элементарного акта химической реакции – один из краеугольных камней современной химии.

Реакции, протекающие в одну стадию, называют простыми (элементарными) реакциями, а реакции, включающие несколько стадий – сложными.

Элементарная реакция (простая реакция, элементарная стадия, элементарный акт) – химическая реакция, в которой одно или большее число химических веществ взаимодействуют непосредственно с образованием продуктов в одну реакционную стадию с единственным переходным состоянием. В оригинале: “An elementary reaction is a chemical reaction in which one or more of the chemical species react directly to form products in a single reaction step and with a single transition state”.

Сложная реакция – химическая реакция с одним или большим числом реакционных интермедиатов, включающая по крайней мере две последовательные элементарные реакции.

В оригинале: “A stepwise reaction is a chemical reaction with one or more reaction intermediates and involving at least two consecutive elementary reactions”.

Русскоязычный термин «стадия» в английском языке представлен двумя близкими по смыслу словами «step» и «stage».

Термином «step» обозначается «элементарная реакция, составляющая одну из стадий (stages) сложной реакции, в которой реакционный интермедиат (или, для первой элементарной реакции, реагенты) превращается в следующий интермедиат (или, в случае последней элементарной реакции, в продукты) в последовательности интермедиатов между реагентами и продуктами».

В оригинале: A reaction step of a chemical reaction is defined as: “An elementary reaction, constituting one of the stages of a stepwise reaction in which a reaction intermediate (or, for the first step, the reactants) is converted into the next reaction intermediate (or, for the last step, the products) in the sequence of intermediates between reactants and products” [57].

По-видимому, термин «step» обозначает реакционный путь между двумя любыми минимумами (реагентами, интермедиатами, продуктами), разделёнными одним и только одним переходным состоянием, а stage может включать несколько интермедиатов и, естественно, несколько переходных состояний. Stage может состоять из нескольких steps, и эти понятия совпадают только в случае элементарной реакции.

В то же время некоторая неопределённость формулировки позволяет также трактовать понятия «step» и «stage» как идентичные.

2.4. Некоторые аспекты химии стратосферы. Образование и разложение озона. Нулевой, водородный, азотный, хлорный, бромный циклы озона. Способы разрушения фреонов в стратосфере

Наиболее важные физические и химические процессы, происходящие в стратосфере, связаны с наличием в этой зоне атмосферы области с повышенным содержанием озона (трикислород, трёхатомный кислород) O_3 , часто называемой озоновым слоем (озоновый экран).

Озон O_3 участвует в общей атмосферной циркуляции: нагретый в приэкваториальной зоне воздух поднимается вверх, затем перемещается вдоль меридианов к южному и северному полюсам, там охлаждается, опускается вниз и возвращается к экватору. На эту глобальную картину накладываются сезонные и погодные воздействия. В результате насыщенность атмосферы озоном над каждым конкретным местом постоянно меняется. В отдельные дни толщина озонового слоя может оказаться в два раза больше или в два раза меньше, чем среднее её значение для данной местности. Максимальной толщины озоновый слой достигает обычно весной в приполярной области, а минимальной – вблизи экватора осенью (это отмечает советский

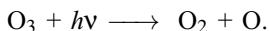
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

и украинский метеоролог, доцент кафедры метеорологии и климатологии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, кандидат географических наук, доцент Геннадий Сергеевич Воронов).

Необходимо более подробно рассмотреть *фотохимические превращения озона*.

Озон O_3 – *сильнейший окислитель*, действующий практически на любые *вещества и материалы* – от автомобильных покрышек до тканей лёгких человека. Автомобильная резина, например, под действием озона превращается в труху. Дышать озоном невозможно, и его присутствие в воздухе *тропосферы* даже в сравнительно небольшом количестве представляет *опасность для всего живого*.

Важной особенностью озона O_3 является его способность поглощать излучение и диссоциировать при этом на молекулярный и атомарный кислород:



Озон O_3 *разлагается, поглощая излучение с длиной волны меньше 1130 нм (инфракрасное (ИК) излучение), но максимум поглощения наблюдается при длине волны < 320 нм (ультрафиолетовое (УФ) излучение)*. Озон поглощает УФ излучение в тысячи раз лучше, чем кислород O_2 , и количества озона в *стратосфере*, где концентрация его достигает максимальных значений, в десятки и сотни раз превышающих среднее его содержание в *тропосфере*, достаточно для *практически полного поглощения жёсткого УФ излучения Солнца*. Поэтому озон *стратосферы* выполняет *защитную функцию*, и уменьшение его количества в этой области атмосферы может представлять *опасность для биоты* и прежде всего для человека.

Биота (от греч. *bios* – жизнь) – совокупность видов *микроорганизмов, растений, грибов и животных, объединённых общей областью распространения*; исторически сложившаяся совокупность *живых организмов*, обитающая на какой-либо крупной территории. В отличие от *биоценоза*, может характеризоваться отсутствием *экологических связей* между видами.

Биоценоз (от греч. *bios* – жизнь и *koinos* – общий) – исторически сложившаяся совокупность растений, животных, *микроорганизмов*, населяющих участок суши или водоёма (*биотоп*) и характеризующихся определёнными отношениями как между собой, так и с *абиотическими факторами окружающей среды*.

Абиотический (англ. *abiotic*) – не относящийся к *живым организмам процесс, явление, фактор, объект* и т. д.; *абиотические факторы* – компоненты и явления неживой, неорганической природы, прямо или косвенно воздействующие на *живые организмы*.

Биотоп (от греч. *bios* – жизнь и *topos* – место) – относительно однородный по *абиотическим факторам среды* участок суши или водоёма, заселён-

ный живыми организмами (занятый одним биоценозом). Биотоп совместно с биоценозом составляют единый биогеоценоз.

Биогеоценоз (от греч. *bios* – жизнь, *geo* – земля, *koinos* – общий) – эволюционно сложившаяся, пространственно ограниченная, длительно самоподдерживающаяся, однородная экологическая система, в которой функционально взаимосвязаны живые организмы и окружающая их абиотическая среда. Биогеоценоз характеризуется относительно самостоятельным обменом веществ и особым типом использования потока солнечной энергии. Биогеоценозами являются: луга, леса, поля, водоёмы.

Биогеоценоз – структурная и функциональная элементарная единица биосферы. Представляет собой устойчивую саморегулирующуюся экологическую систему, в которой органические компоненты (микроорганизмы, растения, грибы, животные) неразрывно связаны с неорганическими (вода, почва).

Биогеоценоз – биоценоз, который рассматривается во взаимодействии с абиотическими факторами, влияющими на него и в свою очередь изменяющимися под его воздействием.

Экологическая система, или экосистема (от греч. *oikos* – жилище, местопробывание) – природный комплекс (биокожная система), образованный живыми организмами (биоценоз) и средой их обитания (косной, например атмосфера, или биокожной – почва, водоём и т. п.), связанными между собой обменом веществ и энергии. Одно из основных понятий экологии, приложимое к объектам разной степени сложности и размеров. Примеры экосистем: пруд с обитающими в нём растениями, рыбами, беспозвоночными животными, микроорганизмами, донными отложениями, с характерными для него изменениями температуры, количества растворённого в воде кислорода O_2 , состава воды и т. п., с определённой биологической продуктивностью; лес с лесной подстилкой, почвой, микроорганизмами, с населяющими его птицами, травоядными и хищными млекопитающими, с характерным для него распределением температуры и влажности воздуха, света, почвенных вод и других факторов среды, с присущим ему обменом веществ и энергии.

Гниющий пень в лесу, с живущими на нём и в нём организмами и условиями обитания, тоже можно рассматривать как экосистему.

Озоновый слой прямо влияет на здоровье людей. Это связано с поглощением ультрафиолетового излучения Солнца с длиной волны 0.20–0.32 мкм. Такие лучи принято называть биологически активными. Их мощное воздействие на всё живое объясняется тем, что энергии даже одного фотона из этих лучей достаточно, чтобы разрушить химическую связь в большей части органических молекул. Для мелких живых существ вроде бактерий такое воздействие в большинстве случаев губительно. Поэтому свет ультрафиолетовых ламп используют для стерилизации палат в больницах. В случае ослабления озонового щита стерилизации подвергнется вся природа.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

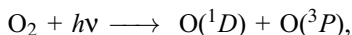
Жизнедеятельности бактерий отведена фундаментальная роль в круговороте веществ в природе, поэтому гибель и перерождение бактериального мира из-за мутаций может привести к катастрофическим последствиям. У человека ультрафиолетовое излучение вызывает солнечные ожоги и повреждает клетки, что ведёт к раковым заболеваниям. Словом, не только уничтожение, но даже небольшое ослабление озонового щита над нашей планетой грозит весьма нежелательными последствиями. А такое ослабление уже началось (Г. С. Воронов).

Зона с максимальными значениями концентрации озона O_3 (см. также раздел 2.1) находится на высоте от 15 до 30 км (в тропических широтах 25–30 км, в умеренных 20–25 км, в полярных 15–20 км) (по другим данным озоновый слой располагается на высоте от 30 до 45 км). На большей высоте концентрация озона резко снижается. Поэтому озон мезосферы, хотя и поглощает УФ излучение, однако вносит лишь небольшой вклад в защиту биосферы от солнечного излучения в этой области спектра.

Озон мезосферы играет важную роль в поддержании теплового баланса планеты и формировании нижнего слоя термосферы (ионосфера).

Рассмотрим процессы, приводящие к образованию и разложению озона O_3 в стратосфере.

При взаимодействии с излучением с длиной волны менее 240 нм молекула кислорода O_2 диссоциирует с образованием двух атомов кислорода. В зависимости от величины энергии поглощённого кванта один или оба образующихся атома кислорода могут находиться в возбуждённом синглетном состоянии $O(^1D)$:



где $O(^1D)$ – атом в возбуждённом синглетном состоянии, $O(^3P)$ – атом в основном триплетном состоянии.

Лишь атом, находящийся в основном состоянии $O(^3P)$, способен вступить в реакцию синтеза озона. Этот процесс может быть представлен следующим уравнением реакции:

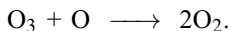


где M – так называемое «третье тело», присутствие которого необходимо для отвода части энергии, выделяющейся в процессе. В результате реакции третье тело, в качестве которого в атмосфере выступают молекулы азота N_2 или кислорода O_2 , которых значительно больше, чем других газов, переходит в возбуждённое состояние (M^*).

Участие возбуждённых атомов $O(^1D)$ в последней реакции не приводит к синтезу озона, поскольку в этом случае даже перераспределением

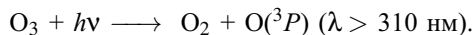
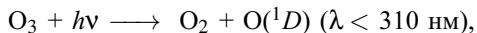
энергии при участии третьего тела не удаётся стабилизировать молекулу озона O_3 .

Молекула озона O_3 может взаимодействовать с атомом кислорода с образованием двух молекул кислорода O_2 :



Эта реакция, часто называемая реакцией с участием «нечётного кислорода», приводит к стоку (то есть выводу) озона из стратосферы. Однако скорость этой реакции значительно ниже скорости реакции образования озона, поэтому вклад реакции с участием «нечётного кислорода» в процессы вывода озона из стратосферы незначителен.

Основное количество озона в стратосфере разлагается в результате поглощения излучения с диссоциацией на O_2 и O . В зависимости от длины волны λ поглощённого кванта образующийся атом кислорода может находиться в возбуждённом синглетном $O(^1D)$ или в основном триплетном состоянии $O(^3P)$:



Атом кислорода в основном состоянии $O(^3P)$ может вновь принять участие в синтезе озона. Приведённые выше реакции образования и разложения озона часто называют нулевым циклом озона, или циклом Сиднея Чепмена.

Профессор Сидней Чепмен (Sydney Chapman) (Геофизический институт, Университет Аляски (г. Фэрбанкс, Аляска, США) и Высокотгорная обсерватория Национального центра атмосферных исследований, Университет Колорадо, г. Боулдер, Колорадо, США; Geophysical Institute, University of Alaska, Fairbanks, Alaska, USA and High Altitude Observatory of the National Center for Atmospheric Research, University of Colorado, Boulder, Colorado, USA) – британский математик и геофизик. Его труды по кинетической теории газов, солнечно-земной физике, озоновому слою Земли способствовали широкому развитию исследований на протяжении многих десятилетий.

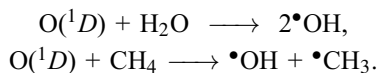
Значительный вклад в процесс разложения озона вносят ценные реакции, протекающие с участием гидроксильного радикала $\bullet OH$ (водородный цикл), оксидов азота (азотный цикл), соединений хлора и брома (хлорный и бромный циклы). Рассмотрим более подробно каждый из этих циклов.

Водородный цикл. При поглощении кванта света с длиной волны менее 240 нм молекулы воды могут распасться с образованием гидроксильного радикала $\bullet OH$ и атомарного водорода $H\bullet$:



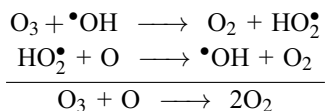
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Гидроксильный радикал $\bullet\text{OH}$ образуется также при *взаимодействии* молекулы воды H_2O или метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 с *возбуждённым атомом кислорода* $\text{O}(^1D)$:



Образовавшийся в этих условиях гидроксильный радикал $\bullet\text{OH}$ может вступить в *реакцию* с озоном. *Продуктами* этого *взаимодействия* являются гидропероксидный радикал HO_2^\bullet и молекула кислорода O_2 . Гидропероксидный радикал HO_2^\bullet при *взаимодействии* с атомарным кислородом в *основном состоянии* $\text{O}(^3P)$ образует молекулу кислорода O_2 и гидроксильный радикал $\bullet\text{OH}$.

Водородный цикл, *брутто-уравнение* которого идентично *реакции*, входящей в *нулевой цикл*, замыкается, но при этом *полностью нарушается нулевой цикл озона*:



Метан CH_4 образуется прежде всего в результате деятельности *бактерий-метаногенов*, в ходе *реакций*, необходимых им для *получения энергии*. *Метаногены* (см. также главу 1), *представители древней группы археобактерий*, почти всегда участвуют в *разложении органического вещества*, если оно происходит в *анаэробных условиях* (то есть в *отсутствие кислорода* O_2) (см. раздел 3.2). Поэтому основные места образования метана – это болота, мусорные свалки, рисовые поля, кишечники жвачных животных и термитов.

Кроме того, метан выделяется на дне океана через трещины земной коры, а также в немалом количестве при горных разработках и при *сжигании лесов*.

Таяние вечной мерзлоты ведёт к *выбросу* в *атмосферу* миллионов тонн метана (см. разделы 2.1 и 2.2).

Обнаружен новый, совершенно неожиданный *источник* метана – *высшие растения*, но *механизмы образования* и *значение* данного *процесса* для *самых растений* пока не выяснены [58–61].

Метан поступает также в *атмосферу* из протекающих газопроводов и нефтепроводов, хранилищ углеводородного *топлива* и т. п.

Археобактерии (*Archaeobacteria*), или *археи* (*Archaea*) (от греч. *archaios* – древний) – *группа микроорганизмов с прокариотной организацией клеток*, резко отличающихся по ряду *физиолого-биохимических свойств* от *истинных бактерий* (*эубактерий*); *одноклеточные прокариоты*, на *молекулярном*

уровне заметно отличающиеся от эукариот. Отличия наблюдаются в компонентах синтеза белка, структуре клеточной стенки, биохимии (только среди архей есть метаногены) и устойчивости к факторам внешней среды (большая часть – экстремофилы).

Экстремофилы – совокупное название для живых существ (в том числе бактерий и микроорганизмов), способных жить и размножаться в экстремальных условиях окружающей среды (высокая или низкая температура, малое количество воздуха, чрезмерное давление и т. п.).

Прокариоты (*Prokariota*), или доядерные – одноклеточные живые организмы, не обладающие (в отличие от эукариот и мезокариот) оформленным клеточным ядром; организмы, не обладающие типичным клеточным ядром и хромосомным аппаратом.

К прокариотам относятся бактерии, сине-зелёные водоросли (цианобактерии, *Cyanophyta*; см. раздел 3.1) риккетсии, микоплазмы и др.

Бактерии (от греч. *bakterion* – палочка) – большая группа (*тин*) микроскопических, преимущественно одноклеточных организмов, обладающих клеточной стенкой, содержащих много дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), имеющих примитивное ядро, лишённое видимых хромосом и оболочек, не содержащих, как правило, хлорофилла и пластид.

Эубактерии (*Eubacteria*), или истинные бактерии – большая группа бактерий с жёсткими клеточными стенками, обычно имеющих жгутики для передвижения. Эта группа включает в себя так называемые настоящие бактерии, за исключением тех, которые имеют гибкие клеточные стенки (например, спирохеты и микоплазмы).

К эубактериям относятся все многоклеточные бактерии, а также те, которые используют для питания солнечный свет (фотосинтез) и получают углерод из воздуха. Они отличаются от археобактерий по типу строения стенок клетки, рибосом и РНК.

Эукариоты (*Eukariota*) (от греч. *eu* – хорошо, полностью и *karyon* – ядро), или ядерные – одно- или многоклеточные организмы, у которых тело клеток, в отличие от клеток прокариот, дифференцировано на цитоплазму и отграниченное мембраной ядро. Генетический материал заключён в хромосомах.

Эукариоты – организмы, клетки которых содержат оформленные ядра. Эукариоты, в отличие от прокариот, обладают ограниченными мембранной клеточными органоидами – хлоропластами, пластидами, митохондриями и др.

К эукариотам относятся все высшие животные и растения, а также одноклеточные и многоклеточные водоросли (кроме сине-зелёных), грибы и простейшие.

Мезокариоты (лат. *Mesokaryota*) – организмы с промежуточным между прокариотами и эукариотами типом организации генетического аппарата. Мезокариоты уже обладают чётко дифференцированным ядром, однако

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

в его строении сохранились некоторые черты примитивности, присущие нуклеоиду. Подобная двойственность проявляется и в других чертах организации клетки.

К *мезокариотам* относятся динофитовые водоросли – динофлагеллаты.

Среднее содержание метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 в современной *атмосфере оценивается* как 1.8 млн^{-1} . И хотя это в ~ 200 раз меньше, чем содержание в ней оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидрокси-карбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 , в расчёте на одну молекулу газа *парниковый эффект* от метана, то есть его вклад в *рассеяние и удержание тепла, излучаемого* нагретой солнцем Землёй, существенно выше, чем от CO_2 . Кроме того, метан *поглощает излучение Земли* в тех «окошках» спектра, которые оказываются *прозрачными* для других *парниковых газов*. Метан CH_4 – третий по значимости (после паров воды и оксида углерода(IV) CO_2) *парниковый газ*, но при этом *более мощный по действию*. Без *парниковых газов* – паров воды, CO_2 , метана и некоторых других *примесей* – средняя температура на *поверхности Земли* была бы всего -23°C , а сейчас она около $+15^\circ\text{C}$ (Н. М. Бажин, А. М. Гиляров, А. В. Марков, О. О. Максименко, Н. Л. Резник).

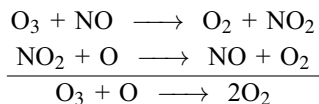
Имеются сведения, что *параллельно* происходит *эмиссия* метана CH_4 и фосфина (монофосфин, фосфан, фосфористый водород, фосфид водорода, гидрид фосфора, гидридофосфор, тригидрид фосфора, тригидридофосфор, PH) PH_3 , а, возможно, также и силана (моносилан, силикан, силидин, гидрид кремния, гидридокремний, тетрагидрид кремния, тетрагидридокремний) SiH_4 .

В *приземном слое атмосферы* в связи со стремительным ростом содержания оксида углерода(IV) CO_2 и некоторых других «мёртвых» газов в обозримом будущем может возникнуть нехватка кислорода O_2 не только из-за замедления *фотосинтеза*, роста потребления на *окисление, сжигание* и дыхание, но и из-за «*крана*» *ядовитых* газов, мешающих притоку кислорода O_2 из более высоких *слоёв атмосферы* [7].

Миллиарды лет основой всего живого на Земле был *фотосинтез*, исправно снабжавший планету кислородом O_2 . Увы, как справедливо отмечают некоторые исследователи, *современная цивилизация* впервые в истории, похоже, ухитрилась замедлить пополнение *атмосферы* кислородом, а *природу* довела до *точки бифуркации* (агроном-агрохимик, кандидат сельскохозяйственных наук Эмилия Сергеевна Илларионова, г. Пущино Московской области).

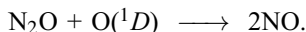
Азотный цикл. Оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO в ходе *взаимодействия* с озоном O_3 *окисляется* до оксида азота(IV)

(диоксид азота, NO) NO₂; в результате реакции NO₂ с атомарным кислородом в невозбуждённом состоянии O(³P) вновь образуется NO. Азотный цикл замыкается, но при этом нарушается нулевой цикл озона:

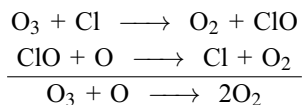


Необходимо отметить, что опасность для озонового слоя представляют только образующиеся непосредственно в стратосфере оксиды азота NO и NO₂. Оксиды азота, образующиеся в воздухе тропосферы, имеют малое время жизни и не успевают достигнуть стратосферы.

Среди оксидов азота, образующихся на поверхности Земли, опасность для озонового слоя представляет лишь имеющий достаточно большое время жизни, а поэтому способный преодолеть глобальный инверсионный барьер и достичь зоны максимальной концентрации озона оксид азота(I) (оксид диазота, монооксид диазота, протоксид азота, гипоксид азота, ангидрид азотноватистой (гипоазотистая) кислоты HO–N=N–OH (H₂N₂O₂), диазин-1-оксид, веселящий газ, искусственный воздух) N₂O. Это газ, образующийся в ходе денитрификации в почве, а также в процессах сгорания топлив реактивных и авиационных двигателей, и сохраняющийся в атмосфере в течение 10 лет, при взаимодействии в стратосфере с возбуждённым атомом кислорода O(¹D) превращается в NO, инициирующий азотный цикл гибели озона [4, 7]:



Хлорный цикл. Атом хлора при взаимодействии с молекулой озона O₃ образует оксид хлора(II) (монооксид хлора) ClO и молекулу кислорода. Оксид хлора(II) ClO способен взаимодействовать с атомарным кислородом, находящимся в невозбуждённом состоянии O(³P), с образованием атомарного хлора и молекулы кислорода. Хлорный цикл замыкается, а нулевой цикл озона нарушается:



Атомарный хлор появляется в стратосфере при фотохимическом разложении ряда хлорфторуглеродов (хлорфторуглероды), которые благодаря малой химической активности и большому времени жизни успевают

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

достигнуть зоны максимального содержания озона в *стратосфере*. Наибольшую опасность среди хлорфторуглеводородов представляют некоторые из производившихся до недавнего времени в большом количестве *фреонов* (техническое название *группы насыщенных алифатических галогенопроизводных углеводородов*, от лат. *frigor* – холод; другое название *фреонов* – *хладоны*). *Фреоны* представляют собой галогенопроизводные метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 , этана (метилметан, диметил, биметил, этилгидрид) CH_3CH_3 , пропана (диметилметан, пропилгидрид) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ с обязательным содержанием фтора: CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CF_4 и т. д. Они очень хорошо сохраняются в *атмосфере*, поскольку плохо растворимы в воде и не горят, имеют, как правило, низкую температуру кипения и поэтому на воздухе быстро испаряются.

Фреоны широко применялись в качестве *хладагентов*, *пропеллентов*, *вспенивателей*, *растворителей*.

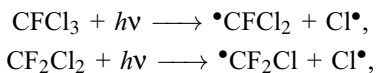
Хладагент (холодильный агент) – рабочее вещество (может являться жидкостью, газом и даже быть в твёрдом агрегатном состоянии) холодильной машины, которое при кипении, испарении, плавлении или сублимации отнимает теплоту от охлаждаемого объекта и затем после сжатия передаёт её охлаждающей среде (воде, воздуху и т. п.) за счёт конденсации или иного фазового перехода.

Хладагент является частным случаем *теплоносителя*. Важным отличием является использование *теплоносителей* в одном и том же агрегатном состоянии, в то время, как *хладагенты* обычно используют фазовый переход (кипение, конденсацию и др.).

Пропеллент (аэрозольный баллон) – устройство для распыления жидких веществ или краски, применяемое преимущественно в быту.

Однажды попав в *атмосферу*, *фреоны* могут сохраняться в ней от 50 до 150 лет, что объясняется их химической инертностью. Вместе с воздухом их переносят ветры на тысячи километров. Поэтому *фреон*, выпущенный из баллончика где-то в Европе, через несколько месяцев может оказаться над Африкой или над Антарктидой. Конец этим путешествиям приходит, когда молекула *фреона*, постепенно поднимаясь, достигнет высоты 15–20 км, где как раз и находится озоновый слой.

Попадая в *стратосферу*, *фреоны* могут взаимодействовать с УФ излучением с длиной волны менее 240 нм; при этом происходит фотолиз, обуславливающий гомолитический разрыв связи $\text{C}-\text{Cl}$ в молекуле и генерацию атомарного хлора Cl^\bullet :



и может начаться разрушение озонового слоя.

Из *тропосферы* часть *фреонов* может уходить с водой и, не гидролизуясь, скапливаться в океане.

Фреоны, нетоксичные, пожаровзрывобезопасные соединения, обладающие *низкой реакционной способностью*, широко использовались в качестве хладоносителей в холодильных машинах (холодильники, кондиционеры), антикоррозионных покрытиях, смазках, при *производстве* пенопластов и каучука, и, самое главное, в изготовлении различных бытовых товаров (дезодорантов, лаков, красок, инсектицидов) в аэрозольных упаковках. Потери *фреонов* неизбежны при их *производстве* и эксплуатации холодильной техники.

В 1985 г. на Венской конференции была согласована Венская конвенция об охране озонового слоя. Это многостороннее *экологическое соглашение*, ратифицированное 197 государствами (все члены ООН и Европейский союз и вступившее в силу с 1988 года). Конвенция действует как основа для международных усилий по защите *озонового слоя*. Однако она не включает юридически обязательные цели сокращения использования хлорфторуглеводородов.

В 1987 г. принят Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой (The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer) – международный протокол к Венской конвенции об охране озонового слоя 1985 года, разработанный с *целью* защиты *озонового слоя* с помощью снятия с *производства* некоторых *химических веществ*.

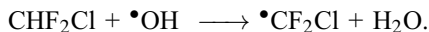
СССР подписал Монреальский протокол в 1987 году. В 1991 году Россия, Украина и Беларусь подтвердили свою правопреемственность этому решению.

Протокол вступил в силу 1 января 1989 г. С тех пор он подвергался пересмотру семь раз: в 1990 г. (Лондон), 1991 г. (Найроби), 1992 г. (Копенгаген), 1993 г. (Бангкок), 1995 г. (Вена), 1997 г. (Монреаль) и 1999 г. (Пекин). Если страны, подписавшие протокол, будут его придерживаться и в будущем, то полагают, что *озоновый слой восстановится* к 2050 году.

По состоянию на декабрь 2009 года 196 государств – членов ООН ратифицировали первоначальную версию Монреальского протокола. Не все страны ратифицировали каждую последующую поправку. Только 191 страна подписала Пекинскую поправку.

В настоящее время в соответствии с Монреальским Протоколом и рядом дополнительных международных протоколов *производство озоноопасных фреонов* практически прекращено. Вместо них в соответствующих отраслях промышленности используются *зачастую менее эффективные*, но *более безопасные органические соединения*. Так, например, введение в молекулу хлорфторуглеводорода атомов водорода делает *соединение* более *реакционноспособным*, время его жизни в *тропосфере* значительно уменьшается, и такие *соединения* уже не способны достигать *стратосферы* и *влиять* на содержание в ней озона.

Отличие предложенных в качестве заменителей хлорфторуглеводородов соединений типа CHFCl_2 (фреон-21), CHF_2Cl (фреон-22), CHCl_2CF_3 (фреон-123), CHF_2CHF_2 (фреон-124а), CH_3CF_3 (фреон-143а) и т. п. заключается в возможности их тропосферного стока в реакции с гидроксильным радикалом $\bullet\text{OH}$, как это показано на примере фреона-22:



Существование такого стока значительно уменьшает время жизни в тропосфере хлоруглеводородов и хлорфторуглеводородов и делает их менее опасными для стратосферного озона.

Если способность фреона-11 CFCl_3 разрушать озон O_3 принять за единицу, то для фреона-22 CHF_2Cl эта величина составит 0.041, а для фреона-123 CHCl_2CF_3 – 0.026. Время жизни фреонов CHF_2Cl и CHCl_2CF_3 составляет ~ 15 лет и 1.5 года соответственно.

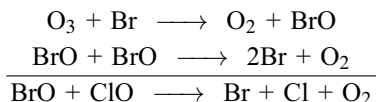
Замена фреонов на указанные соединения не является оптимальным решением проблемы защиты озонового слоя. Исследования показали, что такие хлорфторуглеводороды, как CHF_2Cl , способны вступать во взаимодействие с кислородом O_2 в нижних слоях атмосферы. Продуктом этого взаимодействия является весьма токсичный карбонилфторид (карбонилдифторид, дифторангидрид угольной кислоты $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), дифторфосген, дифторметанон, дифторформальдегид, фторформилфторид) COF_2 .

За счёт аналогичных реакций CHFCl_2 и CH_3CFCl_2 образуют хлорфторфосген COFCl – вещество, столь же опасное для всех живых организмов.

При окислении в тропосфере соединений CHFClCF_3 , CHCl_2CF_3 , CH_2FCF_3 образуются галогенангидриды CF_3COF , CF_3COCl трифторуксусной кислоты CF_3COOH и другие токсичные соединения. К тому же хлорфторуглеводороды способны усиливать парниковый эффект, причём в $n \cdot 10^3$ раз больше, чем оксид углерода(IV) CO_2 (в расчёте на моль вещества). Отсюда следует вывод о необходимости дальнейшего исследования этого типа соединений с целью более качественного выбора стратегии защиты озонового слоя нашей планеты.

Другой путь связан с полной или частичной заменой атомов хлора в молекуле фреона. В этом случае молекула либо может стать более реакционно-способной (с уменьшением времени жизни), либо она не будет представлять опасности для озонового слоя, поскольку хлорный цикл в отсутствие хлора невозможен.

Бромный цикл. Подобно тому, как атом хлора, реагируя с озоном O_3 , образует оксид хлора(II) (монооксид хлора) ClO , атом брома способен при взаимодействии с озоном образовывать оксид брома(II) BrO и молекулу кислорода O_2 . Однако в отличие от оксида хлора(II) BrO может вступить в реакцию с другой молекулой оксида брома(II) или с ClO ; при этом образуются два атома соответствующего галогена и молекула кислорода O_2 :



Во всех циклах нарушения озонового слоя, рассмотренных выше, реакция с участием атомарного кислорода являлась наиболее медленной, и её скорость лимитирует соответствующие циклы.

В случае бромного цикла процесс значительно ускоряется, и бром потенциально наиболее опасен для озонового слоя. Однако влияние этого цикла на озоновый слой в настоящее время меньше, чем влияние других рассмотренных циклов. Это связано с меньшей концентрацией брома в стратосфере.

Так что лучше, если не будет реализоваться сценарий, озвученный в припеве Гимна студентов Химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова:

«Всё выше, и выше, и выше
Летит рыжий бром к небесам,
И кто этим бромом подышит,
Тот рыжим становится сам».

Бром попадает в стратосферу в составе бромметана (монобромметан, броманилметан, метилбромид) CH_3Br (применяемого для обеззараживания почвы с целью уничтожения обитающих в почве насекомых и вредителей сельскохозяйственной продукции при выращивании овощей в теплицах и парниках, для фумигации сельскохозяйственных продуктов и продуктов питания (зерно, орехи, сушёные фрукты и пр.), особенно в вакуумированных камерах, для дезинфекции шерсти), а также бромфтор- и бромхлорфторуглеводородов, выпускаемых некоторыми химическими корпорациями под названием галонов и используемых для тушения пожаров. Бромметан – широко используемый фумигант (пестицид, обладающий наибольшим эффектом при использовании в виде газа, пара, дыма).

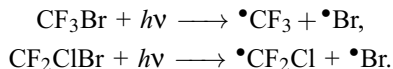
Напомним, что пестициды представляют собой химические вещества, используемые для борьбы с вредными организмами. Пестициды объединяют следующие группы таких веществ: гербициды, уничтожающие сорняки; инсектициды, уничтожающие насекомых-вредителей; фунгициды, уничтожающие патогенные грибы; зооциды, уничтожающие вредных теплокровных животных, и т. д.

В наибольшем количестве в атмосфере содержатся CF_3Br (галон-1301) и CF_2ClBr (галон-1211). Продолжительность жизни галонов в приземных слоях воздуха оценивается примерно в 70 лет, то есть они инертны в тропосфере и поэтому, как и фреоны, постоянно переносятся через тропопазу.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Галоны почти в десять раз более разрушительны для озонового слоя по сравнению с хлорфторуглеводородами.

Под действием солнечной радиации в ближней УФ области спектра галоны разлагаются с выделением атомов брома:



Галоны подвергаются фотолитическому разложению уже в нижней стратосфере. Поэтому роль атомов брома особенно велика в химических процессах, протекающих вблизи тропопаузы.

С. Энами, К. Д. Веситис, Дж. Ченг, М. Р. Хоффманн и А. Дж. Колусси (Калифорнийский технологический институт, г. Пасадина, Калифорния, США; California Institute of Technology, Pasadena, California, USA) показали, что несколько молекул брома Br_2 на триллион (parts per trillion, ppt) вызывают полное разрушение озона O_3 в нижней тропосфере в течение полярной весны и обуславливают около половины потерь озона, связанных с образованием озоновой дыры в стратосфере (см. раздел 2.6) [7].

Иногда утверждается, что так как молекулы фреонов и галонов намного тяжелее азота N_2 и кислорода O_2 , то они не могут достигнуть стратосферы в значительном количестве. Однако атмосферные газы перемешиваются полностью, а не расслаиваются и не сортируются по массе. Диффузионное расслоение газов в атмосфере требует времени порядка тысяч лет. В динамической атмосфере процессы вертикального массопереноса, конвекции и турбулентности полностью перемешивают атмосферу ниже турбопаузы намного быстрее. Поэтому даже такие тяжёлые газы, как благородные, фреоны и галоны, равномерно распределяются в атмосфере, достигая в том числе и стратосферы [62].

Турбопауза – слой атмосферы, ниже которого доминируют турбулентные перемешивания. Слой ниже турбопаузы известен как гомосфера, там химический состав атмосферы остаётся неизменным. Слой выше турбопаузы – гетеросфера, там преобладает молекулярная диффузия, и химический состав атмосферы с высотой постепенно изменяется. Самые верхние слои атмосферы состоят преимущественно из водорода H_2 и гелия He .

Турбосфера находится рядом с мезопаузой, на границе мезосферы и термосферы (ионосферы), на высоте примерно 100 км, резко отделяя находящуюся выше область от зоны интенсивного турбулентного перемешивания.

После того, как выяснилось, что в уничтожении озона виноваты главным образом фреоны, началась мощная кампания за запрещение производства и использования фреонов. В сентябре 1987 г., как уже указывалось, в Монреале (Канада) было заключено международное соглашение –

Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой (The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer) – о постепенном ограничении и снижении *производства наиболее опасных* для озона *фреонов* к 1997 г. на 50 %. А в 1990 г. в Лондоне (Великобритания) страны – участницы Монреальского протокола договорились ещё более усилить меры по спасению *озонового слоя*. По Лондонскому протоколу ограничительные меры распространяются также на бромсодержащие *вещества*, а *производство самых опасных* для озона *фреонов* к 2000 году прекращено.

В условиях запрета *фреонов хладагентами* по-прежнему служат аммиак (азан, нитрид водорода, гидрид азота, гидридоазот, тригидрид азота, тригидридоазот) NH_3 [63] и фторид серы(VI) (гексафторид серы, гексафторсера, гексафтор-λ6-сульфан, элегаз, соновью) SF_6 .

В настоящее время учёные *синтезируют* новые, *максимально экологичные*, более качественные по своим свойствам *хладагенты*. Разработкой *альтернативных хладагентов* озабочены многие государства, вкладывающие значительные финансовые средства в соответствующие исследования.

Синтезированы хладагенты из на основе пропана (диметилметан, пропилогидрид) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (C_3H_8), изобутана (триметилметан, 1,1-диметилэтан, 2-метилпропан, *трет-бутан*) $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, этилена (этен) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (C_2H_4), пропилена (1-пропилен, пропен, 1-пропен, проп-1-ен, метилэтилен, 1-метилэтилен, метилэтен, 1-метилэтен) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (C_3H_6). Производство холодильников, работающих на изобутане, освоили многие производители, причём не только в Европе или в Америке, но и на просторах бывшего СССР (например, в Беларуси).

В качестве *экологичных хладагентов* довольно часто применяют углеродороды, азот N_2 и оксид углерода(IV) CO_2 .

Пока что говорить о каком-то *идеальном* по своим *характеристикам хладагенте* рано. Сегодня главное то, что удалось разработать *хладагенты, безопасные для человека и окружающей среды*. Именно они используются в бытовых холодильниках и кондиционерах. Дальнейшее их совершенствование – дело времени [64].

Даже полное прекращение *производства фреонов* не остановило сразу *гибель озона*. Накопившиеся в *атмосфере* десятки тысяч тонн *фреонов* будут продолжать своё чёрное дело ещё многие десятилетия. Необходимо изобрести какие-то *эффективные методы очистки атмосферы* от этих *вредных соединений*.

Первые *идеи* уже появились. Американский физик, профессор Томас Хауард Стикс (Thomas Howard Stix) (Принстонский университет, г. Принстон, Нью-Джерси, США; Princeton University, Princeton, New Jersey, USA) предложил *использовать свет лазера для возбуждения колебаний молекулы фреона*. Если *лазер* достаточно мощный, то молекулу *фреона* можно раскатать столь сильно, что она в конце концов развалится.

Несомненное достоинство этой идеи – селективное (избирательное) воздействие именно на молекулу фреона. Но есть и недостатки. Идея отлично работает в лаборатории, однако в реальной атмосфере лазерный свет сильно рассеивается. Кроме того, область эффективного воздействия лазера ограничена приземным слоем около 5 км толщиной. А ведь наиболее опасен для озона как раз тот фреон, который поднялся на большую высоту.

Другой способ, предложенный профессором Альфредом И. Вонгом (Alfred Y. Wong) (Физический факультет, Калифорнийский университет, г. Лос-Анджелес, Калифорния, США; Department of Physics, University of California, Los Angeles, California, USA), основан на нагреве электронов ионосферной плазмы с помощью радиоволн. Нагрев приводит к образованию хлорид-анионов Cl^- , которые неспособны участвовать в цепной реакции распада озона. К сожалению, этот способ применим только в термосфере (ионосфере), где содержание и озона, и фреонов довольно мало. Поэтому даже если все находящиеся там атомы хлора Cl^\bullet превратятся в отрицательно заряженные ионы Cl^- , то на скорости разрушения озонового слоя это скажется слабо.

Сотрудники отдела физики плазмы Института общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (г. Москва) Г. А. Аскармян, Г. М. Батанов, А. Э. Бархударов, С. И. Грицинин, Е. Г. Корчагина, И. А. Косый, В. П. Силаков и Н. М. Тарасова предложили способ действий, который обещает сохранить достоинства первого и второго проектов и исправить их недостатки. Способ позволяет селективно (избирательно) воздействовать именно на молекулы фреона, и его можно применять на любой высоте.

Идея заключается в том, чтобы с помощью мощного радиолуча возбудить в атмосфере разряд. Радиоволны с длиной волны около 1 см фокусируются в желаемом месте атмосферы с помощью большой антенны. В результате электрического пробоя воздуха в фокусе образуется облако плазмы. Импульс радиолуча очень короткий – миллионные доли секунды. После выключения радиолуча плазма быстро остывает, и в месте пробоя остаётся облако холодных электронов. Эти электроны прилипают к молекулам фреона и разрушают их. Из всевозможных молекул, находящихся в атмосфере, только у молекулы фреона энергия (потенциал) диссоциации (3.5 эВ) ниже, чем энергия, выделяющаяся при прилипании электрона (3.8 эВ). Поэтому молекула фреона распадается в результате прилипания к ней электрона, даже если этот электрон не обладает дополнительной энергией. Для разрушения других молекул энергии прилипания электрона недостаточно.

Расчёты, выполненные авторами идеи, показали, что энергетические затраты на возбуждение разряда и создание плазмы составят около 9.56 кал на кубический метр воздуха. Это значит, что установка со средней мощностью 10 миллионов киловатт сможет очистить воздух, например, над Антарктидой, за два-три года. Для очистки атмосферы над всей планетой понадобится 50 таких установок.

Создание генераторов подходящей мощности технически вполне возможно, поскольку генераторы с единичной мощностью 0.5 миллиона киловатт уже существуют. Значительно серьезнее *проблема* выглядит с точки зрения *энергетики*. 500 миллионов киловатт – это это 5% мощности всех электростанций планеты или 100% ежегодного прироста мощности. Направление этих *ресурсов* на *очистку атмосферы* означает приостановку или заметное снижение темпов *экономического развития*. Значительная часть населения, особенно в развивающихся странах, к принесению таких жертв ещё не готова. Но сначала нужно всё-таки проработать само предложение.

Закономерности развития *микроволновых разрядов* и поведения облаков *плазмы* изучены пока ещё довольно слабо. Особенно на поздней *стадии*, после выключения *источника*, вызвавшего *разряд*. Здесь *идея очистки* ожидает *первая трудность* – *электроны* могут прилипать не только к молекулам *фреона*, но и ко многим другим. Особенно опасно прилипание *электронов* к молекулам кислорода O_2 . Вероятность этого *процесса* велика. А так как кислорода в *атмосфере* гораздо больше, чем *фреона*, то на долю *фреона электронов* может и не хватить. К счастью, в *атмосфере* имеется, по-видимому, некий *нераскрытый пока процесс*, заставляющий *электроны* отлипать от молекул кислорода. Чтобы прояснить этот жизненно важный для всего *проекта вопрос*, предполагают поставить *серию лабораторных опытов*.

Осуществить нужный *эксперимент* на самом деле нелегко. Ведь *примесь фреона*, от которой нужно *очищать атмосферу*, составляет миллионные доли процента. В настоящее время нет приборов, достаточно чувствительных, чтобы измерить количество *фреона* и *продуктов его распада* в слое *лабораторного масштаба* (десятки сантиметров) при *реальной концентрации*. Приходится вести *опыты* при концентрации *фреона* в сотни раз большей. Однако возникает *вопрос*: все ли *процессы* в *плазме разряда* идут при большой концентрации *фреона* так же, как и при малой? Для правильной постановки этих *опытов* необходимо разработать *высокочувствительные способы и методики измерения* малой концентрации *фреона* и *продуктов его распада*.

Очень важная и сложная *проблема* – исследовать *продукты распада фреона*, *способы выведения* их из *атмосферы*, выяснить их *влияние* на озон O_3 и *общую экологическую ситуацию*. Здесь требуются совместные усилия физиков, химиков, экологов. Более того, с точки зрения *экологии* нужно изучить не только *распад фреона*, но также десятки других *реакций*, которые могут *протекать* в *плазме микроволнового разряда*. Большое беспокойство вызывает, например, возможность образования в *разряде* оксидов азота, *разрушающих озон* и *повышающих кислотность дождей* (см. раздел 2.7) [65–67].

На основании *оригинального алгоритма расчёта* лимитирующих *стадий продолжения цепи* в *озоносферных циклах разрушения стратосферного*

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

озона вычислен вклад O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x -циклов в гибель озона в конце XXI века на широте 50° северной широты в различные сезоны года. Расчёты проводились с помощью интерактивной химико-динамически-радиативной двумерной модели средней атмосферы SOCRATES и с использованием данных о концентрации основных парниковых газов согласно сценарию Межправительственного Комитета по изменению климата (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPPC) RCP 4.5, в соответствии с которым стабилизация радиационного форсинга должна произойти к концу XXI века. Оценена абсолютная скорость гибели озона в циклах и их относительном вкладе в гибель озона в 1995 и 2100 годах в диапазоне значений высоты 15–55 км для марта, июня, сентября и декабря на широте 50° северной широты. Показано, в частности, что вклад ClO_x -цикла в 2010 г. во все сезоны снизился более чем в два раза по сравнению с 1995 г. [68].

Рассмотрено понятие «нечётный кислород» и произведена оценка его атмосферного времени жизни. Показано, что современные трактовки этого понятия не позволяют получить надёжные данные об атмосферном времени жизни «нечётного кислорода», которое имеет фундаментальное значение в озоносферной химии. Приведены алгоритмы корректной оценки атмосферного времени жизни «нечётного кислорода» и соответствующие расчётные данные для конца XX века. Установлено, что когда атмосферное время жизни «нечётного кислорода» становится сравнимым или больше времени турбулентного переноса по высоте, первое следует заменить на комбинированное время жизни, учитывающее действие как фотохимических, так и динамических факторов [69].

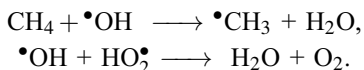
Наряду с обозначенными факторами разрушения озонового слоя, в природе действуют механизмы, приводящие, напротив, к его регенерации.

Рассчитаны временные границы восстановления (то есть регенерации; не имеется в виду химическое восстановление) озонового слоя в широтных зонах 0° – 85° , 0° – 30° , 30° – 60° и 60° – 85° Северного полушария в XXI веке. Расчёты выполнены с привлечением упомянутой уже модели SOCRATES (высота 0–120 км). В качестве начальных данных для расчётов использовались прогностические сценарии RCP 4.5 и RCP 6.0 изменения концентрации парниковых газов IPCC. Показано, что восстановление озонового слоя в указанных широтных областях с вероятностью 95 % произойдёт в 1990–2065 гг. с центрами в интервале 2025–2035 гг. для разных широтных зон. После регенерации озоновый слой будет продолжать расти и к концу XXI века достигнет стационарного уровня, превосходящего «невозможный» дофреоновый уровень, что представляет не меньшую экологическую угрозу, чем истощение озонового слоя в конце XX века. В 2100 г. во всех широтных зонах содержание озона будет заметно больше, чем в референтном 1940 г., что приведёт к расширению на юг зоны ультрафиолетового дефицита, граница которой уже проходит чуть севернее Москвы [70].

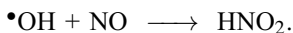
2.5. Обрыв цепи в процессах, вызывающих разложение озона

В рассмотренных выше *цепных процессах «активные» частицы не расходуются*. Каждая из «активных» частиц может многократно (до 10^7 раз) *инициировать цикл разложения озона* O_3 , пока она не будет выведена из зоны с максимальным содержанием озона, где её присутствие *наиболее опасно*. Наличие процессов *вывода (стока) «активных частиц»*, приводящих к *обрыву реакционной цепи*, имеет большое значение с точки зрения *сохранения озонового слоя*, поскольку при отсутствии таких процессов весь озон O_3 в *стратосфере* был бы *разложен*.

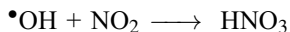
Гидроксильный $\bullet OH$ и гидропероксидный $HO_2\bullet$ радикалы, являющиеся «активными» *частицами водородного цикла*, могут вступать во *взаимодействие* с различными компонентами *атмосферного воздуха*, но наиболее вероятными для *стратосферы* являются следующие реакции:



Возможным представляется и *взаимодействие* гидроксильного радикала $\bullet OH$ с оксидом азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO :



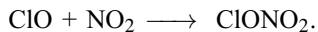
Протекание этого *процесса* приводит к образованию *временного резервуара* для *активных частиц водородного и азотного циклов*, поскольку азотистая кислота $HON=O$ (HNO_2) сравнительно легко *разлагается* с образованием *исходных активных частиц*. Образование *временного резервуара* в виде азотной $HONO_2$ (HNO_3)



и азотистой HNO_2 кислот является одной из особенностей *азотного цикла*. Окончательный *обрыв цепи превращений азотного цикла* наступает в результате *вывода* этих *временных резервуаров* из зоны с максимальной концентрацией озона в *тропосферу*.

Динамические процессы, приводящие к *выводу активных частиц в тропосферу*, играют *важную роль* и в *галогенных (хлорном и бромном) циклах разложения озона*. Помимо этого *активные частицы галогенных циклов могут вступать* в другие реакции, образуя *временные резервуары*.

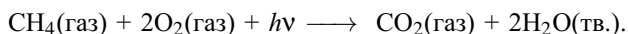
Особое значение для обрыва цепи имеет реакция *взаимодействия* оксида хлора(II) (монооксид хлора) ClO и оксида азота(IV) (диоксид азота, NO) NO_2 , которая приводит к образованию *сравнительно устойчивого и инертного* по отношению к озону O_3 хлоронитрата (нитрилгипохлорит, (хлорокси)(оксо)азаноксид) $ClONO_2$:



Следует обратить внимание на то, что этот процесс интенсифицируется при увеличении концентрации ClO и NO₂ в атмосфере и делает практически невозможным одновременное осуществление азотного и хлорного циклов. Однако при определённых условиях этот временный резервуар для сбора «разрушителей» озонового слоя может представлять серьёзную опасность для озона, как это происходит, например, при образовании озоновой дыры над Антарктидой (см. раздел 2.6).

Образование хлоронитрата (нитрилгипохлорит, (хлорокси)(оксо)азан-оксид) ClONO₂ не всегда приводит к обрыву цепи в процессах, вызывающих разложение озона. Хлоронитрат может взаимодействовать с водой и хлорсодержащими соединениями, что в конечном итоге вызывает резкое возрастание содержания в атмосфере атомарного хлора Cl[•], способствующего разложению озона.

Отметим, что тропопауза, на уровне которой имеет место низкая температура (~220 К), представляет собой барьер для поступления паров воды из тропосферы в стратосферу. Однако вода может образовываться непосредственно в стратосфере, например, по реакции [7]:



2.6. Озоновая дыра над Антарктидой. «Димерный цикл» озона и его роль в распаде O₃

Понятие озоновой дыры [7, 71–73] связывают с уменьшением общего содержания озона O₃ во всех областях атмосферы над определённой территорией. Наиболее часто это явление ассоциируется с уменьшением общего количества озона над Антарктидой, где такой процесс, протекающий с разной интенсивностью, в последние десятилетия наблюдается практически ежегодно и где он был зафиксирован впервые [7].

Дыру обнаружили в 1984 г. спектроскопическими методами. Общее содержание озона в атмосфере, которое в основном обусловлено нахождением этого газа в стратосфере, можно определить по поглощению солнечного излучения, дошедшего до поверхности. Ультрафиолетовое излучение при длинах волн 270–330 нм (главным образом 285–330 нм) поглощается озоном.

Для слежения за концентрацией озона в атмосфере создана международная сеть, измерительные станции которой обеспечены спектрометрами.

Затем стали использовать спутники, на которых размещена спектроскопическая аппаратура. Она позволяет проводить дистанционные определения общего содержания озона с помощью рассеянного солнечного излучения.

Именно спутниковые измерения позволили «оконтурить» озоновую дыру над Антарктидой и следить за её изменениями.

Но это всё относилось к *общему содержанию озона в атмосфере*. Определить же его «*послойное*» *распределение*, на разной высоте, было сложнее. Такие измерения требовали использования самолётов, ракет или других устройств, поэтому определения носили эпизодический характер. Но они делались и делаются *спектроскопическими методами* [73].

Среднегодовая величина площади *озоновой дыры* над Антарктикой составляла в 1990–1999 гг. от 18.8 до 25.9 миллиона квадратных километров, в 2000–2009 гг. от 12.0 до 26.6 (в 2000 г. – 24.8) миллиона квадратных километров, в 2010–2017 гг. от 17.4 до 25.6 (в 2015 г. – 25.6) миллиона квадратных километров, в 2018 г. 22.8 миллиона квадратных километров, в 2019 г. 9.3 миллиона квадратных километров [71].

Над Антарктидой явление *озоновой дыры* носит ярко выраженный *сезонный характер* и проявляется лишь в весенний период. В последние годы всё чаще появлялись сообщения о *периодическом увеличении масштабов этого явления*; *область озоновой дыры* уже достигала территории Австралии и Чили. Правительства и население этих стран были вынуждены принять специальные меры по борьбе с возможными последствиями. Так, во избежание дополнительного *облучения УФ лучами*, которые при уменьшении содержания озона способны достигать *поверхности Земли*, в Австралии родители стали одевать детей в закрытые купальники, а в Чили появились специальные рекомендации, связанные с поведением людей на открытом воздухе в дневные часы.

Теоретически *процесс образования озоновой дыры* над Антарктидой был описан в начале 1970-х годов. *Экспериментальные доказательства механизма её возникновения* получены в 1980-х годах, а в 1995 г. нидерландский учёный, профессор Пауль Йозеф Крутцен (Paul Josef Crutzen) (Международный институт прикладного системного анализа, Лаксенбург, пригород Вены, Австрия; The International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, near Wien, Austria), мексиканский учёный, профессор Марио Хосе Молина (Mario José Molina-Pasquel Henríquez) (Факультет химии и биохимии Калифорнийского университета, Сан-Диего, Калифорния, США и Центр наук об атмосфере при Институте океанографии Скриппс, г. Ла-Холья, Калифорния, США; Department of Chemistry and Biochemistry at University of California, San Diego, California, USA and the Center for Atmospheric Sciences at the Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California, USA) и американский учёный, профессор Фрэнк Шервуд Роулэнд (Frank Sherwood Rowland) (Калифорнийский университет, г. Ирвайн, Калифорния, США; University of California, Irvine, California, USA), занимавшиеся этой *проблемой*, были в 1995 г. отмечены Нобелевской премией по химии «за их работу по атмосферной химии, особенно в части процессов

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

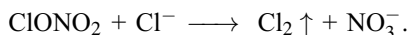
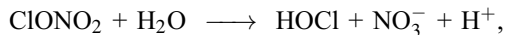
образования и разрушения озонового слоя» (“for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone”).

В соответствии с современными представлениями, *причина образования озоновой дыры* над Антарктидой является комплексной и связана как с совокупностью природных явлений (*полярный вихрь*), так и с антропогенным влиянием на состояние атмосферного воздуха. Так, систематическое увеличение поступления хлорфторуглеродов в атмосферу, наблюдавшееся во второй половине XX века, и специфика движения воздушных масс в стратосфере высоких широт привели к тому, что в период возникновения озоновой дыры концентрация веществ, разлагающих озон в воздухе над Антарктидой резко возрастала. Например, содержание оксида хлора(II) ClO превышало соответствующие значения, регистрируемые в соседних областях стратосферы, в сотни раз. При такой высокой концентрации ClO протекает процесс образования димера (ClO)₂.

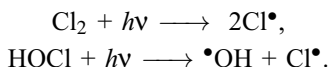
Устойчивый антициклон, так называемый *полярный вихрь*, или *полярный вихрекс*, возникающий каждой зимой над Антарктидой, приводит к временному прекращению обмена воздухом с другими областями стратосферы и стоку озона в тропосферу. Поступление озона, образующегося в тропической или среднеширотной зонах стратосферы, в этот период прекращается. Однако возникающий дефицит озона в условиях полярной ночи не представляет опасности для биоты.

Полярный вихрь (околополярный вихрь, циркумполярный вихрь, полярный вихрекс, полярная депрессия) – район движения по спирали высотных воздушных масс, который появляется в холодное время как следствие столкновения холодного воздуха с более тёплым воздухом средних широт; циклоническое вращение воздуха тропосферы и стратосферы вокруг полюса с запада на восток в общей циркуляции атмосферы.

Температура воздуха внутри вихря резко снижается до –70 или –80 °С. В стратосфере появляются устойчивые аэрозольные образования – «серебристые» облака, состоящие из кристаллов льда и капель переохлаждённой жидкости. В состав этих аэрозолей входят димер оксида хлора(II) (димер монооксида хлора) (ClO)₂, хлоронитрат (нитрилгипохлорит, (хлорокси)(оксо)азаноксид) ClONO₂ и другие соединения азота (азотная кислота HONO₂ (HNO₃), азотистая кислота HON=O (HNO₂)). В зимний период эти соединения, связанные с аэрозолями, не взаимодействуют с озоном. Весной циркумполярный вихрь распадается, и при повышении температуры на поверхности кристаллов льда начинаются гетерогенные химические процессы:

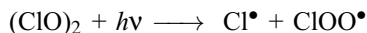


Образующиеся молекулы хлора Cl_2 и хлорноватистой кислоты (гидрохлорид, гипохлорит водорода) HOCl *неустойчивы* и в отличие от HCl и ClONO_2 при появлении первых *солнечных лучей* *распадаются* даже под воздействием видимого излучения:

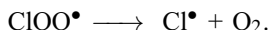


Таким образом, с наступлением весны в *стратосфере* над Антарктидой появляется ряд *веществ, разлагающих озон*, и начинаются *цепные процессы разложения озона* на фоне *природного дефицита озона*, содержание которого не успевает восстановиться после окончания полярной ночи и *разрушения вортекса*.

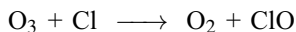
Особую роль в распаде озона над Антарктидой играет димер оксида хлора(II) (ClO)₂. Это соединение неустойчиво и при воздействии излучения разлагается:



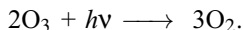
и далее



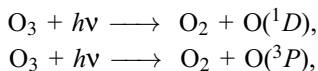
Суммируя все уравнения реакций «димерного цикла», включая реакцию:



и две предыдущих, получим:



Эта суммарная реакция «димерного цикла» лишь внешне напоминает процесс защитного действия озона, описываемый уравнениями:



поскольку в данном случае *разложение озона* происходит под действием излучения в *видимой области спектра*.

Таким образом, протекание *гетерогенных реакций* и «димерный цикл» резко интенсифицируют процесс *разложения озона* над Антарктидой в весенний период и приводят к образованию *озоновой дыры*. В дальнейшем кристаллики льда тают, *гетерогенные процессы* прекращаются, оксид хлора(II) (монооксид хлора) ClO частично расходуется, а частично связывается

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

с оксидом азота(IV) (диоксид азота, NO) NO₂ в хлоронитрат (нитрилгипохлорит, (хлорокси)(оксо)азаноксид) ClONO₂. В основном благодаря *динамическим процессам атмосферной циркуляции* в полярную область поступает озон из других областей атмосферы, часть его *синтезируется* над Антарктидой, и дыра постепенно, в течение одного-двух месяцев, закрывается.

Озоновые дыры, хотя и менее ярко выраженные, наблюдались в весенние месяцы и в северном полушарии [7].

Выше отмечен *комплексный характер причин возникновения озоновой дыры*.

В то же время высказаны *предположения*, что образование озоновой дыры над Антарктидой обусловлено в основном *причинами*, не зависящими от хозяйственной деятельности человека. Образование *зимнего циркумполярного вихря* изолирует (как было сказано выше) атмосферу над Антарктидой от других частей атмосферы, и *естественная убыль озона O₃ внутри вихря не восполняется*. В *экстремально холодной стратосфере* резко уменьшается накопление «резервуарного газа» ClONO₂ и возрастает содержание оксида хлора(II) (монооксид хлора) ClO (возможно, в 10 раз). Последний порождает *цикл превращений*, приводящий к разложению озона [4].

Существует также возможность «естественной» гибели молекул озона O₃ на поверхности кристаллов льда, присутствующих в «полярных стратосферных облаках». Естественные источники существуют также для соединений хлора – это вулканические газы. Отсюда вывод, что роль антропогенного вклада в образование озоновых дыр пока недостаточно обоснована [4].

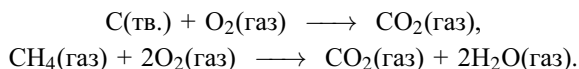
Есть мнение, что *природные источники галогенов*, например вулканы или океаны, более значимы для процесса разрушения озона O₃, чем произведённые человеком. Не подвергая сомнению вклад природных источников в общий баланс галогенов, необходимо отметить, что в основном они не достигают стратосферы ввиду того, что являются *водорастворимыми* (в основном хлорид-анион Cl⁻ и хлороводород HCl) и *вымываются из атмосферы*, выпадая в виде дождей на землю. Также *природные соединения менее устойчивы, чем фреоны*; например хлорметан (моноклорметан, хлоранилметан, метилхлорид) CH₃Cl имеет *атмосферное время жизни* всего порядка года, по сравнению с десятками и сотнями лет для фреонов. Поэтому их вклад в разрушении стратосферного озона довольно мал. Даже редкое по своей силе извержение вулкана Пинатубо (остров Лусон, Филиппины) в июне 1991 года вызвало падение уровня озона не за счёт высвобождаемых галогенов, а вследствие образования большой массы *сернокислых аэрозолей*, поверхность которых катализировала реакции разрушения озона. К счастью, уже через три года практически вся масса вулканических аэрозолей была удалена из атмосферы. Таким образом, извержения вулканов являются сравнительно *краткосрочными факторами воздействия на озоновый слой*, в отличие от фреонов, которые имеют время жизни в десятки и сотни лет [71].

Над Северным полушарием в Арктике осенью и зимой существуют многочисленные *озоновые мини-дыры*. Площадь такой *дыры* не превышает двух миллионов квадратных километров, время её жизни – до 7 суток [71].

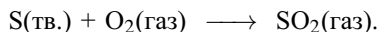
Российский учёный геолог, старший научный сотрудник кафедры петрологии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, доктор геолого-минералогических наук, профессор Владимир Леонидович Сывороткин считает, что *озоновые дыры* возникают над местами выбросов глубинных газов из недр планеты. Ещё в 1989 г. он предположил, что из *крупных разломов* в земной коре периодически поднимается в *атмосферу* огромное количество водорода H_2 и метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 , которые *разлагают* озон. Недавно «*водородная гипотеза*» получила *экспериментальное подтверждение*. На Хибинском массиве в центре Кольского полуострова 26 и 27 апреля 2005 г. учёные зафиксировали пик концентрации *подземного водорода* – на 65 % выше *среднего уровня*. В те же дни над указанным местом сильно снизилось содержание озона. И не только там. Обширная *озоновая дыра* протянулась от Атлантики до Урала через Кольский полуостров, что говорит о наличии под *дырой* *крупного действующего разлома*.

2.7. Химические реакции в тропосфере. Кислотные дожди. Смог

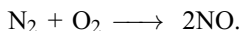
Важное место занимают *реакции окисления* разных *веществ* кислородом O_2 воздуха и *реакция фотосинтеза*. Происходит *горение* лесов и *сжигание ископаемых видов топлива*, например *каменного угля* и *природного газа* – метана CH_4 :



В *промышленных условиях* осуществляются *реакции окисления неорганических веществ*. Так, в *производстве* серной кислоты (тетраоксосерная кислота, сульфат диводорода, тетраоксосульфат диводорода, гидросульфат водорода, бисульфат водорода, дигидроксидиоксидосера) $(HO)_2SO_2$ (H_2SO_4) используется *реакция*



Имеет также значение *газофазная реакция окисления азота* N_2 :



Молекула N_2 является *очень прочной* вследствие наличия тройной связи $N \equiv N$, и *окисление* азота N_2 молекулярным кислородом O_2 начинается при температуре выше $1000^\circ C$.

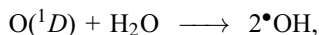
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Во всех перечисленных и многих других *реакциях окисления* происходит *поглощение молекулярного кислорода* из *атмосферы*, но, как и на протяжении многих предыдущих веков, *атмосфера обогащается кислородом* за счёт *процесса фотосинтеза*.

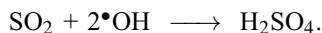
Этот процесс поддерживает баланс кислорода O_2 в атмосфере, и потери кислорода за счёт реакций окисления топлива пока не представляют серьёзной опасности для окружающей среды. Однако продукты реакций окисления, например, такие, как оксид углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидауглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидоксидауглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 и оксид серы(IV) (диоксид серы, диоксидосера, диоксосера, ангидрид сернистой (триоксосерная) кислоты (триоксосульфат диводорода, сульфит диводорода, гидросульфит водорода, бисульфит водорода, дигидроксидоксидаосера) $O=S(OH)_2$ (H_2SO_3), сернистый ангидрид, сернистый газ, оксосульфанокид) SO_2 , попадая в тропосферу, оказывают существенное влияние на атмосферные процессы.

Несмотря на то, что при фотосинтезе поглощается и расходуется на синтез органических веществ часть накопившегося в атмосфере оксида углерода(IV) CO_2 , баланс по CO_2 может нарушиться за счёт поступления избыточного количества оксида углерода(IV) антропогенного происхождения.

В атмосферу в качестве загрязнений поступают оксид серы(IV) SO_2 , оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO и оксид азота(IV) (диоксид азота, NO) NO_2 . Их поведение связано с тропосферным озоном (см. раздел 2.10), который образуется в верхних слоях тропосферы и в тропопаузе. Под действием излучения озон разлагается, давая атом кислорода в возбуждённом синглетном $O(^1D)$ или в основном триплетном $O(^3P)$ состоянии (см. раздел 2.4). Синглетный кислород $O(^1D)$ взаимодействует с парами воды, образуя гидроксильный радикал $\bullet OH$:

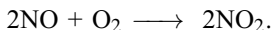


который является активным окислителем и превращает SO_2 в серную кислоту $(HO)_2SO_2$ (H_2SO_4):



Серная кислота переходит в состояние аэрозоля и обычно возвращается на поверхность Земли в виде кислотного дождя. Другие кислотные оксиды, такие как CO_2 и NO_2 , также участвуют в образовании кислотных дождей.

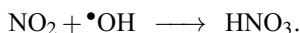
При электрических разрядах в атмосфере идёт образование NO. Антропогенным источником NO являются тепловые электростанции и автомобильный транспорт. На воздухе NO окисляется до NO₂:



Процесс образования NO не связан с наличием или отсутствием азота в топливе. При высокой температуре (более 1000 °C) происходит непосредственное взаимодействие N₂ и O₂ воздуха. Для понижения содержания оксида углерода(II) (монооксид углерода, угарный газ) CO и продуктов неполного сгорания органических веществ в выхлопных газах автомобилей предполагалось поднять температуру процесса горения топлива в двигателях. Но такой вариант решения проблемы может привести к увеличению степени образования оксидов азота.

Продолжительность пребывания NO в атмосфере – около 4 дней. Часть NO включается в азотный цикл (см. раздел 2.4), претерпевает ряд химических превращений и усваивается растениями.

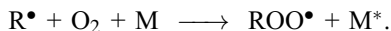
Но с позиций проблемы охраны окружающей среды важным представляется следующий вариант поведения NO. Оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO легко окисляется до NO₂ и в ходе примерно таких же реакций, в которых участвует SO₂ в тропосфере, превращается в азотную кислоту HONO₂ (HNO₃):



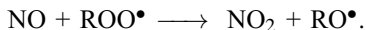
Последняя пополняет ресурсы образования кислотных дождей.

Другим опасным явлением, обусловленным выбросами вредных веществ в атмосферу, является смог (*smog*; от англ. *smoke* – дым + *fog* – туман; *smoky fog* – дымовой туман) – аэрозоль, состоящий из дыма, тумана и пыли. Смог возникает в атмосфере промышленных городов из частиц сажи, пепла, продуктов сухой перегонки топлива; во влажной атмосфере содержит также капельки жидкости.

Формирование смога обычно связано с присутствием в атмосфере SO₂, CO, NO, NO₂ и углеводородов. Образованию смога способствуют выхлопные газы автомобилей, дым котельных. Органические радикалы R[•], содержащиеся в газовых выбросах, образуют в присутствии кислорода O₂ и дополнительных частиц M (см. раздел 2.4) пероксидные радикалы ROO[•]:

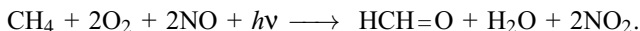


Радикалы ROO[•] обладают сильными окислительными свойствами и вызывают окисление ряда органических и неорганических веществ с образованием токсичных продуктов, например:



Как предполагают, дальнейшие процессы образования смога могут быть связаны с химическими превращениями углеводородов и других органических соединений, включая пероксирадикалы ROO^\bullet . Последние могут вступать в химические реакции с NO_2 , образуя продукты, очень опасные для человека и других живых существ. Среди них известен пероксиацетилнитрат $\text{CH}_3\text{COOONO}_2$. Его объёмное содержание в смоге может достигать $(0.005\text{--}0.010) \cdot 10^{-3} \%$. Высокая токсичность этого вещества обусловлена его способностью реагировать с ферментами.

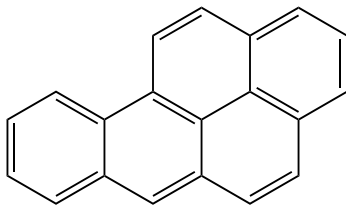
Токсичными являются также альдегиды $\text{RCH}=\text{O}$, в частности формальдегид (формилальдегид, муравьиный альдегид, метановый альдегид, метиловый альдегид, метилальдегид, метальдегид, метаналь, оксометан, метилениоксид, формилгидрид, карбонилгидрид, формоль) $\text{HCH}=\text{O}$, которые образуются в смоге при окислении углеводородов. Так, возможна реакция:



Смог, возникающий в тех или иных условиях, может иметь специфический состав, но его природа при этом в основном сохраняется. Наличие в смоге свободных радикалов, пероксидных соединений, альдегидов $\text{RCH}=\text{O}$, озона O_3 и других компонентов позволяет отнести его к числу чрезвычайно опасных явлений, причиной которых оказываются антропогенные загрязнения.

В Лондоне уголь жгли с XIII века. При полном сгорании ископаемого топлива (угля или углеводородов) образуются достаточно безобидные продукты – оксид углерода(IV) CO_2 и вода (оксид водорода, монооксид водорода, оксид диводорода, монооксид диводорода) H_2O , однако в условиях недостатка кислорода O_2 образуется ядовитый оксид углерода(II) (монооксид углерода, угарный газ) CO . Если кислорода ещё меньше, среди продуктов сгорания появляется углерод (в виде сажи). При низкой температуре и малом количестве кислорода разрушение углеводородов может сопровождаться их изомеризацией и ароматизацией, приводящими к образованию полициклических ароматических углеводородов, в том числе 3,4-бензпирена (бенз[a]пирен, 3,4-бенз[a]пирен, 1,2-бензпирен, бенз[p,q,r]тетрафен, бенз[d,e,f]хризен), обладающего канцерогенными и мутагенными свойствами.

Загрязнение воздуха могут вызывать и входящие в состав топлива примеси, в первую очередь соединения серы. Содержание серы в некоторых углях может достигать 6% по массе. При сжигании такого топлива образуется оксид серы(IV) (диоксид серы, диоксидосера, диоксосера, ангидрид сернистой (триоксосерная) кислоты (триоксосульфат диводорода, сульфит



3,4-Бензпирен

диводорода, гидросульфит водорода, бисульфит водорода, дигидроксидооксидосера) $O=S(OH)_2$ (H_2SO_3), сернистый ангидрид, сернистый газ, оксо-сульфанооксид) SO_2 . *Растворяясь* в капельках воды, которые конденсируются вокруг частиц дыма, оксид серы(IV) существенно снижает её pH. «*Кислотный туман*» опасен для здоровья; он оказывает *вредное воздействие* на растения и животных, вызывает *разрушение* металлов и строительных материалов.

Сажа и оксид серы(IV), образующиеся непосредственно при *сжигании топлива*, являются *первичными загрязнителями воздуха*. В условиях сырости и тумана, характерных для зимнего Лондона, они стали причинами длительных *смогов*, приводящих к росту числа лёгочных заболеваний. Со временем *смог* стал обычным явлением также в других крупных городах и промышленных центрах.

Распределение *загрязнений в воздухе* в большой степени зависит от *погодных и климатических явлений*. Ветры увеличивают *скорость* рассеяния и перемешивания, а *воздушные потоки*, направленные от земли, выносят *загрязнения в верхние слои атмосферы*. Однако могут возникнуть условия, при которых *атмосферные слои* становятся *очень стабильными*. Тогда *загрязнения*, вместо того чтобы перемещаться в *верхние слои атмосферы*, остаются вблизи *поверхности Земли*. *Необычное состояние атмосферы*, при котором температура воздуха в *тропосфере* не убывает с высотой, называют *инверсией*. Это приводит к тому, что более холодный воздух располагается ниже более тёплого, не может подняться вверх и рассеяться в *атмосфере*. Под «*крышей*» из тёплого воздуха *загрязнения* накапливаются в таком большом количестве, что становятся *опасными* для здоровья.

Смог характерен не только для Лондона, но и для многих других больших городов, в частности, Пекина. Китайские учёные обнаружили, что *формированию смога* способствует комбинация большого количества выбросов пара, выхлопных газов и *потоков* тёплого воздуха, движущихся на столицу Китая с близлежащего плоскогорья. То есть *причиной смога* является то обстоятельство, что китайская столица находится в низине, где ветры дуют не так сильно и неспособны разогнать *ядовитый туман* над Пекином.

Экологи установили, что *основу смога* составляют не выхлопные газы автомобилей, а *угольные электростанции и промышленные предприятия* в окрестностях Пекина, *загрязняющие воздушные массы*, которые движутся на Пекин с высоких участков местности.

Ликвидировать *«вечный смог»* над Пекином можно будет лишь тогда, когда будут введены ограничения на *сжигание угля и нефтепродуктов* не только в самой столице Китая, но и в тех областях, через которые движутся воздушные массы [74–76].

В настоящее время *уровень загрязнения воздуха* в Лондоне *опасными для здоровья мелкими твёрдыми частицами* превысил *показатели смога* в Пекине. Как сообщили британские средства массовой информации, *причиной экологического бедствия*, обрушившегося на столицу Соединённого Королевства, стали не только выхлопные газы и *выбросы* предприятий, но и пристрастие горожан к дровяным печам и каминам.

По приблизительным *оценкам*, более чем в миллионе домов в Лондоне есть камины или дровяные печи. Более того, ещё в среднем 175 тысяч новых дровяных печей устанавливаются в домах в год. Это связано с ростом популярности печей и каминов как модного элемента интерьера, позволяющего к тому же снизить энергорасходы [77, 78].

Переход от угля к *углеводородным топливам* уменьшил *опасность загрязнения воздуха частицами сажи*. В то же время появились *новые виды загрязнения*, как *первичного*, так и *вторичного*, возникающего в результате *реакций первичных загрязнителей с несгоревшим топливом и кислородом* O_2 воздуха. Отмеченные выше и в разделе 2.8 *химические реакции*, приводящие к образованию *вторичных загрязнителей*, в том числе NO , NO_2 , O_3 , *наиболее эффективно протекают при солнечном свете*, поэтому возникающее *загрязнение воздуха* получило название *фотохимического смога*. Он был впервые отмечен в Лос-Анджелесе (Калифорния, США) в 1944 г. Появление *фотохимического смога* связывают с бурным развитием автомобильного транспорта.

Присутствие озона O_3 – наиболее характерный признак *фотохимического смога*. Он не образуется при *сгорании топлива*, а является *вторичным загрязнителем* (см. раздел 2.10). Обладая *сильнейшими окислительными свойствами*, озон O_3 оказывает вредное действие на здоровье людей и *разрушает многие материалы*, в первую очередь, резину.

Кроме того, в *фотохимическом смоге* протекают *реакции* между оксидами азота и *несгоревшими органическими соединениями*. Среди *продуктов* таких *реакций* немало канцерогенных *веществ*.

Существует мнение, что *фотохимический смог* является результатом того, что в воздухе смешиваются и далее вступают в *химическое взаимодействие* следующие *загрязняющие вещества*: оксиды азота (*продукты горения*

Глава 2. Окислительно-восстановительные реакции в атмосфере

ископаемого топлива); тропосферный (приземный) озон; летучие органические вещества (пары бензина, красок, растворителей, пестицидов и других химикатов); пероксиды нитратов RCOOONO_2 .

Различия между «влажным» смогом, вызванным сжиганием угля в Лондоне, и «сухим» (фотохимическим) смогом, обусловленным автомобильными выхлопами в Лос-Анджелесе, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение смогов Лос-Анджелеса и Лондона

Характеристика	Лос-Анджелес	Лондон
Температура воздуха	От 24 до 32 °С	От -1 до 4 °С
Относительная влажность	< 70 %	85 % (+ туман)
Инверсия температуры	На высоте 1000 м	На высоте нескольких сотен метров
Скорость ветра	< 3 м/с	Безветренно
Видимость	< 0.8–1.6 км	< 30 м
Месяцы наиболее частого появления	Август – сентябрь	Декабрь – январь
Основные топлива	Бензин	Уголь (и бензин)
Основные составляющие	O_3 , NO , NO_2 , CO , органические вещества	Мелкие частицы, CO , соединения серы
Тип химических реакций	Окисление	Восстановление
Время максимального сгущения	Полдень	Раннее утро
Основное воздействие на здоровье	Раздражение глаз, нарушение дыхания	Раздражение дыхательных путей
Наиболее повреждаемые материалы	Резина	Железо, бетон

В больших городах нашей страны ещё три десятка лет назад автомобили не были основным источником загрязнения атмосферы. Сейчас экологические проблемы автотранспорта в крупных российских городах стали весьма серьезными. Так, автомобильные выхлопы в Москве и Санкт-Петербурге исчисляются сотнями тысяч тонн в год. Автотранспорт уверенно вышел на первое место среди всех прочих источников загрязнения воздуха. Поэтому в Москве, Санкт-Петербурге и других крупных городах смог становится частым гостем, особенно в безветренную погоду.

Для предотвращения смога необходимо совершенствовать двигатели автомобилей и эффективно очищать выхлопные газы. Количество оксида углерода(II) (монооксид углерода, угарный газ) CO , образующегося в автомобильных двигателях, можно уменьшить, дожигая его до менее опасного оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидауглерод, диоксоуглерод, угле-

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

кислый газ, уголекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидросикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 . Повышение доли воздуха в горючей смеси способствует уменьшению выброса не только CO , но и *несгоревших* углеводородов. Наиболее эффективными оказались *каталитические преобразователи*, в которых оксид углерода(II) и *несгоревшие* углеводороды окисляются до оксида углерода(IV) CO_2 и воды, а оксиды азота *восстанавливаются* до молекулярного азота N_2 . К сожалению, *каталитические дожигатели* нельзя использовать в случае заправки автомобиля этилированным бензином. Такой бензин содержит *соединения свинца* (в частности, тетраэтилсвинец $Pb(CH_2CH_3)_4$), *необратимо отравляющие катализатор*.

В нашей стране с 1 июля 2003 г. действует принятый Государственной Думой Российской Федерации, одобренный Советом Федерации и подписанный Президентом Российской Федерации Владимиром Владимировичем Путиным федеральный закон «О запрете производства и оборота этилированного автомобильного бензина в Российской Федерации» [79].

Чтобы уменьшить *выбросы* оксида серы(IV) (диоксид серы, диоксидосера, диоксосера, ангидрид сернистой (триоксосерная) кислоты (триоксосульфат диводорода, сульфит диводорода, гидросульфит водорода, бисульфит водорода, дигидроксидооксидосера) $O=S(OH)_2$ (H_2SO_3), сернистый ангидрид, сернистый газ, оксосульфаноксид) SO_2 , из нефти предварительно удаляют *соединения серы*, а *отходящие дымовые газы* дополнительно *очищают*. Попадание *соединений серы* в *атмосферу* можно уменьшить и за счёт *сжигания твёрдого топлива* в *кипящем слое*.

Выбросы твёрдых частиц тепловыми электростанциями снижают, применяя электрофильтры или вакуумные воздушные фильтры.

В некоторых городах, в том числе в Москве, *большую роль* в *предотвращении смога* является борьба с лесными и торфяными пожарами в окрестных лесах, также провоцирующими возникновение *устойчивого загрязнения городского воздуха*.

К сожалению, успехи в борьбе с отдельными видами *загрязнения воздуха* пока не привели к исчезновению *смогов*. Так, снижение *вредных выбросов* в выхлопных газах автомобилей на единицу пробега компенсируется быстрым ростом количества автотранспорта, поэтому общий *уровень загрязнения* не уменьшается. Как считает профессор кафедры неорганической химии Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова МИРЭА – Российского технологического университета (г. Москва), доктор химических наук, профессор Елена Владимировна Савинкина, *смог* ещё долгое время будет оставаться *серьёзной проблемой* для жителей многих крупных городов.

В нижних слоях тропосферы проявляются локальные и региональные загрязнения промышленными выбросами газов. Среди них не только CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 , но и CO , NH_3 , CH_4 , HCl , Cl_2 , HF , углеводороды и многие другие химические соединения. За счёт перемещения воздушных масс нередко происходят трансрегиональные переносы оксидов CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 , что расширяет сферу их воздействия на биоту. Многие из загрязняющих веществ являются токсичными и могут оказывать непосредственное влияние на здоровье людей, проживающих на близлежащих территориях. Опасность этих веществ зависит также от продолжительности их сохранения в атмосфере с момента поступления. Например, аммиак (азан, нитрид водорода, гидрид азота, гидридоазот, тригидрид азота, тригидридоазот) NH_3 сохраняется в атмосфере около двух дней. За это время он не успевает распространиться на большое расстояние от места выброса. Но некоторые другие вещества сохраняются в атмосфере в течение длительных периодов времени: CO_2 – в течение 4 лет, CH_4 – 3.5 года, фреоны – от 50 до 150 лет. За это время их влияние распространяется так широко, что эффект можно оценивать не только в региональном, но и в глобальном масштабе.

Ниже приведены некоторые сведения о токсичности ряда широко распространённых газообразных загрязнений атмосферы.

Оксид серы(IV) (диоксид серы, диоксидосера, диоксосера, ангидрид сернистой (триоксосерная) кислоты (триоксосульфат диводорода, сульфит диводорода, гидросульфит водорода, бисульфит водорода, дигидроксидооксидосера) $\text{O}=\text{S}(\text{OH})_2$ (H_2SO_3), сернистый ангидрид, сернистый газ, оксо-сульфаноксид) SO_2 раздражает слизистую оболочку, вызывает кашель, особенно опасен для больных астмой. В сочетании с другими веществами (NO , NO_2 , пыль) токсичность SO_2 усиливается (синергизм при совместном действии). Возникает опасность заболевания хроническим бронхитом.

Оксид азота(I) (оксид диазота, монооксид диазота, протоксид азота, гипоксид азота, ангидрид азотноватистой (гипоазотистая) кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$), диазин-1-оксид, веселящий газ, искусственный воздух) N_2O в небольшом количестве не токсичен по отношению к человеку.

Кратковременное вдыхание небольшого количества оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO не очень опасно. Тем не менее постоянное воздействие NO на человека приводит к раздражению нервной системы; NO переводит оксигемоглобин в метгемоглобин (переход $\text{Fe}(\text{II})$ в $\text{Fe}(\text{III})$) и нарушает процесс усвоения O_2 , процесс дыхания на клеточном уровне. Следует также иметь в виду, что NO легко окисляется кислородом O_2 воздуха до NO_2 . При взаимодействии оксида азота(IV) (диоксид азота, NO) NO_2 с влагой образуются азотная HNO_3 и азотистая HNO_2 кислоты:



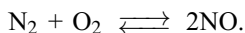
Они разъедают стенки альвеол лёгких и кровеносных капилляров, которые становятся проницаемыми для сыворотки крови, и последняя начинает поступать в полость лёгких, что может вызвать их отёк.

Оксид углерода(II) (монооксид углерода, угарный газ) CO может связываться с гемоглобином крови. Сродство гемоглобина к CO в 200–300 раз выше, чем к O₂. Объёмной концентрации CO в воздухе 0.066 % достаточно, чтобы половина гемоглобина оказалась связанной с CO. Как *следствие*, возможны потеря сознания, паралич, прекращение дыхания. Вдыхание в течение часа воздуха, содержащего по объёму 0.075 % CO, вызывает летальный исход [4].

2.8. Оксид азота(II) как стартер фотохимического смога и NO-физиология

Материал изложен в статье [80].

Вопросы *химических превращений* оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO и его *синтеза* важны для решения *глобальной проблемы фиксации азота*. Известно, что общее количество *связанного азота* на Земле составляет $2.4 \cdot 10^9$ тонны. Из них 65 % является результатом деятельности *азотфиксирующих микроорганизмов почвы*, 25 % приходится на *промышленный синтез* аммиака (азан, нитрид водорода, гидрид азота, гидридоазот, тригидрид азота, тригидридоазот) NH₃. Оставшаяся часть (10 %) – результат *сгорания азота* N₂ в оксид азота(II) в *атмосфере* за счёт *высокотемпературных* (пожары, грозовые разряды) и *фотохимических процессов* в *верхних слоях атмосферы*:



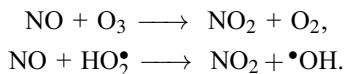
Эти *процессы* составляют *источник* более или менее постоянной концентрации оксидов азота в *атмосфере*, и их содержание является *оптимальным* для поддержания на *постоянном уровне химических явлений* в *атмосфере* Земли, прежде всего постоянства концентрации озона O₃.

В настоящее время уже до $7 \cdot 10^7$ тонн азота в год связывается при *взаимодействии* азота N₂ с кислородом O₂ воздуха в результате *высокотемпературных процессов*, вызванных *хозяйственной деятельностью*. Половина производимого человеком оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO образуется в результате *сжигания топлива* в промышленных установках и другая половина – за счёт работы транспорта. Таким образом, действующий двигатель внутреннего сгорания служит основным *антропогенным источником* NO в *атмосфере*.

Фронт огня, распространяющийся от искры, достигает температуры около 2800 °C. При такой температуре концентрация NO составила бы не менее 2 об. %. При низкой температуре *окружающей среды* оксиды азота

термодинамически неустойчивы и распадаются на азот N_2 и кислород O_2 , но скорость этого процесса очень низка. Таким образом, оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO достаточно стабилен и выделяется вместе с выхлопными газами. В целом условия в двигателе поразительно близки параметрам технологического процесса сжигания воздуха.

Попадая в атмосферу, оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO постепенно превращается в оксид азота(IV) (диоксид азота, NO) NO_2 путём взаимодействия с озоном O_3 и гидропероксидным радикалом HO_2^{\bullet} :



Таким образом, оксиды азота накапливаются в нижних слоях атмосферы. Их присутствие вызывает такое хорошо известное явление, как кислотные дожди (см. раздел 2.7), и сказывается на последующих превращениях химически активного компонента атмосферы – кислорода O_2 .

Молекула кислорода представляет собой бирадикал с неспаренными электронами и носит название триплетного кислорода (3O_2). Триплетный кислород имеет энергию диссоциации на атомы 118.5 ккал/моль. Эта высокая величина служит кинетическим фактором относительной химической инертности кислорода, что является одной из причин нахождения кислорода в свободном состоянии в атмосфере. При возбуждении триплетного кислорода под действием света происходит электронная перестройка, в результате чего возникает молекула синглетного кислорода (1O_2) с парой электронов, принадлежащей одному из атомов кислорода, – так называемый синглет I. На это требуется энергия 22.0 ккал/моль. Такой кислород нестабилен и быстро распадается. Его среднее время жизни в атмосфере составляет 65 мин.

При дальнейшем возбуждении происходит ещё одна трансформация молекулы кислорода и возникает молекула кислорода синглет II. Это возбуждённое состояние ещё менее стабильно: среднее время существования – 110 с. На его образование из синглета I требуется 15.1 ккал/моль. Синглетные формы кислорода химически активны.

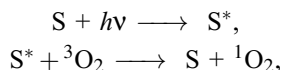


С их образованием связано важное явление – фотодинамическое действие. Суть его состоит в следующем. Существует группа веществ, которые высокочувствительны к действию света и, поглощая квант, переходят

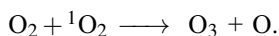
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

в возбуждённое состояние. Эти соединения обладают и другой особенностью – способностью передавать энергию возбуждения молекулам кислорода, переводя их тем самым в синглетное состояние $^1\text{O}_2$. Такие вещества называют *сенсбилизаторами* (S).

Оксиды азота и являются активными сенсбилизаторами, вызывающими образование синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$):



а далее озона O_3 и атомарного кислорода O:



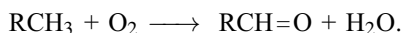
Таким образом, в атмосфере накапливаются активные окислители, опасные для живых организмов. Чем выше их концентрация (в частности, озона O_3), тем опаснее воздух для здоровья, причём их содержание тем выше, чем больше концентрация оксидов азота (табл. 2).

Таблица 2

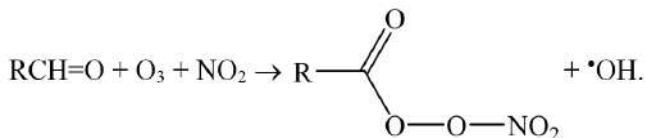
Содержание оксида азота(II) NO и озона O_3 в воздухе

Качество воздуха	Содержание, мкг/м ³	
	NO	O_3
Нездоровый	1130	400
Очень нездоровый	2260	800
Опасный	3000	1000
Очень опасный	3750	1200

При недостатке кислорода O_2 в двигателе внутреннего сгорания происходит не только полное сгорание бензина до оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидауглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидауглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 , но и неполное окисление до альдегидов $\text{RCH}=\text{O}$:



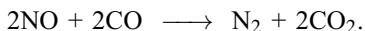
Присутствующие в выхлопных газах альдегиды реагируют с активными формами кислорода и оксидом азота(IV) (диоксид азота, NO) NO_2 :



В результате в атмосфере накапливаются пероксиацилнитраты (ПАН) RC(O)OONO_2 . Эти вещества нестойки и легко разрушаются. Соединения группы ПАН очень токсичны. Уже при концентрации 0.2 мг/м^3 они обладают резким слезоточивым действием, повреждают растения и разрушают резину. В совокупности образование смеси высокотоксичных веществ носит название фотохимического смога (см. раздел 2.7) и требует для своего возникновения интенсивного солнечного освещения, активного движения транспорта и условий для появления застойной зоны воздуха в приземном слое атмосферы данной территории. Фотохимический смог характерен для больших тропических и субтропических городов и впервые отмечен в Лос-Анджелесе в 1944 г. (см. раздел 2.7).

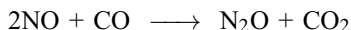
Итак, оксиды азота – пусковые вещества «сухого» (фотохимического) смога, а образующиеся соединения химически активны и разрушают живые ткани, вызывая удушье, а в экстремальных случаях и гибель людей. Активные химические компоненты вызывают увядание растений, а также коррозию металлических конструкций, разрушение резины, красителей и других материалов.

Наиболее перспективным подходом к проблеме снижения содержания оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO в выхлопных газах является его каталитическое взаимодействие с оксидом углерода(II) (монооксид углерода, угарный газ) CO , присутствующим там же:

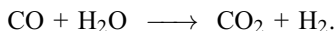


Эта реакция термодинамически выгодна при температуре выхлопа.

К другим реакциям относятся образование оксида азота(I) (оксид диазота, монооксид диазота, протоксид азота, гипоксид азота, ангидрид азотноватистой (гипоазотистая) кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$), diazin-1-оксид, веселящий газ, искусственный воздух) N_2O :

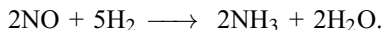


и взаимодействие оксида углерода(II) CO с водой (оксид водорода, монооксид водорода, оксид диводорода, монооксид диводорода) H_2O в выхлопных газах:

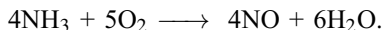


Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Образующийся водород H_2 может *реагировать* с оксидом азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO с образованием аммиака (азан, нитрид водорода, гидрид азота, гидридоазот, тригидрид азота, тригидридоазот) NH_3 :

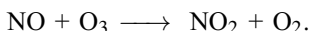
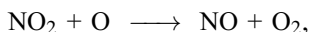


Это *нежелательный процесс*, так как аммиак NH_3 *повторно окисляется* до NO при пропускании газов через *катализатор окисления*:



Наиболее эффективными катализаторами разложения оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO являются металлические сплавы или смеси оксидов металлов (хрома, железа, меди). Были испытаны различные физические формы катализаторов, например в виде металлического войлока или металлической ваты. Эти материалы обладают большой поверхностью, однако на практике обычно используют металлическую стружку, которая менее подвержена спеканию.

Фотохимические реакции с участием оксидов азота протекают под действием солнечной радиации и в верхних слоях атмосферы. Загрязнение стратосферы этими веществами происходит в процессе работы реактивных двигателей самолётов и ракет. Кроме того, под действием ультрафиолетовой радиации происходит фотохимическое окисление азота N_2 воздуха, продуктами которого являются NO и NO_2 . С последними связаны процессы деструкции озона O_3 , в которых проявляется каталитическая роль этих веществ:



Содержащиеся в атмосфере твёрдые частицы пыли с адсорбированными на них различными химическими соединениями также оказывают каталитическое действие на протекающие в атмосферном воздухе реакции с участием оксидов азота. Уменьшение концентрации озона O_3 и атомарного кислорода O в стратосфере происходит в результате цепных реакций с катализаторами такого типа, причём эффективность этого взаимодействия возрастает с высотой.

Итак, оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO – *важный фактор, определяющий состояние окружающей нас атмосферы и внешние условия существования.*

Однако это же *вещество*, как оказалось, является и *мощным внутренним биорегулятором.*

Современный механизм межклеточных взаимодействий основан на концепции образования в клетках продукта, который не секретируется с помощью специализированных систем, распространяется посредством простой диффузии и действует прямо на внутриклеточные мишени. Длительное время поиски такого вещества оставались безрезультатными. Сенсационные публикации появились в 1987 г. Исследовательскими группами, возглавляемыми британским врачом и фармакологом гондурасского происхождения, директором Вольфсонского института биомедицинских исследований (Wolfson Institute for Biomedical Research) при Лондонском университетском колледже (Соединённое Королевство) (University College of London, United Kingdom), профессором, членом Лондонского королевского общества, иностранным членом Национальной академии наук США Сальвадором Монкадой (Salvador Moncada) и американским фармакологом, профессором, членом Национальной академии наук США Луисом Дж. Иньярро (Игнаро) (Louis J. Ignarro) (Школа медицины Университета Калифорнии, г. Лос-Анджелес, Калифорния, США; University of California School of Medicine, Los Angeles, California, USA), были получены однозначные доказательства того, что этот фактор есть не что иное, как оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO. К настоящему времени насчитывается уже тысячи публикаций, посвящённых оксиду азота(II), а в журнале «Science» в 1992 г. оксид азота(II) NO был назван молекулой года.

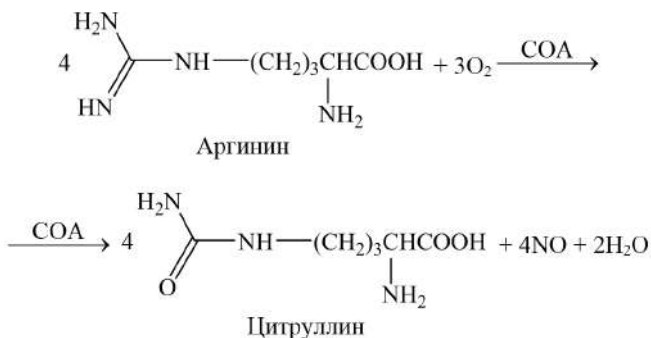
В 1998 г. лауреатами Нобелевской премии по физиологии и медицине «За открытие роли оксида азота как сигнальной молекулы в регуляции сердечно-сосудистой системы» (“for their discoveries concerning nitric oxide as a signalling molecule in the cardiovascular system”) стали американский учёный албанского происхождения, хирург и фармаколог, профессор Ферид Мьюрэд (Мурад) (Ferid Murad) (позиция в момент награждения – Медицинская школа Техасского университета в Хьюстоне, г. Хьюстон, Техас, США; University of Texas Medical School at Houston, Texas, USA; ныне – Школа медицины и наук о здоровье, Университет Джорджа Вашингтона, г. Вашингтон, округ Колумбия, США; School of Medicine & Health Sciences, The George Washington University, Washington, District of Columbia, USA), американский фармаколог, профессор, член Национальной академии наук США Роберт Фрэнсис Фёрчготт (Robert Francis Furchgott) (Медицинский центр Даунстейт университета штата Нью-Йорк, г. Бруклин, Нью-Йорк, США (часть Университета наук о здоровье Даунстейт штата Нью-Йорк, г. Нью-Йорк, Нью-Йорк, США); State University of New York Downstate Medical Center, Brooklyn, New York, USA (part of SUNY Downstate Health Sciences University, New York, New York, USA)) и упомянутый уже Луис Дж. Иньярро.

Однако С. Монкада не попал в число трёх учёных, удостоенных Нобелевской премии по физиологии и медицине в 1998 году, что вызвало критику Нобелевского комитета многими учёными и обществами. Р. Ф. Фёрчготт

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

в своей лекции при получении Нобелевской премии отметил, что в данном случае комитет мог бы сделать исключение и вручить премию четвёртому лауреату.

В организме человека NO образуется из α -аминокислоты аргинина (2-амино-5-гуанидинвалериановая кислота, α -амино- δ -гуанидинвалериановая кислота, 2-амино-5-гуанидинпентановая кислота, α -амино- δ -гуанидинпентановая кислота, 2-амино-5-[(аминоиминометил)амино]пентановая кислота, α -амино- δ -[(аминоиминометил)амино]пентановая кислота, 2-амино-5-карбамимидамидпентановая кислота, α -амино- δ -карбамимидамидпентановая кислота) $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \rightleftharpoons \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}^+\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ в результате реакции, которая катализируется ферментом, получившим название NO-синтетазы (синтетаза оксида азота – COA) и приводит к другой α -аминокислоте – цитруллину (2-амино-5-уреидвалериановая кислота, α -амино- δ -уреидвалериановая кислота, 2-амино-5-уреидпентановая кислота, α -амино- δ -уреидпентановая кислота, δ -уреиднорвалин, N5-аминокарбонилорнитин, N(δ)-аминокарбонилорнитин, N5-карбамоилорнитин, N(δ)-карбамоилорнитин) $\text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}^+(\text{NH}_3)\text{COO}^-$:



Общая продукция оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO в организме превышает 100 мг в сутки. Период полураспада NO или его комплексов в организме колеблется от 1 до 6 с, что достаточно для диффузии через внутриклеточную среду, клеточные мембраны и внеклеточную среду.

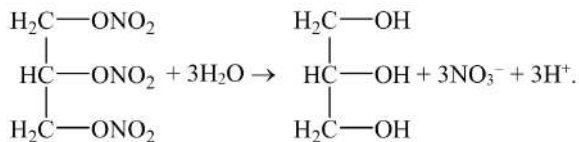
Так, оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO попадает в клетки стенок кровеносных сосудов, где действует на белки, содержащие геминное железо. Это вызывает расслабление гладких мышц сосудов, посредством чего осуществляется локальная ауторегуляция кровотока. Ослабление действия этого механизма приводит к развитию гипертонии. Избыточная продукция NO чревата немедленными тяжёлыми последствиями. Это реализуется при эндотоксическом шоке, когда грамотрицательные

бактерии (см. раздел 3.2) вызывают мощное образование NO в гладких мышцах сосудов, что приводит к падению кровяного давления и развитию характерных для шока нарушений кровообращения.

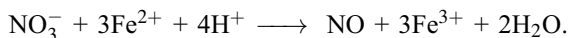
Значение NO отнюдь не ограничивается его ролью в регуляции кровяного давления. Важны функции NO в головном мозге. Диффузия NO от нейронов к пресинаптическим мембранам является необходимым условием феномена, связанного с функционированием механизмов памяти и формированием устойчивых патологических связей в нервной системе. С оксидом азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO связаны регуляция секреции инсулина и развитие диабета вследствие гибели клеток поджелудочной железы при вирусных инфекциях, регуляция почечной фильтрации, регуляция репаративных процессов в костной и кожной тканях, регуляция слизеобразования в кишечном эпителии. Не исключено, что хроническая экспозиция клеток организма эндогенно образующимися продуктами окисления оксида азота(II) NO может быть причиной появления некоторых опухолей.

Нельзя не отметить терапевтические воздействия, направленные на процессы образования NO, для пульмонологии при острой респираторной недостаточности, отёке лёгкого, синдроме шокового лёгкого. Ингаляция газовой смеси, содержащей NO, снижает уровень лёгочной гипертензии и предотвращает гипоксию в лёгких – важнейший фактор в развитии асфиксии новорождённых. Может оказаться полезным и насыщение оксидом азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO инфузируемых растворов. В эксперименте таким образом удалось предотвратить развитие ишемической болезни сердца. Следовательно, этот считающийся крайне токсичным газ становится лекарственным препаратом. Не исключено, что именно такой простой способ применения NO сделает этот вредоносный компонент фотохимического смога средством предотвращения самых трагичных ситуаций, возникающих в медицине.

На самом деле лекарственное воздействие оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO используется уже давно. Речь идёт о таком распространённом кардиологическом препарате, как нитроглицерин (тринитроглицерин, глицеринтринитрат, тринитрин, НГЦ, 1,2,3-тринитроксипропан, 1,2,3-пропантриолтринитрат, 1,3-динитроксипропан-2-илнитрат) $O_2NOCH_2CH(ONO_2)CH_2ONO_2$. Нитроглицерин – типичный пример протолекарства. Протолекарство – химически модифицированная форма лекарственного средства, которая в биосредах в результате метаболических процессов превращается в само лекарственное средство. Нитроглицерин быстро всасывается стенками желудка и диффундирует в кровяное русло, где легко, как всякий сложный эфир, гидролизуется с образованием глицерина (1,2,3-пропантриол, пропан-1,2,3-триол, пропантриол, 2-гидроксипропан-1,3-диол, 1,2,3-тригидроксипропан, тригидроксипропан, глицерин, глициловый спирт) $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ и нитрат-аниона NO_3^- :



Гемоглобин крови и *железосодержащие ферментные системы* гладкомышечных клеток *восстанавливают* нитрат-анион NO_3^- с образованием оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO:



Оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO и оказывает *терапевтическое действие*. Казалось бы, вместо нитроглицерина можно применять обычный нитрат натрия NaNO_3 , однако он *малоэффективен*, так как плохо проникает через стенки желудка. Совокупность приведённых выше *превращений* и составляет *суть применения* нитроглицерина и других органических нитроэфиров в качестве *протолекарств*.

Обращаясь к *реакции* образования оксида азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO в *организме*, можно вслед за советским и российским химиком, работавшим заведующим кафедрой химии Военно-медицинской академии имени С. М. Кирова (г. Санкт-Петербург), доктором химических наук, профессором Кириллом Николаевичем Зелениным высказать предположение, что *терапевтическое воздействие* можно, кроме того, оказывать как с помощью аргинина, так и посредством *веществ, влияющих на активность фермента СОА*. Действительно, *инфузия* (медленное введение) *растворов* аргинина добровольцам приводила к снижению системного кровяного давления. С помощью *ингибиторов СОА* удаётся сократить размер инфарктной *зоны* при ишемии головного мозга. Интересно, что такой результат получен при введении *ингибитора* в течение нескольких суток после периода ишемии. Введение *ингибиторов СОА* до начала ишемии приводило к противоположному результату. Это указывает на возможность *разностороннего действия* NO в патогенезе инсульта.

Таким образом, складывается *новое направление* в *теоретической медицине*, именуемое *NO-физиологией*, которое занимается исследованием *роли* этого *вещества* в тех или иных *жизненных процессах*, изучением их *тонких механизмов* и *клинических проявлений*, *конструированием* новых *лекарственных препаратов*. В связи с этой *проблемой* отдельного комментария заслуживает ситуация, связанная с *ролью* нитрат-аниона NO_3^- в *практической деятельности* человека и с воздействием этого иона на *организм*. Принято считать, что нитрат-анион, поступающий в *организм* вследствие *загрязнения окружающей среды* азотсодержащими *промышленными и бытовыми отходами*, оказывает отрицательное воздействие на состояние здоровья. По

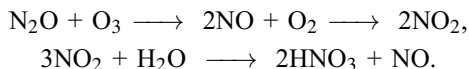
оценкам, в развитых странах человек в сутки получает с едой и питьём до 400 мг нитрат-аниона NO_3^- . Между тем известно, что *продуцируемый организмом* оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозил-радикал) NO в итоге *окисляется* до нитрат-аниона NO_3^- , количество которого сопоставимо с приведённым числом. Это подтверждается тем, что в отсутствие *внешних источников* нитрат-аниона его обнаруживают в моче, причём его повышенное выделение может быть вызвано теми или иными заболеваниями, что можно использовать в диагностических целях.

Таким образом, требуется более глубокий *анализ роли* нитрат-аниона NO_3^- в *организме*. Это, конечно, не распространяется на случаи отравления нитрат-анионом при однократном поступлении аномально высокого его количества. Последняя ситуация особенно часто возникает при неумеренном употреблении овощей и фруктов, обработанных повышенным количеством нитрата NO_3^- . *Продукты метаболизма* нитрат-аниона вызывают, как сказано выше, *превращение* оксигемоглобина в неспособный к связыванию с кислородом O_2 метгемоглобин, что вызывает *нарушение дыхания на клеточном уровне* и удушье.

2.9. Оксид азота(I) в окружающей среде

Вопрос освещён в статье [81].

В последнее время оксид азота(I) (оксид диазота, монооксид диазота, протоксид азота, гипоксид азота, ангидрид азотноватистой (гипоазотистая) кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$), диазин-1-оксид, веселящий газ, искусственный воздух) N_2O привлекает большое внимание биологов, химиков и экологов. Оксид азота(I) является *постоянной микропримесью воздуха*, его среднегодовая концентрация составляет 310^{-5} об.%. Исследования последних лет показывают постоянное повышение содержания N_2O в *атмосфере*. Это связано с тем, что при *среднем времени жизни молекулы* N_2O в *атмосфере* около 180 лет, происходит увеличение объёма *антропогенного загрязнения*; при это *пути естественной трансформации* оксида азота(I) отсутствуют, за исключением *фотохимических реакций в стратосфере*:



Оксид азота(I) N_2O при *обычных условиях* является *химически инертным соединением*, в *верхних слоях атмосферы* участвует в *разложении озонового слоя планеты*. Так, в *стратосфере* оксид азота(I) подвергается *фотолизу*:



и *взаимодействует с возбуждёнными атомами кислорода*, образуя оксид азота(II) NO и, таким образом, *способствуя разрушению озона* O_3 (первая

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

из приведённых выше *реакций*, $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_3$). Именно поэтому оксид азота(I) N_2O *влияет* на содержание озона, как в *тропосфере*, так и в *стратосфере*.

Оксид азота(I) является *долгоживущим парниковым газом* (см. раздел 2.1).

Ежегодно в *атмосферу* поступает более 20 миллионов тонн N_2O . *Основной вклад* (более двух третей) в выбросы вносят *естественные источники*.

К *естественным источникам* образования оксида азота(I) N_2O относятся *микробиологические процессы*, протекающие в почвах. N_2O образуется в *процессах нитрификации и денитрификации* в ходе *микробного разложения сложных органических соединений* по схеме:

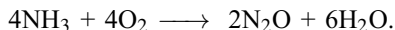


Оксид азота(I) N_2O поступает в *атмосферу*, тем самым *усиливая парниковый эффект*, или же используется дальше *микроорганизмами*, превращаясь в молекулярный азот N_2 и тем самым оказывая *меньшее воздействие на атмосферу*. Следовательно, при одних *условиях процесс* выделения оксида азота(I) *усиливается*, а при других – *ослабляется*. *Максимальное увеличение потока* N_2O происходит при *изменении климатических условий* (оттаивании почвы зимой и увлажнении летом). *Резкое увеличение выделения* оксида азота(I) после выпадения дождя во время летней засухи, обусловленное *неполной (незавершённой) денитрификацией*, может продолжаться от нескольких часов до нескольких суток.

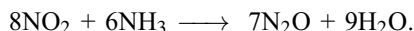
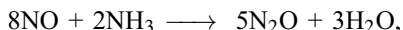
Среди *антропогенных источников* образования оксида азота(I) N_2O (оксид диазота, веселящий газ) на *первом месте* стоит *горение ископаемого топлива* (уголь, нефть, газ и т. д.). Во время *горения* под воздействием высокой температуры азот и кислород, находящиеся в воздухе, *реагируют* друг с другом. Количество образовавшегося оксида азота(I) пропорционально температуре *горения*. Кроме того, оксиды азота образуются в результате *горения* имеющихся в *топливе азотсодержащих веществ*. Сжигая *ископаемое топливо*, человечество ежегодно выбрасывает в *воздушный бассейн Земли* около 12 миллионов тонн оксидов азота. Немного меньше оксидов азота, около 8 миллионов тонн в год, поступает от *сжигания горючего* (бензин, дизельное *топливо* и т. д.) в двигателях внутреннего сгорания. Промышленностью во всём мире выбрасывается около одного миллиона тонн оксида азота(I) ежегодно.

Одним из *источников промышленных выбросов* оксида азота(I) N_2O в *атмосферу* является *производство* азотной кислоты HONO_2 (HNO_3). Общий объём её *производства* в России превышает 23.7 миллиона тонн в год. В данном *производстве* образование оксида азота(I) возможно по *двум направлениям*.

1. Во время *окисления аммиака* (азан, нитрид водорода, гидрид азота, гидридоазот, тригидрид азота, тригидридоазот) NH_3 в контактном аппарате:



2. В процессе низкотемпературного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком:



Количество образующегося оксида азота(I) N_2O зависит, кроме прочего, от условий окисления (температуры и давления), состава и срока службы платиноидного катализатора для окисления аммиака NH_3 , способа каталитической очистки, конструкции пароперегревателя и др.

Приведённые в пунктах 1 и 2 реакции нежелательны, поскольку они уменьшают выход оксида азота(II) NO из аммиака и, следовательно, выход целевого продукта – азотной кислоты HNO_3 . Образующийся оксид азота(I) N_2O при неправильном ведении процесса не только не разлагается, но и продуцируется в реакторе селективной очистки (реакции NO с NH_3 и NO_2 с NH_3) и соответственно выбрасываются в атмосферу с отработанными отходящими газами.

Большой вклад в выбросы N_2O вносят производства адипиновой (бутан-1,4-дикарбоновая, гександиовая, 1,6-гександиовая) кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ единичной мощностью 460 тысяч тонн в год. Газовые выбросы такого производства содержат около 45 % N_2O и 1.0 % оксидов азота NO_x (по объёму). Несмотря на то, что отходящие газы очищаются на установке термического разложения, отходящий газ, выходящий из камеры печи, содержит некоторое количество N_2O и NO_x .

2.10. Тропосферный озон. Аварийно химически опасные и вредные вещества, классы опасности. Предельно допустимая концентрация

По имеющимся данным [82], содержание тропосферного (приземный) озона O_3 (0.001–0.010 % по объёму) на два порядка ниже, чем стратосферного. По другим данным, концентрация озона в тропосфере в 5–6 раз ниже, чем в стратосфере. Суммарное количество озона в атмосфере очень мало, в миллион раз меньше, чем азота N_2 . Если собрать весь озон вместе у поверхности Земли, то получится слой миллиметра в три толщиной [82]. Механизм образования тропосферного озона совсем иной, нежели стратосферного, поскольку до поверхности Земли жёсткое солнечное излучение не доходит.

Существуют естественные источники O_3 , такие, как грозовые разряды и окисление биомассы (например, смолы хвойных деревьев, остатков водорослей и др.). Озон O_3 порождают дубы, сосны, пихты, эвкалипты и платаны.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

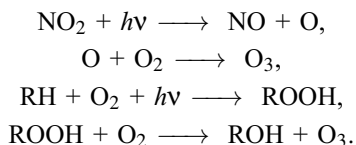
Кроме того, образование *тропосферного озона* является результатом *технологической деятельности человека*, прежде всего в мегаполисах, где высока концентрация теплоэлектростанций и автотранспорта. Озон образуется как результат *производства*, особенно «большой химии», *выбросов* промышленных предприятий и тепловых электростанций, выхлопов транспорта, главным образом самолётов и автомобилей. Возникновению озона способствуют пары бензина и растворителей.

Мощными генераторами озона являются так называемые «очистители-ионизаторы» воздуха, и их использование недопустимо.

Вырабатывают озон копировальные аппараты, лазерные принтеры. Поэтому при работе в помещениях с такими приборами необходимо соблюдать *технику безопасности*.

Существует международный термин «доиндустриальный озон», концентрация которого в *приземной атмосфере* в доиндустриальную эпоху составляла 10–20 мкг/м³. Развитие промышленности и особенно автотранспорта привело к значительному увеличению концентрации озона в *приземном воздухе*. Индустриально развитые страны столкнулись с этой бедой несколько десятилетий назад, а Россия – в конце 1990-х годов.

Выбрасываемые в *городскую атмосферу* оксиды азота и углеводороды претерпевают *фотохимические превращения*, конечным результатом которых является образование озона:



Рассмотрим близкие понятия – *аварийно химически опасные вещества* (АХОВ), ранее называемые *сильнодействующими ядовитыми веществами* (СДЯВ), *опасные химические вещества* и *вредные вещества*.

Сильнодействующие ядовитые вещества (СДЯВ) определялись как *химические соединения*, обладающие *высокой токсичностью* и способные при определённых условиях (в основном при авариях на *химически опасных объектах*) вызывать массовые отравления людей и животных, а также *заражать окружающую среду* [83].

Аварийно химически опасное вещество (АХОВ) – это *опасное химическое вещество*, применяемое в промышленности и сельском хозяйстве, при *аварийном выбросе (разливе)* которого может произойти *заражение окружающей среды* в поражающих *живой организм* концентрациях (токсодозах) [83–87].

Опасные химические вещества – *токсичные химические вещества*, применяемые в различных сферах (военном деле, промышленности, сельском

хозяйстве и т. п.), которые при применении (разливе, выбросе и т. п.) загрязняют окружающую среду и могут привести к гибели или поражению людей, животных и растений [88].

Вредное вещество – вещество, которое при контакте с организмом человека в случае нарушения требований безопасности может вызывать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые современными методами как в процессе работы, так и в отдалённые сроки жизни настоящего и последующих поколений [89, 90].

Замена понятия СДЯВ на АХОВ связана с рядом обстоятельств [85, 86].

1. Используемое ранее *определение* не в полной мере соответствовало адресности *веществ*, которые должны интересовать органы управления РСЧС (Единая государственная система предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций, или Российская система предупреждения и действий в чрезвычайных ситуациях) и гражданской обороны. Например, цианид калия KCN и мышьяк As в перечень СДЯВ не входили, поскольку использовались в расфасованном виде в небольшом количестве, не представляющем опасности возникновения очага массового поражения для населения в аварийных ситуациях. Защита от них относится к сфере техники безопасности.

2. Перед органами по делам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций (ГОЧС) возникла *проблема*, связанная с обеспечением безопасности населения при заражении источников водопотребления, которой ранее отводилось второстепенное внимание. То есть возникла необходимость в выделении *новой группы веществ*, которая по своему определению должна быть отличной от группы СДЯВ.

3. Введение понятия «*опасное химическое вещество*» оказалось не совсем удачным, поскольку к этому классу относятся практически все *вредные вещества*, используемые в промышленности, значительная часть из которых не представляет опасности в аварийных ситуациях.

В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями № 1, 2) и заменившим его ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с изменением № 1), по степени воздействия на организм человека АХОВ, опасные химические вещества и вредные вещества разделяются на 4 класса опасности [83, 88–103].

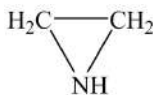
В списки АХОВ включены соединения, не все из которых нашли применение, причём поражающее действие многих из этих веществ могут проявиться отнюдь не только при авариях. В этом смысле, безотносительно к задачам органов ГОЧС, термин «*вредные вещества*» представляется более точным.

В ряде случаев при отнесении АХОВ, опасных химических веществ, вредных веществ к классам опасности указывается среда, для которой осуществляется нормирование (в частности, воздух рабочей зоны [90, 91], воздух населённых мест [93, 94], атмосферный воздух [95–98]).

Ниже приведены некоторые АХОВ, *опасные химические вещества и вредные вещества*, отнесённые к различным классам опасности.

1-й класс, чрезвычайно опасные:

- бериллий Ве и его соединения;
- 3,4-бензпирен (бенз[*a*]пирен, 3,4-бенз[*a*]пирен, 1,2-бензпирен, бенз[*p,q,r*]тетрафен, бенз[*d,e,f*]хризен) (см. раздел 2.7);
- этиленимин (1,2-этиленимин, α,β -этиленимин, этенимин, 1,2-этенимин, α,β -этенимин, этилимин, 1,2-иминоэтан, α,β -иминоэтан, диметиленимин, аминоэтилен, аминоэтен, азациклопропан, азиран, моноазиран, азиридин, этиридин, дигидроазиридин, дигидро-1*H*-азиридин, дигидроазиридин, эверамин);



Этиленимин

- гидразин (диамин, диамид, диазан, тетрагидрид диазота, тетрагидридо-
диазот) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ (N_2H_4);
- озон (трикислород, трёхатомный кислород) O_3 ;
- N-нитрозамины $\text{R}(\text{R}')\text{N}=\text{O}$;
- фтороводород (фторид водорода, гидрофторид, гидрид фтора) HF ;
- фосфор Р белый или жёлтый;
- ботулотоксин (ботулинический токсин, токсин ботулизма, BoNT) – *ней-
ротоксин белковой природы, вырабатываемый бактериями Clostridium
botulinum*; сильнейший органический яд из известных науке органиче-
ских токсинов и одно из самых ядовитых веществ;
- винилхлорид (моновинилхлорид, хлорвинил, монохлорвинил, хлорэти-
лен, хлорэтен, монохлорэтилен, монохлорэтен, этиленхлорид, этенхло-
рид, этиленмонохлорид, этенмонохлорид) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$;
- оксид-хлорид фосфора(V) (оксид-трихлорид фосфора(V), оксид-
трихлорид фосфора, хлорид-оксид фосфора(V), трихлорид-оксид
фосфора(V), трихлорид-оксид фосфора, хлорид оксофосфора(V),
трихлорид оксофосфора(V), трихлорид оксофосфора, трихлор-
оксид фосфора(V), трихлороксид фосфора, оксохлорид фосфо-
ра(V), оксотрихлорид фосфора(V), оксотрихлорид фосфора, фос-
фор(V)оксохлорид, фосфор(V)оксотрихлорид, фосфороксотрихлорид,

- фосфор(V)трихлориδοоксид, фосфортрихлориδοоксид, фосфорил-хлорид, трихлорфосфиноксид, трихлорфосфороксид, хлорангидрид ортофосфорной кислоты $(\text{HO})_3\text{P}=\text{O}$ (H_3PO_4) POCl_3 ;
- оксид ванадия(V) (пентаоксид диванадия) V_2O_5 ;
 - соединения хрома(VI) Cr(VI) ;
 - соединения мышьяка As ;
 - оксид селена(IV) (диоксид селена, диоксидоселен, диоксоселен, ангидрид селенистой (триоксоселеновая) кислоты (триоксоселенат диводорода, селенит диводорода, гидроселенит водорода, биселенит водорода, дигидроксидоксидоселен) $\text{O}=\text{Se}(\text{OH})_2$ (H_2SeO_3), селенистый ангидрид, оксоселаноксид) SeO_2 ;
 - кадмий Cd и его соединения;
 - карбонат бария BaCO_3 (иногда карбонат бария относят ко 2-му классу опасности);
 - таллий Tl и его соединения;
 - ртуть Hg , катион метилртути CH_3Hg^+ , соединения ртути: диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, хлорид (каломель) Hg_2Cl_2 ртути(I), оксид HgO , ацетат $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, нитрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, хлорид (сулема) HgCl_2 , амидохлорид (хлорид аминортути, неплавкий белый преципитат, ртуть осадочная белая) $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, бромид HgBr_2 , иодид HgI_2 ртути(II) и др.;
 - свинец Pb и его соединения;
 - полоний Po , протактиний Pa , уран U , плутоний Pu и их соединения и др.

2-й класс, высокоопасные:

- водород (диводород) H_2 ;
- бензол ([6]аннулен) C_6H_6 ;

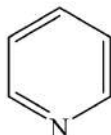


Бензол

- синильная (циановодородная, гидроциановая) кислота (цианид водорода, циановодород, метаннитрил, формонитрил, АС) $\text{HC}\equiv\text{N}$;
- цианиды натрия $\text{NaC}\equiv\text{N}$ и калия $\text{KC}\equiv\text{N}$;
- акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, НАК, винилцианид, цианэтилен, цианэтен, пропеннитрил, 2-пропеннитрил, проп-2-еннитрил, карбакрил, аллилнитрил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$;

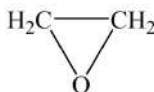
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

- бензонитрил (нитрил бензойной кислоты C_6H_5COOH , бензолнитрил, фенилнитрил, фенилцианид, цианобензол) $C_6H_5C\equiv N$;
- акриламид (амид акриловой кислоты $CH_2=CH-COOH$, виниламид, этиленкарбоксамид, этенкарбоксамид, карбамоилэтилен, карбамоилэтен, пропенамид, 2-пропенамид, проп-2-енамид) $CH_2=CH-CONH_2$;
- метиламин (монометиламин, N-метиламин, карбиламин, метанамин, аминометан) CH_3NH_2 ;
- анилин (аминобензол, фениламин, бензоламин) $C_6H_5NH_2$;
- диметиламин (N,N-диметиламин, метилметанамин, N-метилметанамин, N-метил-1-метанамин) $(CH_3)_2NH$;
- пиридин (азабензол, азин) (иногда пиридин относят к 3-му классу опасности);



Пиридин

- азотистоводородная кислота (азид водорода, азидоводород, тринитрид водорода, тринитридоводород; азоимид, диазоимид, 1,2-дидегидротриазен-2-ий-3-ид) $HN=N^+=N^- \rightleftharpoons HN^--N^+\equiv N$ (HN_3) и азид (тринитрид) натрия NaN_3 ;
- гидроксиды натрия (каустическая сода, каустик) $NaOH$ и калия (каустический поташ) KOH ;
- фенол (монофенол, гидроксибензол, моногидроксибензол, карболовая кислота, феновая кислота, фенилгидрат) C_6H_5OH ;
- этиленоксид (1,2-этиленоксид, α,β -этиленоксид, этеноксид, 1,2-этеноксид, α,β -этеноксид, этилоксид, этиленэпиоксид, этенэпиоксид, диметиленоксид, 1,2-оксидозтан, α,β -оксидозтан, эпоксиэтан, 1,2-эпоксиэтан, α,β -эпоксиэтан, оксациклопропан, оксиран, монооксиран, дигидрооксирен, 2,3-дигидрооксирен);



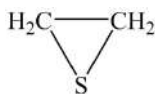
Этиленоксид

- пероксид водорода (пероксид диводорода, гидропероксид водорода, диоксид водорода, диоксид диводорода, диоксидодиводород) H_2O_2 ;

- формальдегид (формилальдегид, муравьиный альдегид, метановый альдегид, метиловый альдегид, метилальдегид, метальдегид, метаналь, оксометан, метиленоксид, формилгидрид, карбонилгидрид, формоль) HCH=O ;
- акролеин (акриловый (винилмуравьиный, этиленмуравьиный, этенмуравьиный, пропеновый, 2-пропеновый, проп-2-еновый) альдегид, акрилальдегид, акральдегид, акрол, винилальдегид, винилформальдегид, этиленальдегид, этенальдегид, пропеналь, 2-пропеналь, проп-2-еналь, проп-2-ен-1-аль, пропенальдегид, 2-пропенальдегид, аллилальдегид) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH=O}$;
- муравьиная (формиатная, метановая) кислота (гидроксидооксидоуглерод) HCOOH ;
- щавелевая (этандиовая, 1,2-этандиовая, этан-1,2-диовая, этандиоловая, 1,2-этандиоловая, этан-1,2-диолювая, этандионовая, 1,2-этандионовая, этан-1,2-дионовая) кислота (оксалат диводорода) $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$);
- ацетонциангидрин (2-пропанонциангидрин, пропан-2-онциангидрин, 2-метиллактонитрил, α -метиллактонитрил, 2-гидроксиизобутиронитрил, α -гидроксиизобутиронитрил, 2-гидрокси-2-метилпропионитрил, α -гидрокси- α -метилпропионитрил, 2-гидрокси-2-метилпропаннитрил, α -гидрокси- α -метилпропаннитрил, 2-оксиданил-2-метилпропионитрил, α -оксиданил- α -метилпропионитрил, 2-оксиданил-2-метилпропаннитрил, α -оксиданил- α -метилпропаннитрил, 2-метил-2-гидроксипропионитрил, α -метил- α -гидроксипропионитрил, 2-метил-2-гидроксипропаннитрил, α -метил- α -гидроксипропаннитрил, 2-метил-2-оксиданилпропионитрил, α -метил- α -оксиданилпропионитрил, 2-метил-2-оксиданилпропаннитрил, α -метил- α -оксиданилпропаннитрил, 2-циано-2-пропанол, 2-циано-2-гидроксипропан, α -циано- α -гидроксипропан) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{N}$;
- этаноламин (2-этанолламин, β -этанолламин, моноэтанолламин, 2-гидроксиэтиламин, β -гидроксиэтиламин, гидроксизтиламин, 2-этилоламин, β -этилоламин, этилоламин, моноэтилоламин, 2-амино-1-этанол, 2-аминоэтан-1-ол, β -аминоэтанол, аминоэтанол, 2-аминоэтиловый спирт, β -аминоэтиловый спирт, глицинол, коламин, MEA) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- формамид (амид муравьиной кислоты HCOOH , метанамид, N-формиламин, формиламин, карбамальдегид, аминформальдегид, гидроксидонитридокарбонат) HCONH_2 ;
- N,N-диметилформамид (диметилформамид, N,N-диметиламин (диметиламин) муравьиной кислоты HCOOH , N,N-диметилметанамид, диметилметанамид, N-формилдиметиламин, DMFA, DMF) $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$;
- нитрит натрия NaNO_2 (технический NaNO_2 относится к 1-му классу опасности);

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

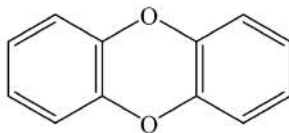
- фтор F_2 ;
- фосфин (монофосфин, фосфан, фосфористый водород, фосфид водорода, гидрид фосфора, гидридофосфор, тригидрид фосфора, тригидридофосфор, PH) PH_3 ;
- ортофосфорная (фосфорная, тетраоксофосфорная) кислота (ортофосфат (фосфат) триводорода, тригидроксидооксидофосфор) $(HO)_3P=O$ (H_3PO_4);
- сероводород (сернистый водород, сульфид водорода, дигидросульфид, дигидрид серы, NG) H_2S ;
- метантиол (метилтиол, тиометан, тиометанол, метилмеркаптан, меркаптометан, метиловый тиоспирт, тиометиловый спирт, метилгидросульфид, метилсульфан) CH_3SH ;
- этантиол (этилтиол, тиоэтан, тиоэтанол, этилмеркаптан, меркаптоэтан, этиловый тиоспирт, тиоэтиловый спирт, этилгидросульфид, этилсульфан) CH_3CH_2SH ;
- этиленсульфид (1,2-этиленсульфид, α,β -этиленсульфид, этенсульфид, 1,2-этенсульфид, α,β -этенсульфид, этилсульфид, этиленэписульфид, этенэписульфид, диметиленсульфид, 1,2-сульфидоэтан, α,β -сульфидоэтан, эпителиоэтан, 1,2-эпителиоэтан, тиациклопропан, тиран, монотиран, дигидротиран, 2,3-дигидротиран, сульфуран);



Этиленсульфид

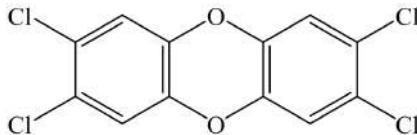
- сероуглерод (сульфид углерода(IV), дисульфид углерода, бисульфид углерода, тиоангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), дитиоугольный ангидрид, сульфоугольный ангидрид, дисульфидоуглерод, дитиоксометан, метандитион) CS_2 ;
- тиомочевина (тиокарбамид, сульфокарбамид, тиокарбонилдиамид, тиокарбонилдиамин, диаминотиометанон, аминотиокарбоксамид, аминотиоамид, аминотиокетон, диаминотиокетон) $(H_2N)_2C=S \rightleftharpoons \rightleftharpoons HN=C(NH_2)SH$;
- серная кислота (тетраоксосерная кислота, сульфат диводорода, тетраоксосульфат диводорода, гидросульфат водорода, бисульфат водорода, дигидроксидодиоксидосера) $(HO)_2SO_2$ (H_2SO_4);
- хлор Cl_2 ;

- хлороформ (трихлорметан, метенилтрихлорид, метенилхлорид, метилидинтрихлорид, метилидинхлорид, метантрихлорид, метилтрихлорид, формилтрихлорид) CHCl_3 ;
- тетрахлорметан (перхлорметан, тетрахлорид углерода, метантетрахлорид, тетраформ, тетразол) CCl_4 ;
- 1,2-дихлорэтан (α,β -дихлорэтан, *сим*-дихлорэтан, дихлор-1,2-этан, этилендихлорид, этендихлорид, этиленхлорид, этенхлорид, 1,2-этилидендихлорид, гликольдихлорид, гликольхлорид) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$;
- полихлордифенилы (полихлорбифенилы, полихлорированные – дифенилы, 1,1'-дифенилы, бифенилы, 1,1'-бифенилы, фенилбензолы) и полихлorterфенилы;
- хлорциан (хлорцианид, цианид хлора, хлорцианоген, цианхлорид, цианогенхлорид, хлорангидрид циановой (цианатная, нитридооксоугольная) кислоты (оксонитридокарбонат(IV) водорода) $\text{HOC}\equiv\text{N}$ (существующей в свободном состоянии в виде изоформы – изоциановой кислоты (изоцианат водорода) $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$), СК) $\text{ClC}\equiv\text{N}$;
- полихлордибенздиоксины – полихлорпроизводные дибенз[*b,e*]-1,4-диоксина (дибенз-1,4-диоксин, дибенз-*пара*-диоксин, дибенздиоксин, фенодиоксин, дифенилендиоксид, оксатрен);



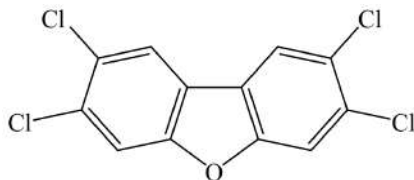
Дибенз[*b,e*]-1,4-диоксин

Приведём структурную формулу 2,3,7,8-тетрахлордибенз[*b,e*]-1,4-диоксина (2,3,7,8-тетрахлордибенз-*пара*-диоксин, тетрахлордибенз-1,4-диоксин, тетрахлордибенз-*пара*-диоксин, тетрахлордибенздиоксин, 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDBD, TCDD, TCDBD, диоксин, тетрадиоксин, 2,3,7,8-тетрахлороксатрен) – одного из наиболее токсичных хлорпроизводных дибензо[*b,e*]-1,4-диоксина:



2,3,7,8-Тетрахлордибенз[*b,e*]-1,4-диоксин

- полихлордифенофураны, в том числе 2,3,7,8-тетрахлорбензофуран (2,3,7,8-тетрахлорбензо[*b,d*]фуран, 2,3,7,8-TCDBF, TCDBF, 2,3,7,8-TCDF, TCDF);



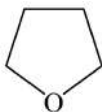
2,3,7,8-Тетрахлордифензофуран

- фосген (дихлорангидрид угольной кислоты $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), карбонилхлорид, карбонилдихлорид, дихлорметанон, дихлорформальдегид, хлорформилхлорид, оксид-дихлорид углерода, P-10, CG) $COCl_2$;
- хлорная кислота (перхлорная кислота, тетраоксохлорная кислота, перхлорат водорода, тетраоксохлорат водорода, гидроксидтриоксидохлор) $HOClO_3$ ($HClO_4$) (водный раствор с массовой долей $HClO_4$ не более 50 %);
- хлорпикрин (трихлорнитрометан, нитротрихлорметан, нитрохлороформ, PS) CCl_3NO_2 ;
- хлорид фосфора(III) (трихлорид фосфора, фосфортрихлорид, трихлоридофосфор, трихлорфосфин, трихлорфосфан) PCl_3 ;
- арсин (мышьяковистый водород, арсенид водорода, тригидрид мышьяка, SA) AsH_3 ;
- бром Br_2 ;
- бромметан (монобромметан, броманилметан, метилбромид) CH_3Br ;
- бромбензол (монобромбензол, броманилбензол, фенилбромид) C_6H_5Br ;
- иод I_2 ;
- водорастворимые соли бария: ацетат $Ba(CH_3COO)_2$, нитрит $Ba(NO_2)_2$, нитрат $Ba(NO_3)_2$, фторид BaF_2 , хлорид $BaCl_2$ и др.

3-й класс, умеренноопасные:

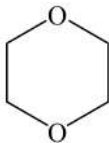
- ортоборная (борная, триоксоборная) кислота (гидроксид бора, тригидроксид бора, тригидроксидобор, тригидроксидобор, тригидроксидоборан, ортоборат (борат, триоксоборат) триводорода) $B(OH)_3$ (H_3BO_3);
- толуол (метилбензол, монометилбензол, фенилметан) $C_6H_5CH_3$;
- 1,2-, 1,3- и 1,4-ксилолы (2-, 3- и 4-ксилолы, *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолы, 1,2-, 1,3- и 1,4-диметилбензолы, 2-, 3- и 4-метилтолуолы) $C_6H_4(CH_3)_2$;
- этилбензол (α -метилтолуол, фенилэтан, бензилметан) $C_6H_5CH_2CH_3$;
- стирол (фенилэтилен, фенилэтен, фенэтилен, фенэтен, винилбензол, этилбензол) $C_6H_5CH=CH_2$ (иногда стирол относят ко 2-му классу опасности);

- ацетонитрил (нитрил уксусной (метанкарбоновая, метилмуравьиная, этановая, этиловая) кислоты (карбоксиметан) CH_3COOH , метанкарбонитрил, этаннитрил, этилнитрил, метилцианид, цианометан) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$;
- дифениламин (N,N-дифениламин, N-фениланилин, фениланилин, N-фениламинобензол, фениламинобензол, N-фенилбензоламин, фенилбензоламин, анилинобензол) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$;
- триметиламин (N,N,N-триметиламин, диметилметанамина, N,N-диметилметанамина) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$;
- метанол (карбинол, гидроксиметан, метилгидрат, гидроксид метила, метиловый спирт, древесный спирт) CH_3OH ;
- бензиловый спирт (фенилметиловый спирт, фенилметанол, бензолметанол, фенилкарбинол, бензолкарбинол, α -гидрокситолуол, α -толуенол, гидроксиметилбензол, метилолбензол, бенталол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$;
- 1,2-этандиол (этан-1,2-диол, 1,2-дигидроксиэтан, 2-гидроксиэтанол, этиленгликоль, моноэтиленгликоль, гликоль, этиленовый спирт) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- анизол (метилфениловый эфир, фенилметиловый эфир, метилфенилоксид, фенилметилоксид, метоксибензол, феноксиметан) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$;
- тетрагидрофуран (тетраметиленоксид, циклотетраметиленоксид, оксациклопентан, фуранидин, оксолан, диэтиленоксид, диэтеноксид, бутиленоксид, бутенексид, бутан- α,δ -оксид, 1,4-эпоксибутан, THF);



Тетрагидрофуран

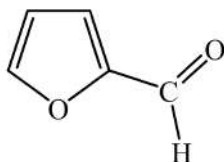
- 1,4-диоксан (para-диоксан, диоксан, тетрагидро-1,4-диоксин, тетрагидро-para-диоксин, 1,4-диоксациклогексан, 1,4-диэтилендиоксид, диэтилендиоксид, ди(этиленоксид), диоксиэтиленовый эфир, диэтиленовый эфир, этиленовый эфир, гликольэтиленовый эфир, этиленовый эфир 1,2-этандиола $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$);



1,4-Диоксан

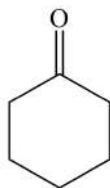
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

- ацетальдегид (ацетилальдегид, уксусный альдегид, этановый альдегид, этиловый альдегид, этилальдегид, этальдегид, метилформальдегид, этаналь, альдоцит, 1-оксапропилен, 1-оксапропен, ацетилгидрид) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$;
- бензальдегид (бензойный альдегид, фенилмуравьиный альдегид, бензолкарбоксальдегид, бензолкарбальдегид, бензолкарбональ, бензолметаналь, фенилметаналь, бензолметилаль, фенилметилаль, бензоилгидрид) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$;
- 2-фуральдегид (2-фурфуральдегид, фурфурол, фурфураль, 2-фурилметаналь, 2-фуранкарбоксальдегид, фуран-2-карбоксальдегид, 2-фурилкарбоксальдегид, фурил-2-карбоксальдегид, 2-фуранкарбальдегид, фуран-2-карбальдегид, 2-фуранальдегид, фуран-2-альдегид, 2-фуранкарбональ, 2-формилфуран, 2-фуроилгидрид; синонимические названия с заменой «2» на «а») $\text{FuCH}=\text{O}$ ($\text{Fu} = 2\text{-фурил}$);



2-Фуральдегид

- ацетофенон (α -ацетофенон, метилфенилкетон, фенилметилкетон, ацетилбензол, бензоилметан, 1-фенил-1-этанон, 1-фенилэтан-1-он, 1-фенилэтанон, фенилэтанон) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$;
- циклогексанон (кетоциклогексан, оксоциклогексан, кетогексаметилен, пимелинкетон);



Циклогексанон

- уксусная (метанкарбоновая, метилмуравьиная, этановая, этиловая) кислоту (карбоксиметан) CH_3COOH ;
- акриловая (винилкарбоновая, этиленкарбоновая, этенкарбоновая, винилмуравьиная, этиленмуравьиная, этенмуравьиная, пропенная, 2-пропенная, проп-2-еновая) кислота (карбоксиэтилен, карбоксиэтен) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$;

- бензойная (бензолкарбоновая, бензолмуравьиная, фенилмуравьиная, бензолметановая, бензолметиловая, фенилметановая, фенилметиловая) кислота (карбоксибензол) C_6H_5COOH ;
- винилацетат (этинилацетат, виниловый (этиниловый, этиленовый) эфир уксусной кислоты CH_3COOH , винилэтанойт, этинилэтанойт, ацетоксиэтилен, ацетоксиэтен) $CH_2=CH-OCOCH_3$;
- мочеви́на (карбамид, диамид угольной кислоты $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), карбонилдиамид, карбонилдиамин, диаминометанон, аминокетон, диаминокетон) $(H_2N)_2C=O$;
- оксид азота(II) (монооксид азота, нитрозильный радикал) NO ;
- оксид азота(IV) (диоксид азота, NO) NO_2 (иногда оксид азота(IV) относят ко 2-му классу опасности);
- нитрометан (нитрокарбол) CH_3NO_2 ;
- азотная кислота $HONO_2$ (HNO_3);
- нитраты натрия (чилийская селитра) $NaNO_3$ и калия (калиевая селитра) KNO_3 ;
- трифторуксусная (трифторэтановая, перфторуксусная, перфторэтановая) кислота CF_3COOH ;
- тиофенол (тиофенат, бензолтиол, фенилтиол, фенилмеркаптан, фенилгидросульфид, фенилсульфан, меркаптобензол, сульфгидрилбензол, сульфанилбензол) C_6H_5SH ;
- оксид серы(IV) (диоксид серы, диоксидосера, диоксосера, ангидрид сернистой (триоксосерная) кислоты (триоксосульфат диводорода, сульфит диводорода, гидросульфит водорода, бисульфит водорода, дигидроксидиоксидосера) $O=S(OH)_2$ (H_2SO_3), сернистый ангидрид, сернистый газ, оксосульфанооксид) SO_2 ;
- хлороводород (хлорид водорода, гидрохлорид, гидрид хлора) и хлороводородная (соляная) кислота HCl ;
- хлорметан (моноклорметан, хлоранилметан, метилхлорид) CH_3Cl ;
- хлорбензол (моноклорбензол, хлоранилбензол, фенилхлорид) C_6H_5Br ;
- бромоводород (бромид водорода, гидробромид, гидрид брома) и бромоводородная кислота HBr ;
- иодоводородная кислота HI и др.

4-й класс, малоопасные:

- метан (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 ;
- этан (метилметан, диметил, биметил, этилгидрид) CH_3CH_3 (C_2H_6);
- гексан (1-гексан, *n*-гексан, гексилгидрид, метилпентан, этилбутан, дипропил, бипропил) $CH_3(CH_2)_4CH_3$ (*n*- C_6H_{14});

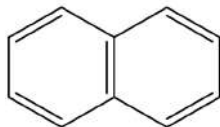
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

- циклогексан (гексаметилен, гексанафтен, гексагидробензол, бензолгексагидрид) $(\text{CH}_2)_6$ (C_6H_{12});



Циклогексан

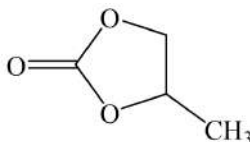
- этилен (этен) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (C_2H_4);
- 1,3-бутадиен (α,γ -бутадиен, бута-1,3-диен, бутадиен-1,3, дивинил, бивинил, винилэтилен, винилэтен, диэтилен, диэтен, биэтилен, биэтен, эритрен) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (C_4H_6);
- изопрен (2-метил-1,3-бутадиен, β -метил- α,γ -бутадиен, 2-метилбута-1,3-диен, 2-метилбутадиен-1,3, 2-метилдивинил, β -метилдивинил, 2-метилбивинил, β -метилбивинил, изопентадиен) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ (C_5H_8);
- нафталин (бицикло[4.4.0]дека-1,3,5,7,9-пентаен, бицикло[4.4.0]декапента-1,3,5,7,9-ен) C_{10}H_8 ;



Нафталин

- ацетилен (этин, этенилен) $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (C_2H_2);
- аммиак (азан, нитрид водорода, гидрид азота, гидридоазот, тригидрид азота, тригидридоазот) NH_3 ;
- этанол (метилметанол, метилкарбинол, гидроксиэтан, гидроксиметилметан, метилолметан, этиловый спирт, винный спирт, зерновой спирт) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
- диметиловый эфир (метиловый эфир, древесный эфир, диметил оксид, метилоксид, метоксиметан, оксибисметан, оксобисметан, 2-оксапропан) $(\text{CH}_3)_2\text{O}$;
- диэтиловый эфир (этиловый эфир, серный эфир, эфир, диэтилоксид, этилоксид, этоксиэтан, 1,1'-оксибисэтан, 1,1'-оксобисэтан, 3-оксапентан) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$;
- кислород (дискислород) O_2 ;
- ацетон (метилкетон, диметилкетон, метилметилкетон, диметилформальдегид, пропанон, 2-пропанон, пропан-2-он, 2-кетопропан, β -кетопропан, пропанкетон, пироуксусный эфир) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$;

- этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты, уксусноэтиловый эфир, этилэтаноат, ацетоксиэтан) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$;
- метилакрилат (метилловый эфир акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, метил-2-пропеноат, метил-2-пропенат, метилпроп-2-еноат, метилпроп-2-енат, метоксикарбонилэтилен, метоксикарбонилэтен) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$;
- диметилкарбонат (метилкарбонат, диметилловый эфир угольной кислоты $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), метоксикетон, диметоксикетон) $\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2$;
- пропиленкарбонат (циклический пропиленкарбонат, 1,2-пропиленкарбонат, циклический 1,2-пропиленкарбонат, пропенкарбонат, 1,2-пропенкарбонат, циклический 1,2-пропенкарбонат, циклический пропиленовый (пропеновый) эфир угольной кислоты $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), циклический карбонат пропиленгликоля (монопропиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, метилэтиленгликоль, метилэтенгликоль, 1,2-пропандиол, пропан-1,2-диол, 1,2-дигидроксипропан) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, 1,2-пропандиилкарбонат, пропан-1,2-диилкарбонат, 1,2-пропандиолкарбонат, пропан-1,2-диолкарбонат, (циклический) 1-метилэтиленкарбонат, (циклический) 1-метилэтенкарбонат, 4-метил-1,3-диоксолан-2-он, 4-метил-2-оксо-1,3-диоксолан, 4-метил-2-диоксалон, 4-метилдиоксалон);



Пропиленкарбонат

- оксид углерода(II) (монооксид углерода, угарный газ) CO ;
- оксид углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидоксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 ;
- нитробензол (мононитробензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$;
- диметилсульфоксид (метилсульфоксид, метансульфинилметан, метилсульфинилметан, сульфинилбисметан, 2-тиапропан-2-оксид, DMSO) $(\text{CH}_3)_2\text{S}\rightarrow\text{O}$;
- фторид серы(VI) (гексафторид серы, гексафторсера, гексафтор-λ6-сульфан, элегаз, соновью) SF_6 ;
- дихлорметан (метилендихлорид, метиленбихлорид, метиленхлорид, метандихлорид, метанбихлорид) CH_2Cl_2

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

и др.

Учитывая, что к *первому классу опасности* причислен ботулотоксин (ботулинический токсин, токсин ботулизма, BoNT), мы считаем нужным *дополнить перечень АХОВ, опасных химических веществ и вредных веществ 1-го класса* рядом других *чрезвычайно ядовитых токсинов*:

- тетродотоксин – *сильный небелковый яд нейропаралитического действия*;
- батрахотоксин – *сильнейший яд небелковой природы* из группы стероидных алкалоидов;
- диамфотоксин – *одноцепочечный полипептид, сильнейший яд животного происхождения*;
- палитоксин – *токсин небелковой природы*, продуцируемый некоторыми представителями морских беспозвоночных; является одним из *самых токсичных веществ*, обнаруженных в *живой природе*, и одновременно одним из *самых сложных по структуре веществ природного происхождения*;
- рицин – *белковый (альбуминовый) токсин* растительного происхождения; содержится (0.1 масс. %) в оболочке семян клещевины обыкновенной (*Ricinus communis*) – масличного, лекарственного и декоративного садового растения семейства Молочайные (*Euphorbiaceae*); жмых, остающийся после получения касторового масла, содержит 3 масс. % рицина;
- абрин – *высокотоксичный белок*, содержащийся в семенах индийского лакричника (чёрточник молитвенный *Abrus precatorius*) – растения из семейства Бобовые (*Fabaceae*); по *токсичности* превосходит рицин.

Вещества 1-го и 2-го *классов опасности* способны образовывать *опасные* для жизни концентрации даже при незначительных утечках.

В настоящее время разрабатывается Технический регламент «О безопасности химической продукции», который будет иметь собственную *классификацию химической продукции*, обладающей *острой токсичностью*.

Озон O_3 – газ, относящийся к *классу веществ, чрезвычайно опасных*. В *классификации веществ по степени опасности* озону присвоен *высший класс опасности* – первый (у хлора Cl_2 – второй) [82]. Озон – один из *главных и опасных компонентов фотосмога*.

Ядовитость озона растёт одновременно с *потеплением климата* на Земле и с выделением в *приземную часть атмосферы* всё большего количества *промышленных и транспортных отходов*, особенно автомобильных выхлопов. В тепле и под лучами *Солнца* озон O_3 становится настолько *опасным*, что по *стандартам*, принятым в мире, его приравнивают к *боевым отравляющим веществам*. Ввиду *высокой химической активности* озона для проявления его *токсического действия* требуется минимум концентрации.

В этом плане озон является *почти идеальным боевым отравляющим веществом* и, видимо, только по причине технических трудностей не оказался первым в истории применения *химического оружия* в Первую мировую войну (печальное первенство, как известно, принадлежит хлору Cl_2). К счастью, с точки зрения военных, у озона есть крупный *недостаток* – резкий запах.

По российскому ГОСТу *предельно допустимая концентрация озона*, выше которой его воздействие *опасно* для человека, составляет 120 мкг/м^3 , или около 0.05 млн^{-1} . В России установлены следующие значения *предельно допустимой концентрации* (ПДК) для озона: для жилых зон – 30 мкг/м^3 (в среднем за сутки), для кратковременного воздействия – 160 мкг/м^3 (среднее за 30 минут и не более 1% времени за год). В странах Европейского Союза ограничения ещё жёстче – не более 110 мкг/м^3 [82].

В соответствии с одной из *дефиниций*, *предельно допустимая концентрация* (ПДК) – концентрация, которая при ежедневном воздействии на человека в течение длительного времени (50 лет) не вызывает патологических изменений или заболеваний, обнаруживаемых *современными методами диагностики*. Она относится к 8-часовому рабочему дню и не может использоваться для *оценки опасности аварийных ситуаций* в связи со значительно меньшими интервалами воздействия *аварийно химически опасных веществ* (АХОВ).

Предельно допустимая концентрация (ПДК) – максимальное значение *вредного фактора*, которое, воздействуя на человека, не вызывает у него или у его потомства патологических изменений даже скрытых и временно компенсируемых, в том числе заболеваний, изменений реактивности, адаптационно компенсаторных возможностей, иммунологических реакций, нарушений физиологических циклов, а также психологических нарушений.

По аналогии применяется термин «*предельно допустимый уровень*» (ПДУ) *потока* (или *доза*) *энергии* [16].

Согласно *определению*, данному И. В. Саноцким, *предельно допустимая концентрация* (ПДК) *химического соединения* во *внешней среде* – это такая концентрация, при воздействии которой на *организм человека* периодически или в течение всей жизни – прямо или опосредованно через *экологические системы* – не возникает соматических или психических заболеваний (в том числе скрытых и временно компенсированных) или изменений состояния здоровья, выходящих за пределы *приспособительных физиологических реакций*, обнаруживаемых *современными методами* сразу или в отдалённые сроки жизни настоящего и последующих поколений [104, 105].

Игорь Владимирович Саноцкий был главным научным сотрудником Научно-исследовательского института медицины труда имени академика Н. Ф. Измерова РАМН (г. Москва), доктор медицинских наук, профессор, член-корреспондент РАМН, являлся членом редколлегии журналов «Токсикологический вестник» и «Прикладная токсикология». Научные исследования И. В. Саноцкого посвящены *наиболее актуальным проблемам* общей

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

и частной токсикологии, санитарной токсикологии. Развивая профилактическое направление, Игорь Владимирович особое внимание уделял *вопросам токсикометрии, исследованию закономерности «доза – время – эффект», теории и практике гигиенического нормирования химических веществ в окружающей среде, проблемам прогнозирования хронических эффектов в краткосрочных экспериментах*. И. В. Саноцким совместно с коллективом его учеников и последователей обоснованы новые биологические маркёры потенциальной и реальной опасности ядов; формализованы критерии вредности действия химикатов, предложены методы дифференцирования состояния напряжения физиологической адаптации, которое и является признаком вредного действия, от временно скрытой компенсации патологического процесса. Одним из первых И. В. Саноцкий оценил опасность отдалённых последствий интоксикации промышленными химическими веществами (мутагенного, гонадотропного, эмбриотропного, тератогенного и канцерогенного эффектов, ускоренного старения), разработал методологические подходы регламентирования содержания таких ядов в воздухе рабочей зоны. Профессором И. В. Саноцким сформулированы основные принципы обеспечения химической безопасности (опережающая токсикометрия; примат медицинских и экологических показаний перед экономическими критериями и технической достижимостью сегодняшнего дня; пороговость всех форм биологического действия экотоксикантов, включая мутагенное и канцерогенное), обоснован алгоритм противохимической защиты. Особое место в исследованиях И. В. Саноцкого занимала проблема связи количества химического раздражителя с качеством реакции живой системы. Им установлена зона угнетения жизнедеятельности при снижении 69 доз (концентраций) экотоксиканта и предложен новый стандарт – «зона оптимальной жизнедеятельности» с двумя (или более) порогами вредного действия; открыто явление «возвращения действия» на примере радиотория ($^{228}\text{Th}_{90}$). В наиболее поздний период своей научной деятельности И. В. Саноцкий исследовал взаимодействия молекулярных систем противохимической адаптации, клеточного и гуморального иммунитета; занимался вопросами прогнозирования биологических эффектов волокнистых материалов на основе «биохимического профиля», оценкой вероятности возникновения неблагоприятных эффектов в зависимости от степени превышения стандартов безопасности; разрабатывал подходы и средства паллиативной защиты работающих [106].

Для ликвидации диспропорции между числом новых химических веществ и числом разрабатываемых гигиенических нормативов в санитарное законодательство наряду с ПДК введены временные ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) и ориентировочные допустимые уровни (ОДУ).

Обоснование временных нормативов проводится с использованием ускоренных экспериментальных и расчётных методов, а также по аналогии с ранее нормированными структурно близкими соединениями [104, 105].

Всемирная организация здравоохранения отнесла озон O_3 к веществам беспорогового действия, то есть любая концентрация этого газа в воздухе опасна для здоровья человека – он сильнейший канцероген. Он оказывает общетоксическое, раздражающее, канцерогенное, мутагенное, генотоксическое действие и влияет на дыхательные ферменты аналогично ионизирующей радиации. Вызывает усталость, головную боль, тошноту, рвоту, раздражение дыхательных путей, кашель, расстройство дыхания, усугубляет и делает хроническим бронхит, способствует развитию астмы, вызывает аллергию к пыли, пыльце, шерсти домашних животных, ослабляет лёгочную функцию, повреждает ткани лёгких, провоцирует эмфизему лёгких, опасен для людей с лёгочными и кардиологическими заболеваниями, вызывает гемолитическую анемию (разрушение эритроцитов), снижает иммунитет к инфекциям.

Озон пагубно влияет и на растения. По оценкам американских учёных, например, в США ущерб, причиняемый действием озона, составляет 90 % от общих потерь урожая, приходящихся на долю загрязняющих атмосферу веществ.

Интересно отметить, что вопреки распространённому мифу, согласно которому после грозы пахнет озоном, после грозы и ливня озон в приземной атмосфере исчезает.

Озон является парниковым газом (см. раздел 2.1), и возрастание его концентрации в тропосфере усиливает парниковый эффект. А отрицательное воздействие озона на растения ведёт к снижению усвоения ими углерода, что ещё больше усугубляет парниковый эффект и нарушает природное равновесие [82].

В США и Западной Европе удалось добиться ежегодного снижения концентрации озона в тропосфере. Регулярное оповещение населения об уровнях озона в атмосфере значительно снижает риск отрицательного воздействия озона на здоровье людей. В России же нет ни одной станции контроля озона и его предшественников. Правда, у нас разработана и выпускается хорошая аналитическая техника, способная решить все проблемы с контролем озона, есть специалисты, знающие, как их решить, но... Грядущее потепление может привести к катастрофической ситуации с приземным озоном (А. Мидлер, В. А. Миляев, С. Н. Котельников).

По самолётным измерениям концентрации озона O_3 в средней тропосфере и общего содержания оксида азота(IV) (диоксид азота, NO) NO_2 в атмосферном столбе в ходе полётов над Приполярным Уралом в апреле 1984 г. установлен волновой характер пространственных вариаций содержания газовых примесей. Результаты модельных расчётов позволяют связать

обнаруженные *вариации с мезомасштабными атмосферными возмущениями над горами, обусловленными динамическим воздействием рельефа на натекающий поток* [107].

2.11. Делигнификация растительного сырья с использованием озона

Несмотря на свою *высокую химическую активность и токсичность*, озон O_3 считается одним из наиболее *эффективных и экологически сравнительно безопасных окислителей*, применяемых для *очистки сточных вод*.

Серия работ по изучению воздействия озона на лигнин и древесину выполнена под руководством выдающегося советского и российского химика, декана (1992–2018 гг.) и президента (с 2018 г.) Химического факультета Московского государственного университета (МГУ) имени М. В. Ломоносова, заведующего кафедрой физической химии Химического факультета МГУ, заведующего лабораторией катализа и газовой электрохимии Химического факультета МГУ, крупного специалиста в области *гетерогенного катализа и физической химии поверхности*, основателя и руководителя научной школы «Фундаментальные представления о закономерностях формирования новых каталитически активных систем на базе интерметаллических соединений и их гидридов», лауреата многих престижных научных премий, доктора химических наук, профессора, академика Российской академии наук Валерия Васильевича Лунина.

Делигнификация растительного сырья необходима для получения из него целлюлозы, позволяя *рационально использовать* содержащиеся в сырье *компоненты и* наряду с волокнистым полуфабрикатом выделять *ценные органические соединения*.

Разработка *экологически безопасных технологий делигнификации лигноцеллюлозных материалов и растительного сырья* привлекает внимание к таким *реакентам*, как озон (трикислород, трёхатомный кислород) O_3 и пероксид водорода (пероксид диводорода, гидропероксид водорода, диоксид водорода, диоксид диводорода, диоксидодиводород) H_2O_2 . Изучению *делигнификации растительного сырья при участии пероксида водорода* посвящено большое число работ. Исследовали *влияние температуры, pH среды, концентрации H_2O_2 , присутствия катализаторов, вида растительного сырья и продолжительности его обработки*. Делигнификацию проводили, в частности, в *сверхкритическом оксиде углерода(IV)* (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимурavinная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 в присутствии пероксида водорода. Во всех отмеченных исследованиях *процесс* осуществляли при повышенной температуре (90–180 °C).

Воздействие озона O_3 на *растительное сырьё* позволяет получать как *низкомолекулярные продукты окисления*, так и *высокомолекулярные материалы* с высоким содержанием целлюлозы. Была показана возможность *получения целлюлозосодержащих материалов* с содержанием остаточного лигнина 1–3 масс. % озонированием лиственной древесины при температуре $\sim 20^\circ C$. Однако *процесс делигнификации* длителен и требует большого расхода озона. Таким образом, рассмотренные *способы делигнификации растительного сырья* по разным причинам являются *энергоёмкими*. Поиск более экономичных *способов делигнификации* приводит к *варианту совместного воздействия на сырьё* озоном и пероксидом водорода.

Систему $O_3 - H_2O_2$ использовали для *интенсификации различных процессов*, среди которых – *окисление спиртов ROH*, простых эфиров ROR' и алифатических кислот RCOOH, *окисление* которых озоном O_3 протекает с *низкой скоростью*. Изучена *кинетика реакции озона* с лигносульфонатом натрия в присутствии H_2O_2 . Показано, что при увеличении концентрации H_2O_2 в *растворе* удельное поглощение озона снижается, при этом наблюдается более *глубокая деструкция субстрата*, а *состав образующихся продуктов* зависит от концентрации H_2O_2 .

Н. А. Мамлеева, А. Н. Харланов, А. В. Фионов и В. В. Лунин изучили *превращения лиственной древесины* при озонировании в присутствии H_2O_2 .

Получены *кинетические кривые* зависимости удельного поглощения озона при озонировании древесины осины в присутствии и в отсутствие пероксида водорода. Установлено, что в *системе $O_3 - H_2O_2$* *скорость* поглощения и удельное поглощение озона *возрастают*.

Методами ЭПР, ИК и УФ спектроскопии диффузного отражения показано, что *озонирование древесины в системе $O_3 - H_2O_2$* приводит к *деструкции ароматических и хиноидных структур* лигнина. *Процесс озонирования* в присутствии H_2O_2 сопровождается *деструкцией углеводной компоненты лигноуглеводного комплекса*. Сделан вывод, что *система $O_3 - H_2O_2$* может быть использована для проведения *глубокой делигнификации древесины*. Выяснено, что присутствие пероксида водорода при *озонировании древесины* повышает *эффективность процесса*, позволяя сократить продолжительность озонирования и общий расход озона [108].

Рассмотрены *кинетические кривые* зависимости удельного поглощения озона O_3 при озонировании *древесины осины*, предварительно обработанной *растворами* пероксида водорода H_2O_2 различной концентрации (от $5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, содержание воды в образцах $(56 \pm 3)\%$). Определены начальная *скорость* поглощения озона и величина общего расхода озона (Q_{inlet}).

Образцы древесины исследовали *методами ИК и УФ спектроскопии* диффузного отражения. На основании *кинетических и спектроскопических данных* сделан вывод, что *переработка древесины раствором H_2O_2* позволяет *повысить степень делигнификации (СД)* при постоянной величине Q_{inlet} .

При концентрации пероксида водорода $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л СД максимальна и составляет 88 % по сравнению с образцом, озонированным в отсутствие H_2O_2 (СД = 85 %). Проанализирована роль предобработки пероксидом водорода и последующего воздействия системы $\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ в процессе делигнификации древесины [109].

Обработка озоном O_3 древесины осины приводит к изменению её структурных характеристик – удельной площади поверхности и индекса кристалличности. С помощью оптической микроскопии показано, что озонирование сопровождается уменьшением среднего размера и видимой поверхности частиц древесины. Рассчитаны значения удельной площади внешней поверхности образцов. Удельная площадь поверхности, доступная для молекул ферментов, определена на основании данных по адсорбции на древесине инертного белка гемоглобина. Выяснено, что эта величина на порядок превышает внешнюю поверхность и заметно возрастает у озонированного образца. По результатам рентгенографического анализа установлено, что в процессе озонной делигнификации происходит разупорядочение структуры целлюлозы, о чём свидетельствует уменьшение индекса кристалличности и размера кристаллитов.

Таким образом, под действием озона O_3 в древесине происходят структурные изменения, благоприятствующие повышению реакционной способности растительных субстратов в процессах ферментативного гидролиза в сахара – уменьшение размера частиц, увеличение удельной площади поверхности, уменьшение индекса кристалличности целлюлозы [110].

Методами УФ спектроскопии диффузного отражения, ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследованы образцы озонированной древесины осины, предварительно обработанной растворами пероксида водорода H_2O_2 различной концентрации. Основные направления превращений древесины под воздействием системы $\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ связаны с деструкцией лигнина и окислением углеводов, что приводит к повышению доли кристаллической фазы в лигноуглеводном материале. Возможно варьирование глубины химических и структурных превращений субстрата при изменении концентрации пероксида водорода в системе $\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ [111].

Эффективность озонной предобработки древесины осины для последующего ферментативного гидролиза в сахара определяется количеством поглощённого озона O_3 . Скорость абсорбции озона зависит от содержания воды в озонируемом образце и максимальная при относительной влажности древесины около 40 %. В результате озонной предобработки начальная скорость ферментативного гидролиза древесины под действием целлюлазного комплекса увеличивается до 8 раз, а максимальный выход сахаров – до 10 раз, в зависимости от дозы озона. Озонирование при дозе озона более 3 моль/ФПЕ (в расчёте на ФПЕ – фенилпропановую структурную единицу лигнина) приводит к уменьшению выхода сахаров вследствие окислительной

деструкции целлюлозы и гемицеллюлозы. Щелочное озонирование в среде 2%-ного и 12%-ного гидроксида натрия (каустическая сода, каустик) NaOH неэффективно, поскольку сопровождается окислением углеводов и значительно снижает выход сахаров [112].

Изучена реакция озона O_3 с лигнином в водных растворах, катализируемая ионом $Mn(II)$. Установлено, что в присутствии ионов $Mn(II)$ возрастает скорость разрушения ароматических структур лигнина, однако наибольший каталитический эффект проявляется на стадии превращения трудноокисляемых озонем алифатических кислот. При введении катализатора увеличивается общий расход озона от 3 до 7 моль в расчёте на структурную единицу лигнина. Предложена схема превращения фенольных фрагментов лигнина под действием озона с участием ионов $Mn(II)$. На начальном этапе происходит окисление озонем лигнина и $Mn(II)$ до ионов $Mn(III)$, которые стабилизируются продуктами окисления лигнина с образованием хелатных комплексов. Хелаты $Mn(III)$ действуют как низкомолекулярные медиаторы, атакуя фенольные структуры и иницируя радикальные процессы.

Проведённое исследование имеет практическое значение и позволяет сделать вывод о том, что совместное использование озона и катализаторов на основе солей $Mn(II)$ может быть применено для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств и делигнификации лигноцеллюлозных материалов. Изученные системы дают возможность эффективно проводить окисление лигнина до экологически безопасных оксида углерода(IV) CO_2 и воды; при этом сам озон не даёт токсичных продуктов [113].

Изучены кинетические кривые поглощения озона O_3 древесиной осины. Обработкой древесины пероксоуксусной (перуксусная, надуксусная) кислоты CH_3COOOH получены образцы целлюлозы. Определён выход озонированной древесины, водорастворимых соединений и целлюлозы для образцов, соответствующих различному расходу озона. Проанализированы ИК спектры поглощения древесины и целлюлозы, выделенной из озонированной древесины. Показана возможность варьирования надмолекулярной структуры целлюлозы при изменении условий озонирования древесины [114].

Исследовано озонирование древесины осины и сосны. Проанализировано влияние концентрации озона O_3 , времени пребывания реагента и содержания воды в образцах древесины на скорость поглощения и удельный расход озона. Показано, что время пребывания определяет степень поглощения озона и глубину деструкции субстрата. Установлены основные закономерности поглощения озона древесиной с различным содержанием воды. Намечены пути оптимизации процесса озонирования растительной биомассы [115].

Проведено сравнительное изучение кинетики озонирования ряда растительных материалов – древесных опилок осины и сосны, пшеничной соломы, костры льна, подсолнечной лузги. Получены данные о зависимости

скорости поглощения озона O_3 от содержания воды в лигноцеллюлозном образце. Зарегистрированы кинетические кривые абсорбции воды различными растительными материалами в атмосфере насыщенного водяного пара при комнатной температуре и определены величины равновесного содержания воды. Показано, что солома обладает более высоким сродством к воде по сравнению с древесиной. Установлен интервал значений влажности лигноцеллюлозных материалов, при которых достигается максимальная скорость реакции с озоном. Заметного влияния природы растительного материала на скорость поглощения озона не обнаружено, поскольку процесс лимитируется диффузией озона в поры материала [116].

Глава 3

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ГИДРОСФЕРЕ

3.1. Состав гидросферы. Внутриводоёмный круговорот пероксида водорода и редокс-состояние водной среды. Сине-зелёные водоросли (цианобактерии)

Гидросфера включает в себя все виды природных вод Земли.

По оценкам специалистов, на нашей планете около $1.410 \cdot 10^9$ км³ воды. Из этого объёма более 97 % воды содержится в океанах, около 2 % – в виде льда у полюсов Земли и в ледниках, примерно 0.70 % – в подземных водах, не более 0.01 % – в озёрах, около 0.001 % – в виде паров в атмосфере, только лишь 0.0001 % – в реках, менее 0.00005 % – в биосфере, около 0.005 % – в почве, горных породах и других материалах. Лишь небольшая доля воды связана с атмосферой и биосферой, но вода в них находится в постоянном движении и играет важную роль в обеспечении жизни на Земле [4].

Одним из измеряемых в гидрохимии параметров природной воды является её окислительно-восстановительный потенциал (редокс-потенциал) E_h . Эта термодинамическая по своей сути характеристика отражает суммарное относительное содержание окислителей и восстановителей в водной среде.

Поскольку в воде обычно присутствует растворённый кислород O_2 , потенциал платинового электрода, помещённого в воду, имеет положительное значение относительно стандартного водородного электрода. Иначе говоря, среда окислительная. При нормальном атмосферном давлении растворимость кислорода O_2 в 100 г воды составляет 4.9 мл (0 °C), 3.1 мл (20 °C), 2.3 мл (40 °C), 2.0 мл (60 °C), 1.8 мл (80 °C), 1.7 мл (100 °C). Максимальная растворимость O_2 в воде при 25 °C составляет 9.32 мг/л.

Отрицательное значение *редокс-потенциала* имеет место лишь в *анаэробной* (см. раздел 3.2) *среде*, когда вместо O_2 в воде присутствует, например, сероводород (сернистый водород, сульфид водорода, дигидросульфид, дигидрид серы, NG) H_2S . Эту ситуацию можно охарактеризовать как *восстановительную* или даже *сверхвосстановительную*.

Кислород O_2 постоянно присутствует в *растворённом виде* в *поверхностных водах*. Содержание *растворённого кислорода* в воде характеризует *кислородный режим водоёма* и имеет *важнейшее значение* для *оценки его экологического и санитарного состояния*. Кислород должен содержаться в воде в достаточном количестве, обеспечивая условия для дыхания гидробионтов. Он также необходим для *самоочищения водоёмов*, так как участвует в *процессах окисления органических и других примесей, разложения отмерших организмов*. Снижение концентрации *растворённого кислорода* свидетельствует об изменении *биологических процессов* в водоёме, о *загрязнении водоёма интенсивно биохимически окисляющимися веществами* (в первую очередь *органическими*). Потребление кислорода обусловлено также *химическими процессами окисления* содержащихся в воде *примесей*, а также дыханием *водных организмов*.

Поступление кислорода в водоём происходит путём *растворения* его при контакте с воздухом (*абсорбции*), а также в результате *фотосинтеза* водными растениями, то есть в результате *физико-химических и биохимических процессов*. Кислород также поступает в водные объекты с дождевыми и снеговыми водами. Поэтому существует много причин, вызывающих повышение или снижение концентрации в воде *растворённого кислорода*.

Растворённый в воде кислород находится в виде *гидратированных молекул* O_2 . Содержание *растворённого кислорода* зависит от температуры, атмосферного давления, степени турбулизации воды, количества осадков, *минерализации* воды и др. *Растворимость* кислорода возрастает с уменьшением температуры и *минерализации* и с увеличением атмосферного давления.

В *поверхностных водах* содержание *растворённого кислорода* может колебаться от 0 до 14 мг/л и подвержено значительным сезонным и суточным колебаниям. В *эутрофированных и сильно загрязнённых органическими соединениями* водных объектах может иметь место значительный дефицит кислорода O_2 . Уменьшение концентрации *растворённого кислорода* до 2 мг/л вызывает массовую гибель рыб и других *гидробионтов*.

В воде водоёмов в любой период года до 12 часов дня концентрация *растворённого кислорода* O_2 должна быть не менее 4 мг/л. *Предельно допустимая концентрация растворённого* в воде кислорода для *рыбохозяйственных водоёмов* установлена на уровне 6 мг/л (для ценных пород рыбы) либо 4 мг/л (для остальных пород).

Эвтрофы (эвтрофы) – растения, обитающие на почвах (или в водоёмах) с высоким содержанием *питательных веществ*. Название происходит

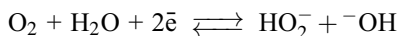
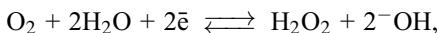
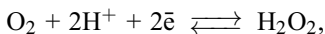
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

от греч. *eu* – настоящий и *trophe* – пища, питание; *eutrophia* – хорошее питание. К *эутрофам* относятся растения, хорошо растущие только на плодородных почвах, богатых гумусом и элементами минерального питания. Среди них – дуб черешчатый и ясень обыкновенный, а также травянистые растения дубрав (сныть обыкновенная, пролесник многолетний, ясменник душистый и др.), растения чернозёмных степей, тучных лугов, низинных (*эутрофных*) болот, почти все культурные растения.

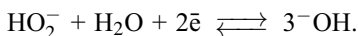
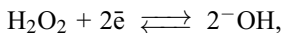
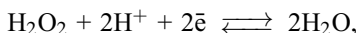
Эутрофный (эвтрофный) водоём – неглубокий, хорошо прогреваемый водоём с большой продуктивностью и повышенным содержанием органических веществ.

Гидробионты (от греч. *hydor* – вода и *bion* – живущий) – морские и пресноводные организмы, постоянно обитающие в водной среде. К гидробионтам также относятся организмы, живущие в воде часть жизненного цикла, то есть земноводные.

Реальная природная вода находится не в термодинамическом равновесии, а в динамическом квазиравновесии в том смысле, что окислители и восстановители в ней постоянно образуются и взаимопревращаются. При этом можно различить по крайней мере две редокс-подсистемы, включающие восстановление молекулярного кислорода:



и пероксида водорода (пероксид диводорода, гидропероксид водорода, диоксид водорода, диоксид диводорода, диоксидодиводород) H_2O_2 :



Для обеих подсистем приведены различные варианты полуреакций (сопряжённых окислительно-восстановительных пар, или сопряжённых редокс-пар) в зависимости от кислотности или щёлочности среды.

При рассмотрении окислительно-восстановительных процессов в природных водах присутствие в аэробной (см. раздел 3.2) водной среде пероксида водорода следует рассматривать как само собой разумеющееся, поскольку H_2O_2 – промежуточный продукт круговорота кислорода в окружающей среде. Образование H_2O_2 на пути восстановления O_2 с образованием воды практически неизбежно, за исключением частных случаев.

Пероксид водорода H_2O_2 является неотъемлемым компонентом природной водной среды. Он обнаружен в водах рек и океанов. Много H_2O_2 в атмосферной влаге. В дожде содержание H_2O_2 достигает 10^{-4} моль/л, в снеге – 10^{-5} моль/л. Исследования, проведённые в Гренландии, показали, что 10^{-5} моль/л содержится даже в ископаемых льдах, возраст которых исчисляется десятками тысяч лет. Это позволило сделать вывод, что в атмосферной влаге в аэробной (см. раздел 3.2) среде пероксид водорода присутствовал всегда. Вместе с осадками пероксид водорода поступал и на сушу, и в поверхностные воды суши.

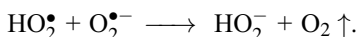
Пероксид водорода образуется в природных водах и в результате внутриводоёмных процессов.

Как видно из сказанного, пероксид водорода (пероксид диводорода, гидропероксид водорода, диоксид водорода, диоксид диводорода) H_2O_2 играет важную роль в определении редокс-состояния водных экосистем.

Рассмотрим процессы, приводящие к образованию H_2O_2 в природных водах.

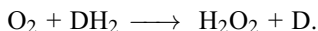
1. Поступление из атмосферы в виде «готового» H_2O_2 . Измерения, проведённые американскими исследователями в Атлантическом и Тихом океанах, показали, что после дождя содержание H_2O_2 в поверхностных водах океана резко возрастает, но в течение нескольких часов уменьшается до некоторого стационарного уровня, обусловленного внутриводоёмными процессами. Этот уровень претерпевает суточные колебания, что указывает на роль солнечного излучения в образовании H_2O_2 .

2. Основную роль в образовании H_2O_2 в природных водах играет солнечный свет, под действием которого образуется супероксидный анион-радикал $\text{O}_2^{\bullet-}$, вступающий далее в реакцию:



Исследования с использованием фермента супероксиддисмутазы и акцепторов анион-радикала $\text{O}_2^{\bullet-}$ показывают, что супероксидный анион-радикал $\text{O}_2^{\bullet-}$ является предшественником большей части H_2O_2 , образующегося в природных водах при воздействии солнечного УФ света.

3. Возможно двухэлектронное восстановление O_2 до H_2O_2 в редокс-каталитических процессах по реакции (каталитическая система – $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$):

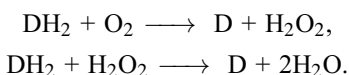


Конечно же, в редокс-каталитических процессах пероксид водорода может образовываться и в результате одноэлектронных стадий восстановления O_2 , и тогда его предшественником вновь будет супероксидный анион-радикал $\text{O}_2^{\bullet-}$.

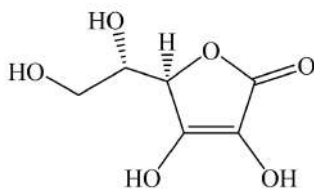
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Наблюдаемое увеличение содержания H_2O_2 в зоне выброса неочищенных городских сточных вод указывает на то, что вклад каталитических процессов окисления легкоокисляемых органических веществ в образование H_2O_2 может быть существенным.

Следует подчеркнуть, что восстановители, продуцируемые биотой, могут с более высокой скоростью окисляться пероксидом водорода, чем растворённым кислородом. В противном случае эти восстановители DH_2 служат дополнительным источником H_2O_2 в водной среде:



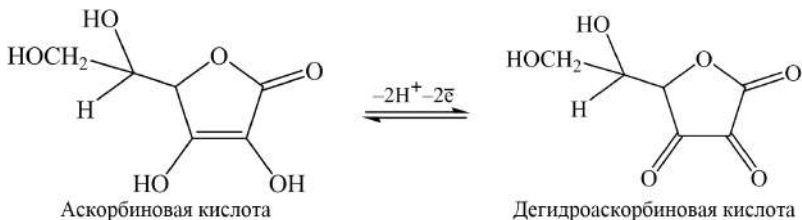
Например, аскорбиновая кислота (2-(1,2-дигидроксиэтил)-4,5-дигидроксифуран-3-он, 3-оксо-*L*-гулофуранолактон, 3-кето-*L*-гулофуранолактон, γ -лактон 2,3-дегидро-*L*-гулоновой кислоты, витамин С) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ каталитически окисляется кислородом O_2 воздуха с большей скоростью, чем пероксидом водорода H_2O_2 . Соответственно при окислении её кислородом в среде накапливается H_2O_2 .



Аскорбиновая кислота

Напротив, 1,4-дигидроксibenзол (*пара*-дигидроксibenзол, 1,4-бензолдиол, *пара*-бензолдиол, бензол-1,4-диол, 4-гидроксифенол, *пара*-гидроксифенол, гидрохинон, *пара*-гидрохинон, 1,4-дигидрохинон, *пара*-дигидрохинон, бензохинол, хинол) $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ быстрее окисляется пероксидом водорода. При каталитическом окислении гидрохинона кислородом воздуха H_2O_2 в реакционной среде не накапливается.

Аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ под действием окислителей претерпевает двухэлектронное окисление ($-2\text{H}^+ - 2\text{e}^-$) до дегидроаскорбиновой кислоты (1,2-дигидроксиэтил)фуран-2,3,4(5*H*)-трион, 5-(1,2-дигидроксиэтил)-2,3,4(5*H*)-фурантрион, 5-(1,2-дигидроксиэтил)-5-гидрофуран-2,3,4-трион, 5-(1,2-дигидроксиэтил)тетрагидрофуран-2,3,4-трион, 5-(1,2-дигидроксиэтил)оксолан-2,3,4-трион, γ -лактон 2,3-гексодиулосоновой кислоты, окисленный витамин С) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$:

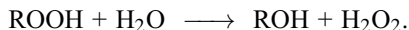


Поскольку стационарное содержание H_2O_2 в природных водах примерно на два порядка ниже, чем растворённого O_2 , восстановители, регулирующие содержание в водной среде H_2O_2 , должны окисляться кислородом O_2 по крайней мере на два порядка медленнее, чем пероксидом водорода H_2O_2 . При низкой природной концентрации катализаторов, в частности ионов меди, такой относительный выигрыш в скорости процессов окисления пероксидом водорода H_2O_2 по сравнению с кислородом O_2 может быть объяснён тем, что восстановление O_2 , как правило, требует участия двух восстановленных ионов металла, тогда как восстановление пероксидом водорода – одного.

4. Биологическая эмиссия служит наиболее существенным источником H_2O_2 при наличии в воде микроводорослей. Известны многие виды водорослей, выделяющие H_2O_2 во внешнюю среду в процессе фотосинтеза. Практически все микроводоросли продуцируют H_2O_2 при действии УФ составляющей солнечного излучения. Происходит это вследствие протекания внутриклеточных фотохимических реакций с участием светочувствительных водорастворимых компонентов клетки. Образующиеся под действием УФ света анион-радикалы $O_2^{\bullet-}$ рекомбинируют в клетке с участием супероксиддисмутазы, и избыточный пероксид водорода H_2O_2 выводится во внешнюю среду.

Помимо микроводорослей, известны некоторые бактерии, выделяющие H_2O_2 во внешнюю среду в процессе жизнедеятельности.

5. К образованию H_2O_2 могут приводить некоторые гидропероксиды $ROOH$, возникающие в фотохимических и каталитических процессах при окислении органических веществ синглетным кислородом $O(^1D)$ или свободными радикалами:



Содержание гидропероксидов $ROOH$ в природных водах обычно примерно в 10 раз меньше, чем пероксида водорода H_2O_2 .

Если в воде присутствует H_2O_2 природного происхождения, речь идёт о нормальном окислительном состоянии среды.

При преобладании восстановителей DH_2 над пероксидом водорода H_2O_2 можно говорить о квазивосстановительном состоянии аэробной (см.

раздел 3.2) *водной среды*. Приставка «квази» указывает на *временный характер такого состояния*, поскольку при наличии в воде *растворённого* кислорода O_2 рано или поздно произойдёт *окисление всех восстановителей*.

Продуцентами восстановителей (DH_2) пероксида водорода H_2O_2 , формирующих *квасивосстановительное состояние водной среды*, являются *сине-зелёные водоросли*, или *цианобактерии* (тип *Cyanophyta* в современной ботанической номенклатуре).

Эти *водоросли* вместе с *бактериями* – *самые низкоорганизованные живые существа*, когда-либо населявшие Землю. Содержимое их клеток не делится на протоплазму и ядро, хромосом как таковых нет, и носитель наследственной информации – кольцевая молекула ДНК – свободно располагается в клетке.

Такие *микроорганизмы* получили название *прокариот* (доядерные) (см. раздел 2.4). От *эукариот* – *ядерных организмов* – они отличаются принципиально. *Эукариоты* (см. раздел 2.4) бывают одноклеточными и многоклеточными, но различия между ними биологи считают менее значимыми, чем наличие или отсутствие ядра в клетке.

Единственное, что отделяет внутреннее содержимое *прокариотической* клетки от *внешней среды* – это клеточная оболочка. У *сине-зелёных водорослей* она состоит в основном из белков и углеводов, но есть в её составе и мельчайшие (доли микрона) *минеральные кристаллики* – кристаллиты, в том числе кристаллики кремния.

Сине-зелёные водоросли, как и другие растения – *фотоавтотрофные* (см. раздел 3.2) *организмы*. Это означает, что в качестве *источника углерода*, *основного элемента живого*, они используют оксид углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 , содержащийся в достаточном количестве в *атмосфере*. А *источником энергии* им служит *солнечный свет*. В отличие от *растений-эукариот*, *сине-зелёные водоросли* усваивают CO_2 , используя *энергию ультрафиолетовой, а не видимой части спектра*. Они даже *усваивают атмосферный азот*, чего высшие растения делать не могут. Формирование *атмосферы, биосферы Земли* началось именно с *сине-зелёных водорослей*. В результате их жизнедеятельности построены некоторые горные породы.

Сине-зелёные водоросли на редкость неприхотливы. Они способны существовать в *условиях высокой и низкой температуры, плохой освещённости, сильного УФ излучения и радиации*, губительных для других *организмов*. Некоторые виды растут и размножаются даже в *ядерных реакторах*: при *огромном уровне радиации*, в полной темноте, довольствуясь только светом, возникающим при *сильном радиоактивном облучении* воды (*эффект*

П. А. Черенкова). После многочисленных ядерных испытаний на атолле Бикини они первыми вернулись к безжизненным островам.

Павел Алексеевич Черенков – советский физик, доктор физико-математических наук, профессор, академик Академии наук СССР, лауреат двух Сталинских премий (1946 и 1952 гг.), Государственной премии СССР (1977 г.), Нобелевской премии по физике «за открытие и истолкование эффекта Черенкова» (“for the discovery and the interpretation of the Cherenkov effect”) (1958 г., совместно с советскими физиками – профессором, академиком Академии наук СССР, лауреатом двух Сталинских премий (1946 и 1953 гг.) Игорем Евгеньевичем Таммом и доктором физико-математических наук, профессором, академиком Академии наук СССР, лауреатом двух Сталинских премий (1946 и 1953 гг.) и Государственной премии СССР (1971 г.) Ильёй Михайловичем Франком).

Сине-зелёные водоросли «не любят» H_2O_2 : пероксид водорода даже при концентрации 10^{-6} – 10^{-5} моль/л заметно *подавляет фотосинтез* названных организмов. По-видимому, с целью *нейтрализации токсического действия* H_2O_2 эти водоросли и приспособились *синтезировать вещества-восстановители, взаимодействующие с пероксидом водорода H_2O_2* .

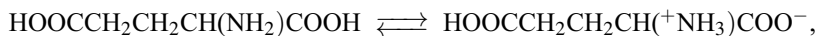
Природа восстановителей полностью не ясна, но известно, что среди них присутствуют *тиольные соединения* (то есть содержащие в *составе* молекул тиольную группу, она же сульфгидрильная группа или меркаптогруппа SH).

Особенностью *тиольных соединений* является *взаимодействие* их с ионами меди(II), сопровождающееся *восстановлением* Cu^{2+} до Cu^+ и образованием *прочных, малореакционноспособных комплексов* с Cu^+ .

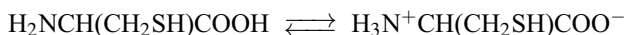
Так, *механизм окисления* γ –глутамилцистеинилглицина, или глутатиона



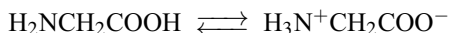
(сокращённо H- γ -Glu-Cys(SH)-Gly-OH (GSH), где Glu, Cys и Gly – аминокислотные остатки соответственно глутаминовой (2-аминопентандиовая, аминоклутаровая) кислоты



цистеина

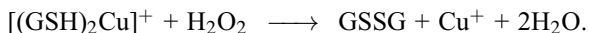
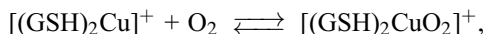
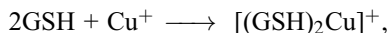


и глицина (аминоуксусная (аминоэтановая) кислота, гликокол)



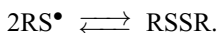
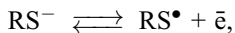
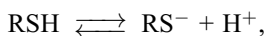
Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

соответственно) – одного из *природных восстановителей, регулирующих внутриклеточные редокс-процессы*, ионами меди(II) в присутствии O_2 и H_2O_2 описывается следующими реакциями [7]:



Аналогичного механизма окисления можно ожидать от *L*-цистеина ((*R*)-цистеин, *L*-2-амино-3-сульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, *L*- α -амино- β -сульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, (*R*)-2-амино-3-сульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, (*R*)- α -амино- β -сульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, *L*-2-амино-3-меркаптопропановая (-пропионовая) кислота, *L*- α -амино- β -меркаптопропановая (-пропионовая) кислота, (*R*)-2-амино-3-меркаптопропановая (-пропионовая) кислота, (*R*)- α -амино- β -меркаптопропановая (-пропионовая) кислота, *L*-2-амино-3-сульфгидрилпропановая (-пропионовая) кислота, *L*- α -амино- β -сульфгидрилпропановая (-пропионовая) кислота, (*R*)-2-амино-3-сульфгидрилпропановая (-пропионовая) кислота, (*R*)- α -амино- β -сульфгидрилпропановая (-пропионовая) кислота, 3-сульфанил-*L*-аланин, β -сульфанил-*L*-аланин, 3-сульфанил-(*R*)-аланин, β -сульфанил-(*R*)-аланин, 3-меркапто-*L*-аланин, β -меркапто-*L*-аланин, 3-меркапто-(*R*)-аланин, β -меркапто-(*R*)-аланин, 3-сульфгидрил-*L*-аланин, β -сульфгидрил-*L*-аланин, 3-сульфгидрил-(*R*)-аланин, β -сульфгидрил-(*R*)-аланин, *L*-тиосерин, (*R*)-тиосерин, *L*-полуцистин, (*R*)-полуцистин) $H_2NCH(CH_2SH)COOH \rightleftharpoons H_3N^{+}CH(CH_2SH)COO^{-}$.

Принципиальная схема гомолитического (радикального) окислительного сочетания (димеризации) глутатиона и других тиольных соединений (некоторые из которых перечислены ниже) безотносительно к природе реагента-окислителя (достаточно мягкого, чтобы не возникало продуктов более глубокого окисления со связями $S=O$, $S \rightarrow O$ и $S-O$ в молекулах) или к столь же мягким условиям электрохимического, радиохимического, биохимического окисления выглядит следующим образом:



Окисление тиольных субстратов RSH до дисульфидов RSSR – частный случай широкого круга реакций гомолитического окислительного и восстановительного сочетания.

Одним из авторов настоящей книги было показано, что *региоселективность реакций гомолитической окислительной и восстановительной димеризации (сочетания) органических соединений различных классов управляется спиновой плотностью на атомах в реакционных интермедиатах (электронейтральных радикалах, катион-радикалах, анион-радикалах), рассчитанной эмпирическими (ab initio) методами, методами теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT), методами гибридной метатеории функционала плотности (Hybrid Meta Density Functional Theory, HMDFT) и полумпирическими методами квантовой химии.*

Сформулированы общие тенденции распределения спиновой плотности в радикальных и ион-радикальных интермедиатах и закономерности, регулирующие реакционную способность и региоселективность гомолитического (окислительного и восстановительного) сочетания органических соединений различных классов. Для объяснения и предсказания направлений указанных реакций апробировано квантовохимическое рассмотрение с позиций анализа кинетического (включая спиновую плотность), термодинамического, стерического факторов [18, 117–121].

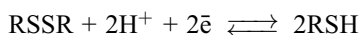
Отметим некоторые *важные тиольные соединения.*

L-Цистеин $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{COOH}$ и продукт его мягкого окисления L-цистин ((R)-цистин, (2R)-цистин, L-2-амино-3-(2-амино-3-гидрокси-3-оксопропил)дисульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, L- α -амино- β -(α -амино- β -гидрокси- β -оксопропил)дисульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, (R)-2-амино-3-(2-амино-3-гидрокси-3-оксопропил)дисульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, (R)- α -амино- β -(α -амино- β -гидрокси- β -оксопропил)дисульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, (2R)-2-амино-3-(2-амино-3-гидрокси-3-оксопропил)дисульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, (2R)- α -амино- β -(α -амино- β -гидрокси- β -оксопропил)дисульфанилпропановая (-пропионовая) кислота, L-2-амино-3-(2-амино-3-гидрокси-3-оксопропил)дитиопропановая (-пропионовая) кислота, L- α -амино- β -(α -амино- β -гидрокси- β -оксопропил)дитиопропановая (-пропионовая) кислота, (R)-2-амино-3-(2-амино-3-гидрокси-3-оксопропил)дитиопропановая (-пропионовая) кислота, (R)- α -амино- β -(α -амино- β -гидрокси- β -оксопропил)дитиопропановая (-пропионовая) кислота, (2R)-2-амино-3-(2-амино-3-гидрокси-3-оксопропил)дитиопропановая (-пропионовая) кислота, (2R)- α -амино- β -(α -амино- β -гидрокси- β -оксопропил)дитиопропановая (-пропионовая) кислота, L-2-амино-3-[(2-амино-2-карбоксиэтил)дисульфанил]пропановая (-пропионовая) кислота, L- α -амино- β -[(α -амино- α -карбоксиэтил)дисульфанил]пропановая (-пропионовая) кислота, (R)-2-амино-3-[(2-амино-2-карбоксиэтил)дисульфанил]пропановая (-пропионовая)

кислота, (*R*)- α -амино- β -[(α -амино- α -карбоксиэтил)дисульфанил]пропановая (-пропионовая) кислота, (2*R*)-2-амино-3-[(2-амино-2-карбоксиэтил)дисульфанил]пропановая (-пропионовая) кислота, (2*R*)- α -амино- β -[(α -амино- α -карбоксиэтил)дисульфанил]пропановая (-пропионовая) кислота, *L*-2-амино-3-[(2-амино-2-карбоксиэтил)дитио]пропановая (-пропионовая) кислота, *L*- α -амино- β -[(α -амино- α -карбоксиэтил)дитио]пропановая (-пропионовая) кислота, (*R*)-2-амино-3-[(2-амино-2-карбоксиэтил)дитио]пропановая (-пропионовая) кислота, (*R*)- α -амино- β -[(α -амино- α -карбоксиэтил)дитио]пропановая (-пропионовая) кислота, (2*R*)-2-амино-3-[(2-амино-2-карбоксиэтил)дитио]пропановая (-пропионовая) кислота, (2*R*)- α -амино- β -[(α -амино- α -карбоксиэтил)дитио]пропановая (-пропионовая) кислота, *L*-3,3'-дисульфандиил(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), *L*- β , β '-дисульфандиил(α -аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (*R*)-3,3'-дисульфандиил(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (*R*)- β , β '-дисульфандиил(α -аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (2*R*)-3,3'-дисульфандиил(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (2*R*)- β , β '-дисульфандиил(α -аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), *L*-3,3'-дисульфанбис(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), *L*- β , β '-дисульфанбис(α -аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (*R*)-3,3'-дисульфанбис(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (*R*)- β , β '-дисульфанбис(α -аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (2*R*)-3,3'-дисульфанбис(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (2*R*)- β , β '-дисульфанбис(α -аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), *L*-3,3'-дитиобис(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), *L*- β , β '-дитиобис(α -аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (*R*)-3,3'-дитиобис(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (*R*)- β , β '-дитиобис(α -аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (2*R*)-3,3'-дитиобис(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (2*R*)- β , β '-дитиобис(α -аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), *L*-3,3'-дисульфан-1,2-диилбис(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (*R*)-3,3'-дисульфан-1,2-диилбис(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), (2*R*)-3,3'-дисульфан-1,2-диилбис(2-аминопропановая кислота) (-пропионовая кислота), *L*-3,3'-дисульфанилдиаланин, *L*- β , β '-дисульфанилдиаланин, (*R*)-3,3'-дисульфанилдиаланин, (*R*)- β , β '-дисульфанилдиаланин, (2*R*)-3,3'-дисульфанилдиаланин, (2*R*)- β , β '-дисульфанилдиаланин, *L*-3,3'-дитиодиаланин, *L*- β , β '-дитиодиаланин, (*R*)-3,3'-дитиодиаланин, (*R*)- β , β '-дитиодиаланин, (2*R*)-3,3'-дитиодиаланин, (2*R*)- β , β '-дитиодиаланин, *L*-3,3'-дисульфанилбисаланин, *L*- β , β '-дисульфанилбисаланин, (*R*)-3,3'-дисульфанилбисаланин, (*R*)- β , β '-дисульфанилбисаланин, (2*R*)-3,3'-дисульфанилбисаланин, (2*R*)- β , β '-дисульфанилбисаланин, *L*-3,3'-дитиобисаланин, *L*- β , β '-дитиобисаланин, (*R*)-3,3'-дитиобисаланин, (*R*)- β , β '-дитиобисаланин, (2*R*)-3,3'-дитиобисаланин, (2*R*)- β , β '-дитиобисаланин, *L*- α -диамино- β -дисульфанилмолочная

кислота, (*R*)- α -диамино- β -дисульфанилмолочная кислота, (2*R*)- α -диамино- β -дисульфанилмолочная кислота, *L*- α -диамино- β -дитиомолочная кислота, (*R*)- α -диамино- β -дитиомолочная кислота, (2*R*)- α -диамино- β -дитиомолочная кислота, *L*-бис(β -амино- β -карбоксиэтил)дисульфид, (*R*)-бис(β -амино- β -карбоксиэтил)дисульфид, (2*R*)-бис(β -амино- β -карбоксиэтил)дисульфид, *L*- β , β' -диамино- β , β' -дикарбоксидиэтилдисульфид, (*R*)- β , β' -диамино- β , β' -дикарбоксидиэтилдисульфид, (2*R*)- β , β' -диамино- β , β' -дикарбоксидиэтилдисульфид, *L*-гелуцистин, (*R*)-гелуцистин, (2*R*)-гелуцистин, *L*-дицистеин, (*R*)-дицистеин, (2*R*)-дицистеин, *L*-цистеиндисульфид, (*R*)-цистеиндисульфид, (2*R*)-цистеиндисульфид) $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ являются условно незаменимыми (условно эссенциальными) α -аминокислотами живых организмов, располагающихся на разных ступенях эволюции [121–125].

Сопряжённые окислительно-восстановительные пары (сопряжённые редокс-пары) типа дисульфид RSSR – тиол (меркаптан, тиоспирт) RSH [18, 117–119, 121–125]



играют огромную роль в живой природе:

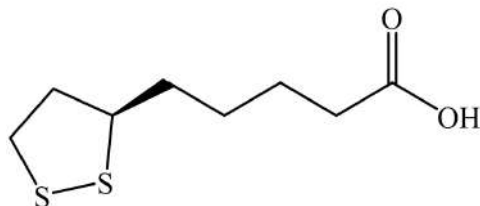
- взаимопревращение *L*-цистин – *L*-цистеин [121–125],
- редокс-процессы с участием:

◇ глутатиона (γ -глутамилцистеинилглицин)



[121–125],

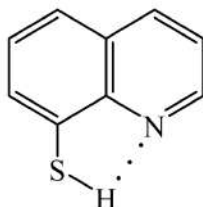
◇ α -липоевой кислоты (5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентановая кислота, 5-(1,2-дитиолан-3-ил)валериановая кислота, 1,2-дитиолан-3-пентановая кислота, 5-[3-(1,2-дитиоланил)]пентановая кислота, 5-[3-(1,2-дитиоланил)]валериановая кислота, 1,2-дитиолан-3-валериановая кислота, липоновая кислота, α -липоновая кислота, тиоктовая кислота, 6-тиоктовая кислота, 6,8-тиоктовая кислота, дитиооктановая кислота, 6,8-дитиооктановая кислота, фактор окисления пировиноградной (2-оксопропановая, α -оксопропановая, 2-оксипропионовая, α -оксопропионовая, 2-кетопропановая, α -кетопропановая, 2-кетопропионовая, α -кетопропионовая, ацетилмуравьиная, пироразеумовая) кислоты (пируват) CH_3COCOON , липоат, α -липогамма, липотион, липосан, тиогамма, берлитион, тиоктацид, тиоктацид *T*, тиоктидаза, тиотомин, протоген *A*, азулипонт, билетан, биомолипонт, верлалипон, дюралипон, тромлипонт, эспалипон, фенинт, ютиак, плеомиксальфа),



α -Липоевая (тиоктовая) кислота

в химии хелатообразующих аналитических реагентов –

- тиогликолевой (2-тиогликолевая, α -тиогликолевая, сульфанилуксусная, 2-сульфанилуксусная, α -сульфанилуксусная, сульфанилэтановая, 2-сульфанилэтановая, α -сульфанилэтановая, меркаптоуксусная, 2-меркаптоуксусная, α -меркаптоуксусная, меркаптоэтановая, 2-меркаптоэтановая, α -меркаптоэтановая, сульфгидрилуксусная, 2-сульфгидрилуксусная, α -сульфгидрилуксусная, сульфгидрилэтановая, 2-сульфгидрилэтановая, α -сульфгидрилоэтановая, тиовановая) кислоты HSCH_2COOH [126, 127],
- 8-меркаптохинолина (хинолин-8-тиол, тиюоксин) [126, 128–130] и др.



8-Меркаптохинолин (хинолин-8-тиол, тиюоксин)

Такие вещества, как

- L-цистеин,
- глутатион (γ -глутамилцистеинилглицин),
- цистеамин (2-сульфаниламиноэтан, β -сульфаниламиноэтан, 2-сульфанилэтиламин, β -сульфанилэтиламин, 2-сульфанилэтанамины, β -сульфанилэтанамины, 2-меркаптоаминоэтан, β -меркаптоаминоэтан, 2-меркаптоэтиламин, β -меркаптоэтиламин, 2-меркаптоэтанамины, β -меркаптоэтанамины, 2-сульфгидриламиноэтан, β -сульфгидриламиноэтан, 2-сульфгидрилэтиламин, β -сульфгидрилэтиламин, 2-сульфгидрилэтанамины, β -сульфгидрилэтанамины, 2-аминоэтантиол, β -аминоэтантиол, 2-аминоэтан-1-тиол, β -аминоэтан- α -тиол, 2-аминоэтилтиол, β -аминоэтилтиол, 2-аминоэтилмеркаптан, β -аминоэтилмеркаптан, 1-амино-2-сульфанилэтан, α -

амино-β-сульфанилэтан, 1-амино-2-меркаптоэтан, α-амино-β-меркаптоэтан, тиозаноламин, этантиоламин, декарбоксицистеин, цистеинамин, цистеинамид, цистеамид, цистагон, цистаран, циставизион, меркаптанин, меркамин, бекаптан, риакон, ламбратен) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,

- его *окисленный димер* цистамин (2,2'-дисульфандиилдиаминоэтан, β,β'-дисульфандиилдиаминоэтан, 2,2'-дитиодиаминоэтан, β,β'-дитиодиаминоэтан, 2,2'-дисульфандиилдиэтиламин, β,β'-дисульфандиилдиэтиламин, 2,2'-дитиодиэтиламин, β,β'-дитиодиэтиламин, 2,2'-дисульфандиилдиэтанами́н, β,β'-дисульфандиилдиэтанами́н, 2,2'-дитиодиэтанами́н, β,β'-дитиодиэтанами́н, 2-(2-аминоэтилдисульфанил)этиламин, β-(β-аминоэтилдисульфанил)этиламин, 2-(2-аминоэтилдитио)этиламин, β-(β-аминоэтилдитио)этиламин, 2-(2-аминоэтилдисульфанил)этанами́н, β-(β-аминоэтилдисульфанил)этанами́н, 2-(2-аминоэтилдитио)этанами́н, β-(β-аминоэтилдитио)этанами́н, 2,2'-дитиобисэтиламин, β,β'-дитиобисэтанами́н, 2,2'-дитиобис(аминоэтан), β,β'-дитиобис(аминоэтан), 2,2'-дитиобис(этиламин), β,β'-дитиобис(этиламин), 2,2'-дитиобис(этанами́н), β,β'-дитиобис(этанами́н), аминоэтил-S,S-этиламин, аминоэтил-S,S-аминоэтан, аминоэтил-S,S-этанами́н, бис-(2,2'-аминоэтил)дисульфид (бис-(β-аминоэтил)дисульфид, 2-аминоэтилдисульфид, β-аминоэтилдисульфид, 2,2'-диаминодиэтилдисульфид, β,β'-диаминодиэтилдисульфид, 2-меркаптоэтиламиндисульфид, β-меркаптоэтиламиндисульфид, декарбоксицистин, цистинамин, цистеинаминдисульфид, меркаптаминдисульфид, меркаминдисульфид, бекаптандисульфид) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и другие *серусодержащие соединения* являются *радиопротекторами* [131–134].

1-Декантиол (*n*-декантиол, декан-1-тиол, 1-децилтиол, *n*-децилтиол, 1-децилмеркаптан, *n*-децилмеркаптан, 1-сульфанилдекан, сульфанил-1-декан, 1-меркаптодекан, меркапто-1-декан, меркаптан C_{10} , DT) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$ (*n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$) используется как дополнительный передатчик цепи в *реакциях радиационной теломеризации* для уменьшения относительной молекулярной массы, повышения *растворимости*, снижения термостойкости теломеров [135, 136].

Тиофенол (тиофенат, бензолтиол, фенилтиол, фенилмеркаптан, фенилгидросульфид, фенилсульфан, меркаптобензол, сульфгидрилбензол, сульфанилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ и его производные находят применение в *синтезе* лекарственных препаратов, пестицидов, красителей, полимеров, *ингибиторов радикальных реакций, стабилизаторов* и других добавок к синтетическим каучукам [121], важны как *модельные вещества* для изучения *кисотно-основных* [137–139], *окислительно-восстановительных* и других *свойств* различных *ароматических и гетероароматических* тиолов RSH.

При низкой концентрации ионов меди(II) *скорость окисления* глутатиона (γ -глутамилцистеинилглицин) кислородом O_2 воздуха может быть гораздо меньше, чем пероксидом водорода H_2O_2 . Фактически глутатион *инактивирует* медь, выводя её из *каталитического редокс-цикла*. Соответственно при формировании в *природной воде квазивосстановительных условий* *значительно снижается способность водной среды к самоочищению*.

Переход от *нормальных окислительных условий* к *квазивосстановительным* происходит обычно в водоёмах, подверженных цветению *сине-зелёных водорослей*, незадолго до их массовой вегетации при повышении температуры до 18–20 °С, при безветренной погоде.

Наиболее существенное следствие изменения *редокс-состояния водной среды* заключается в появлении в воде не известных ранее *факторов редокс-токсичности* по отношению к *водным организмам*. Непосредственным проявлением *токсического действия* указанных *факторов* является нарушение у *водных организмов* *жироуглеводного обмена*: жир не перерабатывается в гликоген, и личинка погибает, когда исчерпываются материнские запасы гликогена.

Токсикация водной среды в отношении *аэробных* (см. раздел 3.2) *водных организмов* на *личиночной стадии* их *развития* или *микроорганизмов* с *интенсивным водообменом* с *внешней средой* может быть связана с действием одного или нескольких *факторов редокс-токсичности*.

1. *Непосредственное действие восстановителя как токсиканта* (блокирование активных центров окислительно-восстановительных ферментов, нарушение внутриклеточного редокс-равновесия и др.).

2. Переведение меди в биологически недоступную форму и, как следствие, возникновение дефектных ферментных систем (апоферментов).

3. Отсутствие в среде пероксида водорода H_2O_2 как экзогенного окислителя, участвующего при обычных условиях в пероксидазном окислении эндогенных субстратов на ранних стадиях развития водных организмов до формирования ими собственных систем пероксидазного окисления.

«Экзогенный» означает возникающий, происходящий под воздействием внешних факторов; внешнего происхождения; образовавшийся извне, инородный.

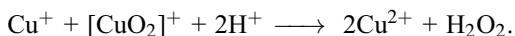
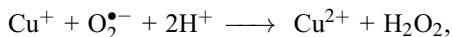
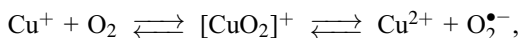
Эндогенный – внутреннего происхождения; возникающий, действующий внутри чего-либо; объясняемый внутренними причинами; возникающий вследствие внутренних предрасположений или причин.

4. Снижение способности водной среды к самоочищению и связанное с этим возможное накопление токсических веществ (фенолов $AgOH$, аминов RNH_2 , R_2NH , R_3N , нитритов $RON=O$ и др.), которые были бы окислены при наличии в среде пероксида водорода H_2O_2 .

5. Создание благоприятных условий для возникновения и размножения патогенной микрофлоры.

В условиях аквариумов, рыбоводных заводов, выростных прудов можно бороться с *редокс-токсичностью*, добавляя в воду, в которой выращиваются личинки, пероксид водорода H_2O_2 и ионы меди(II) (в *нетоксичной* концентрации). Гораздо хуже дело обстоит с естественными водоёмами. Чтобы вернуть *внутриводоёмным редокс-процессам* необходимый для *нормального функционирования водной экосистемы баланс*, нужен другой подход.

В морской воде в формировании H_2O_2 участвуют ионы меди. Механизм процесса включает образование *медноокислородного комплекса* $[\text{CuO}_2]^+$ [4]:



3.2. Химические процессы с участием железобактерий в гидросфере

В старину во многих местах железную руду добывали со дна озёр. Извлекают руду полностью, а через некоторое время она появляется снова. Оказывается, эти *отложения* – результат деятельности *железобактерий*. Для роста большинства *бактерий* требуются *органические вещества*. А *железобактерии* способны *извлекать* и поглощать *растворённые* в воде соли железа, превращая их в *соединения*, легко выпадающие в *осадок*. Для своей жизнедеятельности они используют *энергию* именно этих *процессов*, а не *фотосинтеза*, для которого необходим *свет*. Поэтому *железобактерии* могут прекрасно развиваться в трубопроводах при *полном отсутствии света*. Под действием *растворённого* в воде кислорода O_2 происходит *внутренняя коррозия* водопроводных труб и железо в виде солей переходит в *раствор*. *Железобактерии* перерабатывают соли железа и ускоряют *коррозию*. В результате трубы зарастают *продуктами коррозии*, что ухудшает качество воды. При продолжительном поступлении в *организм* избыток железа накапливается в печени и *разрушает* её клетки. Для удаления железа в домашних условиях можно посоветовать длительное отстаивание воды в невысокой и широкой посуде. В бытовых очистителях эта *проблема* решается несколькими путями. *Нерастворимые соединения железа*, проще говоря частички ржавчины, удаляют *фильтрацией* через *мелкопористый материал*. *Растворённое* железо можно удалить либо с помощью *ионообменной смолы* путём замены катионов железа на другие *нетоксичные ионы*, либо *фильтрацией* через *слой специального материала*, который переводит железо в *нерастворенное состояние* и отфильтровывает его.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Эубактерии (истинные бактерии) (см. раздел 2.4), у которых *источником энергии служат процессы окисления неорганических соединений*, были обнаружены в конце XIX века, и их *открытие* связано с именем С. Н. Виноградского.

Сергей Николаевич Виноградский – русский микробиолог, основатель экологии микроорганизмов и почвенной микробиологии, член-корреспондент Императорской Санкт-Петербургской академии наук, почётный член Российской академии наук, иностранный член Лондонского королевского общества.

В качестве *источников энергии хемолитотрофы (бактерии, окисляющие неорганические вещества)* могут использовать довольно широкий круг *неорганических соединений, окисляя их при дыхании* (табл. 3).

Таблица 3

Группы хемолитотрофных бактерий*

Группа эубактерий	Характеристика энергетического процесса			Способность к автотрофии
	Донор электронов	Акцептор электронов	Конечные продукты**	
Тионовые бактерии	H_2S , S , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.	O_2 NO_3^-	SO_4^{2-} SO_4^{2-} , NO_2^- , N_2	+
Ацидофильные железобактерии	Fe^{2+}	O_2	Fe^{3+}	+
Нитрифицирующие бактерии	NH_4^+	O_2	NO_2^-	+
	NO_2^-		NO_3^-	
Водородные бактерии	H_2	O_2	H_2O	+
		NO_3^- , NO_2^-	H_2O , NO_2^- , N_2	
Карбоксидобактерии	CO	O_2	CO_2	+
Сульфатвосстанавливающие бактерии	H_2	SO_4^{2-}	H_2S	—***
				+

* Описана автотрофная бактерия *Stiblobacter senarmontii*, источником энергии для которой служит окисление сурьмы(III) до сурьмы(V).

** Если акцептор электронов – молекулярный кислород O_2 , одним из конечных продуктов является вода H_2O .

*** У отдельных представителей.

Хемолитотрофы – организмы, для которых источником энергии служат окислительно-восстановительные реакции, а донорами электронов – неорганические вещества. Дыхательные цепи хемолитотрофов содержат те же типы переносчиков, что и хемоорганотрофов (окисляющих органические соединения).

Хемоорганотрофы – организмы, для которых источником энергии служат окислительно-восстановительные реакции, а донорами электронов – органические вещества. Разнообразие наблюдается только на периферических участках энергетического метаболизма, так как для окисления неорганических соединений, связанного с получением энергии, необходимы соответствующие ферментные системы. Например, у железобактерии *Thiobacillus ferrooxidans*, получающей энергию в результате окисления железа(II), дыхательная цепь дополнена медьсодержащим белком рустицианином, непосредственно акцептирующим электроны иона Fe^{2+} .

Способность осаждать оксиды железа и марганца на поверхности клеток присуща многим зубактериям, различающимся морфологическими и физиологическими признаками и принадлежащим к разным таксономическим группам. В вопросе о том, какие организмы следует относить к железобактериям, нет единого мнения. С. Н. Виноградский впервые термин «железобактерии» применил для обозначения организмов, использующих энергию окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} для ассимиляции оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 , то есть способных существовать хемоавтотрофно.

Чешский и австрийский ботаник, профессор, вице-президент Австрийской академии наук (1931–1937 гг.) Ханс Молиш (Hans Molish) к железобактериям относил все организмы, откладывающие вокруг клеток оксиды железа или марганца независимо от того, связан ли этот процесс с получением клеткой энергии.

Таксономия (taxonomy) (от греч. *taxis* – расположение, строй, порядок, расположение по порядку, *nomos* – закон) – теория и результат классификации и систематизации сложных систем, обычно иерархической структуры; теория классификации и систематизации сложноорганизованных областей действительности и знания, имеющих иерархическое строение (объекты биологии, географии, геологии, языкознания, этнографии, риторики и т. д.); наука о классификации сложных объектов действительности. Выделенные для исследования элементы и группы объектов, подсистемы называются таксонами.

Таксон (лат. *taxon*, множественное число *taxa*) – элемент таксономии, группа в классификации. Это понятие преимущественно применяется в биологической систематике, где под таксоном понимают группу живых организмов, объединённых на основании принятых методов классификации.

Термины-синонимы «автотрофный» (от греч. *autos* – сам и *trophe* – пища, питание) и литотрофный (от греч. *lithos* – камень и *trophe* – пища,

питание) применяются для описания организмов (называемых *автотрофами* (*autotrophs*)), которые *синтезируют* все необходимые для жизни *органические вещества* из *неорганических*, чаще всего из оксида углерода(IV) CO_2 и нитратов (или *аммониевых соединений*), используя для этого *внешний источник энергии* (*энергию фотосинтеза* и *хемосинтеза*). *Фотоавтотрофные организмы*, в том числе *зелёные растения* и некоторые *бактерии*, получают эту энергию от Солнца; *хемоавтотрофные* или *хемосинтетические организмы* получают энергию из *неорганических соединений углерода, азота, серы* и др.

К *автотрофным организмам* относятся *высшие растения* (кроме *паразитных* и *сапрофитных*), *водоросли* и некоторые *бактерии*. *Высшие растения* и *водоросли*, содержащие *хлорофилл*, являются *фотоавтотрофами*, или *фотосинтетиками*; они *синтезируют органическое вещество* из оксида углерода(IV) CO_2 и воды за счёт *солнечной энергии* (*фотосинтез*).

Автотрофные бактерии – *хемоавтотрофы*, или *хемосинтетики* – *синтезируют органическое вещество* из *минеральных соединений* за счёт *энергии некоторых химических реакций* (*хемосинтез*) (см. ниже). Все *автотрофные бактерии* не являются *паразитическими*.

Автотрофы составляют *первый ярус* в *пищевой пирамиде* (*первые звенья пищевых цепей*). Именно они являются *первичными продуцентами органического вещества* в *биосфере*, обеспечивая *пищей гетеротрофов*.

Гетеротрофы (*heterotrophs*), или *органотрофы* (*organotrophs*) (от греч. *heteros* – другой и *trophe* – пища, питание) – *организмы*, использующие для своего питания *готовые органические соединения*; *организмы*, которые не способны *синтезировать органические вещества* из *неорганических*. Для *синтеза* необходимых для своей жизнедеятельности *органических веществ* им требуются *органические вещества*, произведённые другими *организмами*. В *процессе пищеварения* *пищеварительные ферменты* *расщепляют полимерные органические вещества* на *мономеры*.

К *гетеротрофам* относят *организмы*, для которых *источником углерода* служит *окисление сложных органических соединений* – *углеводов, жиров, белков*:

К *гетеротрофным организмам* относятся все *животные* и *человек*, а также некоторые *растения* (*многие паразиты* и *сапрофиты покрытосеменных растений*) и *грибы*. Большинство *гетеротрофов* являются *хемогетеротрофными*, так как в качестве *источника энергии* они используют различные *органические соединения*. К этой *группе* относятся *многие бактерии*, все *животные* и *грибы*. Среди *гетеротрофов* встречаются и *фотосинтезирующие микроорганизмы*.

Олиготрофы (*oligotrophs*) (от греч. *oligos* – немногий, незначительный и *trophe* – пища, питание) – *микроорганизмы* или *растения* (*сфагновые мхи*,

некоторые травянистые растения и кустарники), малотребовательные к наличию в почве *питательных веществ*, обитающие на почвах (или в водоёмах) с низким содержанием *питательных веществ*, бедных *элементами минерального питания*, например, на тощих оподзоленных почвах, в полупустынях, сухих степях, на верховых болотах. Свойство нетребовательности, по-видимому, связано с *пониженным обменом веществ* и незначительным размером *олиготрофов* и позволяет осваивать наиболее бедные места обитания. Обычно *олиготрофные микроорганизмы* используют в пищу *простые органические вещества* – органические кислоты, спирты ROH.

В связи с употреблением термина «*продуцент*» отметим следующее.

Любой *биоценоз* представляет собой совокупность огромного числа *организмов*, различных по *морфологической природе*, *типу питания*, *биологическим особенностям*. Однако всё многообразие *организмов* можно свести к трём группам по их *функциональной значимости*.

Продуценты (от лат. *producens* – производящий) – *организмы*, создающие из *неорганических органические вещества*. Это *автотрофы* по *типу питания*, то есть зелёные растения, способные к *фотосинтезу*. Используя *солнечную энергию*, они *синтезируют органическое вещество*, которое частично используется ими же как пища, строительный *материал*. Значительная часть его в виде опада (листья, ветви) отмирает, попадает в почву, перегнивает и вновь в виде *минеральных веществ* используется растениями. К *автотрофам* относятся также *фото- и хемосинтезирующие бактерии*.

Консументы (от лат. *consuere* – потребляю), или *потребители* – это животные, *гетеротрофы* по *типу питания*. В эту группу входят *организмы* самых разных систематических *таксонов*. Различают *консументы первичные* – растительноядные животные (корова, овца, олень, лось) и *вторичные* – плотоядные животные (волк, лев, тигр). Потребляя *органическое вещество*, *первичные консументы* используют его *энергию* для своей жизнедеятельности, выбрасывая остатки, способствуют вовлечению его в *круговорот*. Они же являются пищей для *вторичных консументов*. Таким образом, *консументы* реализуют часть *энергии*, законсервированной *продуцентами*, однако количество этой *энергии* в *природных условиях* невелико: едва ли десятая часть *энергии*, усваиваемой *продуцентами*, используется *консументами*.

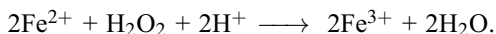
Редуценты (от лат. *reducens* – восстановители, деструкторы, *сапротрофы*, *сапрофиты*, *сапрофаги*) – это *микроорганизмы*, почвенные грибы, которые, *разлагая мёртвое органическое вещество*, переводят его в более *простые неорганические и органические соединения* и вовлекают в *круговорот*. Благодаря именно этим *организмам вещество*, создаваемое *продуцентами*, и трупные остатки подвергаются *переработке, минерализации*. Чтобы представить огромную работу, которую проделявают эти *организмы*, достаточно вспомнить, какое количество листья ежегодно опадает с деревьев, и которой уже не найти в июле – августе следующего года. Весь годовой опад полностью *разрушается редуцентами* к моменту опадения новой листвы.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

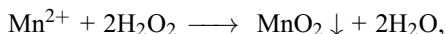
Накопление оксидов железа и марганца на поверхности бактериальных клеток – результат двух взаимосвязанных процессов: аккумуляции (то есть поглощения) клетками соединений этих металлов из раствора и окисления, сопровождающегося обильным отложением нерастворимых оксидов на поверхности бактерий. Процесс аккумуляции соединений металлов из растворов в основе имеет физико-химическую природу и в значительной мере обусловлен химическим составом и свойствами поверхностных структур клетки. Он включает связывание ионов металлов внеклеточными структурами (капсулы, чехлы, слизистые выделения), клеточной стенкой и цитоплазматической мембраной (ЦПМ). Сорбционные свойства поверхностных клеточных структур определяются в большой степени суммарным отрицательным зарядом молекул, входящих в их состав. Поглощение ионов металлов приводит к значительному концентрированию их вокруг клеток по отношению к среде. Коэффициент накопления для ионов железа и марганца может достигать величины 10^5 – 10^6 .

Как известно, Fe^{2+} подвергается быстрому химическому окислению молекулярным кислородом O_2 при $\text{pH} > 5.5$, что приводит к образованию нерастворимого гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (точнее $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot r\text{H}_2\text{O}$, где величина r – непостоянная и в общем случае нецелочисленная). Последний вместе с Fe^{2+} неспецифически связывается клеточными кислотными экзополимерами. Подобный тип накопления железа не зависит от метаболической активности клеток.

Ион Mn^{2+} более устойчив к окислению кислородом O_2 , чем Fe^{2+} . Его окисление ($\text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{Mn(IV)}$) молекулярным кислородом O_2 с заметной скоростью происходит только при $\text{pH} > 8.5$. Поэтому в нейтральной среде окисление марганца(II) имеет только ферментативную природу. Окисление Fe^{2+} и Mn^{2+} с последующим отложением нерастворимых оксидов вокруг бактериальных клеток может быть результатом взаимодействия ионов металлов с продуктами бактериального метаболизма, в частности, с пероксидом водорода H_2O_2 , образующимся в процессе окисления органических веществ при переносе электронов по дыхательной цепи. Пероксид водорода, возникающий в качестве промежуточного или конечного продукта окисления, выделяется из клеток и накапливается в окружающих их структурах. В нейтральной или слабокислой среде окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} происходит в результате непосредственного взаимодействия с H_2O_2 :



Окисление марганца(II) при взаимодействии с H_2O_2 :



причём более адекватное представление MnO_2 в *водной среде* – это $MnO_2 \cdot pH_2O$, где величина p – непостоянная и в общем случае нецелочисленная, осуществляется при участии каталазы, выполняющей *пероксидазную функцию*.

Описанные выше *процессы* протекают в капсулах, чехлах, слизистых выделениях, на *поверхности* клеточной стенки, в которых концентрируются все *компоненты реакции*: *восстановленные формы* железа и марганца, пероксид водорода, каталаза. Физиологический смысл *процессов окисления* Fe^{2+} и Mn^{2+} с участием H_2O_2 – *детоксикация вредного продукта метаболизма*. Ни в одном случае *окисление* железа и марганца не приводит к *получению бактериями энергии*.

Однако среди *железобактерий* есть *организмы*, которые, *окисляя* Fe^{2+} , получают *энергию*. В этом случае *отложение оксидов железа* служит *показателем активности энергетических процессов*. Возможность *получения энергии бактериями при окислении* Mn^{2+} *экспериментально не доказана*.

В изучении *железобактерий* в последнее время достигнуты большие успехи, связанные с *получением чистых культур* ряда этих *организмов*. Стало понятным, что это *разнообразная группа бактерий*, способных *окислять* и откладывать оксиды железа и/или марганца вне или иногда внутри клетки. На основании морфологических характеристик все *железобактерии* могут быть разделены на *две группы*: *нитчатые* и *одноклеточные*.

Нитчатые бактерии, или *трихобактерии* – это *бактерии*, образующие нити длиной до 1 см, разделённые перегородками на клетки цилиндрической формы (0.5–2 мкм × 2–5 мкм).

К *железобактериям*, откладывающим железо внутри клетки, относятся *магнитотактические бактерии*.

Магнитотактическая бактерия – *бактерия*, содержащие столь большое количество *магнитных частиц*, что они вызывают её ориентацию по силовым линиям магнитного поля Земли.

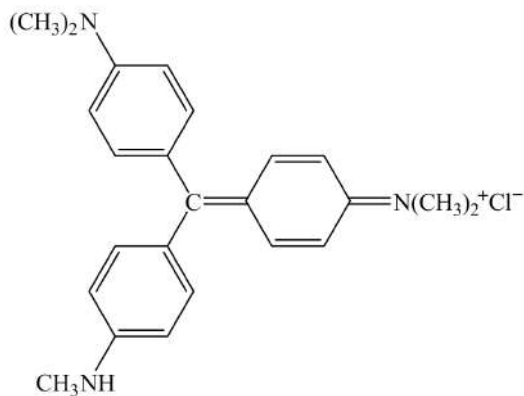
Иначе говоря, *магнитотактические бактерии* – это *бактерии*, обладающие внутренним «компасом», который направляет их движение в магнитных полях («компас» представляет собой соединённые в линию *магнитные наночастицы*).

К *первой группе* относятся *грамотрицательные нитчатые бактерии*, окруженные чехлом. Наиболее широко распространены представители родов *Leptothrix* и *Sphaerotilus*. Нити бывают неподвижные или передвигающиеся скольжением. В чехлах, окружающих нити, накапливаются оксиды железа и марганца (*Leptothrix*) или только железа (*Sphaerotilus* и др.).

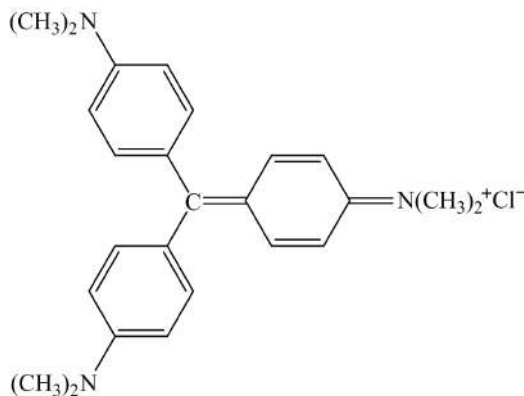
Для объяснения встретившегося термина укажем на *метод Г. К. Грама* – *метод окраски микроорганизмов* для исследования, позволяющий дифференцировать *бактерии по строению клеточной мембраны (биохимическим свойствам их клеточной стенки)*. Предложен в 1884 г. Г. К. Й. Грамом.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

По Г. К. Й. Граму бактерии окрашивают основными красителями – метиловым фиолетовым (метилвиолет, основной фиолетовый К, генциановый фиолетовый, пентаметил-пара-розанилин гидрохлорид), кристаллическим фиолетовым (кристаллвиолет) и др., затем краситель фиксируют раствором иода I_2 . При последующем промывании окрашенного препарата этанолом (метилметанол, метилкарбинол, гидроксиэтан, гидроксиметилметан, метиллолметан, этиловый спирт, винный спирт, зерновой спирт) CH_3CH_2OH те виды бактерий, которые оказываются прочно окрашенными в фиолетовый цвет, называют грамположительными, в отличие от грамотрицательных, которые при промывании обесцвечиваются. Окраска по Г. К. Й. Граму имеет большое значение в систематике бактерий, а также в микробиологической диагностике инфекционных заболеваний.



Метиловый фиолетовый



Кристаллический фиолетовый

Ганс Кристиан Йоахим Грам (датск. Hans Christian Joachim Gram) – датский бактериолог, доктор медицины, профессор медицины Копенгагенского университета, г. Копенгаген, Дания (The University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark). Известен разработкой *метода окраски бактерий*.

Аэробы, или *аэробные организмы* (от греч. *aer* – воздух и *bios* – жизнь), они же – *аэриобионты*, *оксибионты* – *организмы*, обладающие *аэробным* типом дыхания, то есть способные жить и развиваться только при наличии свободного кислорода O_2 . К *аэробам* относятся почти все животные, грибы и растения, а также многие *микроорганизмы*, которые используют для жизнедеятельности *энергию*, освобождающуюся в *реакциях окисления*, протекающих с поглощением свободного кислорода (то есть обладающие *окислительным типом метаболизма*).

Облигатные, или *безусловные*, или *строгие аэробы*, они же – *аэрофилы* (от греч. *phileo* – люблю), получают *энергию* только от *реакции окисления* (например, *уксуснокислые* и *нитрифицирующие бактерии*).

Факультативные или *условные аэробы*, они же *условные анаэробы*, используют *энергию брожения*, а потому могут жить и при большом, и при ничтожном количестве кислорода O_2 (например, *дрожжи*, *денитрифицирующие бактерии*). Каждому виду *бактерий-аэробов* свойственна определённая, характерная для него максимальная, минимальная и оптимальная концентрация кислорода O_2 .

Анаэробы, или *анаэробные организмы*, (от греч. *an* – отрицательная приставка, *aer* – воздух и *bios* – жизнь), они же – *анаэриобионты*, *аноксибионты* – *организмы*, способные жить и развиваться в отсутствие свободного кислорода и получающие *энергию* для жизнедеятельности расщеплением *органических и неорганических веществ* без участия кислорода O_2 . Эти *организмы* получают *энергию* не в *процессе дыхания*, а при брожении, либо при *анаэробном* дыхании. Нужный для *развития анаэробов* кислород поглощается ими из питательного *субстрата*. К *анаэробам* относятся некоторые виды *бактерий*, дрожжей, простейших, червей. *Облигатные*, или *безусловные*, или *строгие анаэробы* развиваются только в отсутствие кислорода (например, *клубеньки*), *факультативные*, или *условные анаэробы* – и в его присутствии (например, *кишечная палочка*). Распространены в почве, морской воде на больших глубинах, в *донных отложениях*.

Железобактерии этой группы – *облигатные аэробы* (то есть *аэробы*, постоянно живущие в кислородсодержащей среде), но могут удовлетворительно расти при низком содержании O_2 в *среде*. Оптимальный pH для роста 6–8. Единственно возможный *способ существования* – *хемогетеротрофия*, при этом представители рода *Sphaerotilus* предпочитают *условия* с относительно высоким содержанием *органических веществ*, а многие штаммы *Leptothrix* – *среды* с низким *уровнем содержания органики*.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Как уже было сказано, *окисление* железа(II) и марганца(II) и *отложение* их оксидов происходит в чехлах этих *бактерий*, и оно не связано с *получением* ими *энергии*. К *окислению* Fe^{2+} при pH 6–8 могут приводить *процессы* как *химической*, так и *биологической природы*. *Окисление* марганца(II) в этих условиях имеет *биологическую природу*. В обоих случаях *окисление* связано с действием пероксида водорода H_2O_2 , количество которого в *среде* в определённых условиях может достигать 10–20 мг/л.

Процесс локализован в чехлах, где концентрируются *продукты метаболизма* и *внеклеточные ферменты*. У мутантов, лишённых чехлов, накопления оксидов железа и марганца не происходит. Таким образом, с помощью *восстановленных форм* железа и марганца обеспечивается удаление H_2O_2 – *токсического продукта клеточного метаболизма*.

Помимо бесцветных, к *нитчатым железобактериям* относятся и некоторые *фотосинтезирующие зубактерии* из группы *цианобактерий* и *скользящих* (то есть передвигающихся скольжением) *зелёных бактерий*.

Вторая группа железобактерий включает одноклеточные организмы из разных *таксонов*. Она представлена *зубактериями* с *грамположительным* и *грамотрицательным строением клеточной стенки* или без неё, размножающимися поперечным делением или почкованием. Клетки бывают разной *формы* и *размеров* (*форма* может меняться в зависимости от *стадии* и *условий* роста). Это клетки одиночные или образовавшие скопления, окружённые капсулами, в которых откладываются оксиды железа и марганца. Принадлежащие к этой *группе железобактерии* распадаются на две *подгруппы*, различающиеся *типом метаболизма* и *отношением к кислотности среды*.

Первая подгруппа объединяет *железобактерии*, растущие в *нейтральной* или *слабоосновной среде* и характеризующиеся *хемогетеротрофным типом метаболизма*. Представители *подгруппы* – свободноживущие микоплазмы, объединённые в роды *Metallogenium*, *Gallionella*, *Siderococcus*. Им свойствен типичный для микоплазм полиморфизм: кокковидные клетки, от которых могут отходить тонкие нити, пучки переплетённых тонких нитей и т. д. На *поверхности* нитей откладываются оксиды железа (*Gallionella*, *Siderococcus*) или железа и марганца (*Metallogenium*). Растут в *нейтральной* или *кислой среде*. Некоторые из них *олиготрофы* (способные развиваться в бедных питательными веществами *средах*). Все – *аэробы* или *микроаэрофилы*. *Отложение оксидов* железа и марганца – результат *химических реакций*, в частности, *функционирования пероксидного пути* и не имеет отношения к *получению клетками энергии*.

Кокки (от греч. *kokkos* – зерно) – бактерии шаровидной формы диаметром от 0.2 до 2.5 мкм, обычно неподвижные.

Микоплазмы – прокариотные одноклеточные грамотрицательные микроорганизмы, не имеющие клеточной стенки. *Микоплазмы*, по всей видимости, являются наиболее простыми свободноживущими, самостоятельно воспроизводящимися живыми организмами.

Микоплазмы – это микроорганизмы, занимающие в медицинской классификации промежуточное положение между бактериями, грибами и вирусами. *Микоплазмы* имеют малый размер (300 нм), из-за чего они не видны даже в световой микроскоп, у них нет собственной клеточной оболочки, и это сближает их с вирусами. Точно так же, как вирусы, *микоплазмы* не могут существовать иначе, чем паразитируя на клетках «хозяина», из которых *микоплазмы* получают основные питательные вещества. Однако, в отличие от вирусов, *микоплазмы* способны расти в бесклеточной среде.

Микоплазмы – это самые мелкие микроорганизмы, способные жить и размножаться автономно. Размножаются *микоплазмы* делением и почкованием. Поэтому иногда их рассматривают как переходную ступень от вирусов к одноклеточным микроорганизмам.

Вторую подгруппу составляют в большинстве своём аэробные *ацидофильные формы*. Оптимальный pH их роста лежит ниже 4.5 и составляет 2–3. В этих условиях ион Fe^{2+} в присутствии O_2 устойчив к химическому окислению. Для *ацидофильных железобактерий* установлена способность получать энергию в результате окисления железа(II).

Основным представителем *железобактерий* с энергетическим метаболизмом хемоавтотрофного типа является бактерия *Thiobacillus ferrooxidans*, относящаяся к группе тионовых бактерий и обладающая способностью получать энергию также в результате окисления различных восстановленных соединений серы.

Окислять железо(II) с получением клеткой энергии способна и облигатно *ацидофильная бактерия* *Leptospirillum ferrooxidans*, близкая по ряду свойств к *Thiobacillus ferrooxidans*, но в отличие от последней не окисляющая соединения серы.

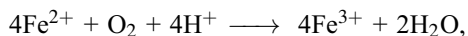
Leptospirillum ferrooxidans и большинство изученных штаммов *Thiobacillus ferrooxidans* принадлежат к облигатным хемоавтотрофам, использующим энергию окисления железа для ассимиляции CO_2 , служащего основным или единственным источником углерода.

Некоторые штаммы *Thiobacillus ferrooxidans* оказались способными расти в средах, содержащих органические соединения, являясь, таким образом, факультативными хемоавтотрофами.

Наконец, описаны *термофильные бактерии*, получающие энергию в результате окисления Fe^{2+} и нуждающиеся для роста в органических соединениях, то есть осуществляющие метаболизм хемогетеротрофного типа.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Окисление железа(II), приводящее к получению энергии, происходит в соответствии с уравнением:



что сопровождается незначительным изменением свободной энергии. Поэтому для обеспечения энергией клетке необходимо «переработать» большое количество железа.

Эубактерии, описанные в этом разделе, широко распространены в природе и могут существовать в широком диапазоне условий. *Облигатные ацидофилы* обнаружены в подземных водах сульфидных месторождений, кислых водах железистых источников и кислых озёрах с высоким содержанием железа(II). *Нитчатые формы* также занимают вполне определённые экологические ниши. Представители рода *Leptothrix* – обитатели олиготрофных железистых поверхностных вод, *Sphaerotilus* предпочитают среды с высоким содержанием органических веществ.

Железобактерии можно использовать для очистки воды.

Для оценки роли и скорости микробиологической трансформации железа в воде из водохранилища были проведены модельные опыты с использованием природной воды и донных отложений. Анализ результатов показал, что микробиологическое окисление железа(II) идёт значительно быстрее, чем химическое. Скорость окисления железа(II) составила, в среднем, 5.6 мг/л в сутки. За 9 дней практически полностью окисляются восстановленные соединения железа(II).

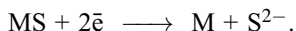
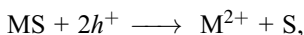
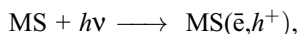
Модельный опыт по изучению скорости осаждения железа в песчаной загрузке очистных сооружений на различной глубине песчаного слоя показал, что наиболее интенсивно осаждение железа идёт в верхнем слое песчаной загрузки (3 см) (5.0 мг/см² за 5 суток, а наименее интенсивно – в нижнем слое (40 см) (0.6 мг/см² за 5 суток). Исследовано окисление Fe²⁺ культурами железобактерий *Leptothrix* и *Arthrobacter siderocapsulatus* ВКМ В-1122. Показано, что эти бактерии способны окислять Fe²⁺, причём наиболее интенсивно окисляет Fe²⁺ бактерия *Arthrobacter siderocapsulatus* ВКМ В-1122. За сутки она может окислить до 40.2 мг Fe²⁺ на 1 г белка, тогда как железобактерии рода *Leptothrix* могут окислить до 24.3 мг Fe²⁺ на 1 г белка. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о важной роли железобактерий в трансформации железа в природной воде. Использование индивидуальных культур железобактерий, иммобилизованных на твёрдых носителях, может служить одним из возможных способов решения проблемы очистки грунтовых вод от железа, которая является одной из актуальных проблем экологии [140].

В главе 8 отражено окисление солей Fe²⁺ и Mn²⁺ в почвенных экосистемах с участием железобактерий [7].

Глава 4

РОЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ХИМИЧЕСКОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МИНЕРАЛОВ. ГУМУСОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Заметную роль в разрушении некоторых типов минералов играют *фотохимические процессы*. Основные минералы многих элементов-металлов (М) образованы их сульфидами, которые являются *полупроводниками n-типа*. Под действием света на поверхности таких минералов возникают носители заряда – *фотоэлектроны* (\bar{e}) и *дырки* (h^+). *Фотохимическое разложение сульфидов* может быть в общем виде описано следующими реакциями:



Следует отметить *косвенное участие* растительности в извлечении соединений рассеянных элементов из минеральной матрицы.

В результате *разложения* растительного опада образуются *гумусовые кислоты*. Распространённый минерал *пирролюзит* MnO_2 легко *растворяется* в воде, содержащей *гумусовые кислоты*, причём происходит *восстановление марганца(IV) до Mn^{2+}* .

Пирролюзит – минерал, оксид марганца (IV) диоксид марганца MnO_2 . Непрозрачный, цвет чёрный или серо-стальной. Кристаллы мелкие, имеют игольчатый или столбчатый облик. Пирролюзит обладает *полупроводниковыми и пьезоэлектрическими свойствами*. В хлороводородной (соляная) кислоте HCl *растворяется* с выделением хлора Cl_2 :



Кристаллическая разновидность пирролюзита иногда называется *полианитом* (устаревший термин).

В связи с излагаемым материалом объясним ряда терминов.

Гумус – часть *органического вещества* почвы, представляющая совокупность *специфических и неспецифических веществ* почвы, за исключением соединений, входящих в состав живых организмов и их остатков. Гумус составляет 85–90 % *органического вещества* почвы и является важным критерием при оценке её плодородности. Гумус является *продуктом жизнедеятельности почвенных организмов*, прежде всего дождевых червей. На роль

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

последних в образовании гумуса указал английский путешественник и натуралист, основатель многих биологических теорий, главными из которых являются теория происхождения человека на Земле и учение об эволюции, секретарь Лондонского королевского общества (1838–1841 гг.) Чарльз Роберт Дарвин (Charles Robert Darwin).

Растения не могут непосредственно усваивать гумусовые вещества. Это в начале 20-го века показал русский и советский агрохимик, биохимик и физиолог растений, основоположник советской научной школы в агрономической химии, лауреат премии имени В. И. Ленина (1926 г.), Сталинской премии (1941 г.) и премии имени К. А. Тимирязева (1945 г.), доктор химии, академик Академии наук СССР, академик ВАСХНИЛ, член-корреспондент Французской академии наук Дмитрий Николаевич Прянишников. Разложением гумуса для растений занимаются симбиотические микроорганизмы.

Специфические гумусовые вещества – тёмноокрашенные органические соединения, входящие в состав гумуса и образующиеся в процессе гумификации растительных и животных остатков в почве [7].

Содержанием в почве гумусовых веществ определяется её плодородие. Эти соединения химически и микробиологически устойчивы. Они являются промежуточными продуктами в процессе образования угля. Получаемые из самых разных источников – угля, торфа, почвы – гумусовые вещества обнаруживают внешне удивительно сходные свойства. Между собой гумусовые вещества различаются по растворимости в водных и этанольных растворах.

Элементный анализ гумусовых веществ разного происхождения показывает, что содержание С, Н, О примерно одинаково для каждой фракции.

Кислород в составе гумусовых веществ присутствует в основном в виде функциональных групп OH , OCH_3 , C=O , COOH , фрагментов простых и сложных эфиров. Данные инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H (ЯМР ^1H) показывают, что атомы водорода в гумусовых веществах находятся большей частью при алифатических углеродных атомах, что свидетельствует о высокой степени замещения ароматических колец в почвенном гумусе.

Помимо С, Н, О гумусовые вещества содержат азот (2–5 масс. %) и серу (~1 масс. %). Азот входит в основном в состав первичных (NH_2) и вторичных (NH) аминогрупп, первичных (CONH_2) и вторичных (CONH) амидных групп; встречаются также нитрогруппы (NO_2).

В силу высокого содержания в составе гумусовых веществ лигандных функциональных групп названные соединения обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам металлов.

Гумусовые кислоты – высокомолекулярные органические азотсодержащие гидроксикислоты с ароматическим кольцом, входящие в состав гумуса,

образующиеся в почве в *процессе распада* органических остатков и *полимеризации продуктов распада*. Различают *гуминовые кислоты*, *фульвокислоты* и *гематомелановые кислоты*.

Гумусовые кислоты определяют также как *химические соединения ароматического ряда* малоизученного состава, выделяемые щелочами из *продуктов разложения органических веществ* (торфа, угля и т. д.).

Гуминовые кислоты – группа *тёмноокрашенных гумусовых кислот*, *растворимых в щелочах и нерастворимых в кислотах*.

Фульвокислоты – группа *гумусовых кислот*, *растворимых в воде, щелочах и кислотах*.

Гематомелановые кислоты – группа *гумусовых кислот*, *растворимых в этаноле* (метилметанол, метилкарбинол, гидроксизтан, гидроксиметилметан, метилолметан, этиловый спирт, винный спирт, зерновой спирт) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Гумин – совокупность *органических веществ*, входящих в *состав почвы*, *нерастворимых в щелочах, кислотах, органических растворителях*.

Фракция фульвокислот характеризуется наиболее высоким содержанием кислорода (45 масс. %). В *гуминовых кислотах* кислорода содержится меньше (33 масс. %). В *гумусовых веществах* присутствует как *алифатический*, так и *ароматический углерод*. *Соотношение ароматического углерода к алифатическому в гуминовых кислотах* гораздо выше, чем в *фульвокислотах*.

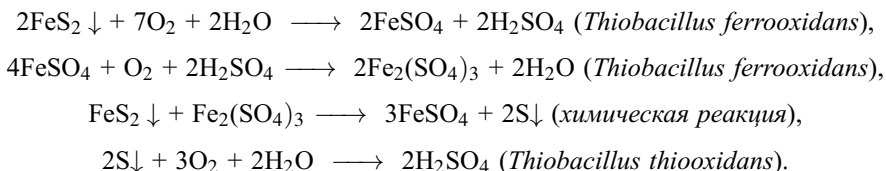
Гумусовый вещества состоят из молекул с различной относительной молекулярной массой. Наименьшую среднюю относительную молекулярную массу имеют *фульвокислоты*, наибольшую – *гуминовые*.

Высокомолекулярные гумусовые вещества гидрофобны, нерастворимы в воде и образуют *основу органического вещества почв*. Так называемые *тучные почвы* содержат более 10 масс. % гумуса, *среднегумусовые почвы* – 5–7 масс. % [7].

*Большую роль в зонах сульфидной минерализации рудных месторождений играет микробиологическое выщелачивание. Скорость его примерно в 1000 раз превышает скорость химического разложения минералов и горных пород. Этот процесс осуществляется высокоспециализированными тионовыми бактериями Thiobacillus. Один из представителей этого рода – Thiobacillus ferrooxidans окисляет, как можно понять из его родового названия, железосодержащие сульфидные минералы (пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 , арсенопирит FeAsS). Этот микроорганизм не является строго специализированным, поскольку участвует в химической трансформации сульфидов многих других металлов; среди таких сульфидов – халькозин Cu_2S , ковеллин CuS , сфалерит ZnS и др. Постоянными его «партнёрами» являются бактерии видов *Thiobacillus thiooxidans* и *Thiobacillus thioparus*, использующие в качестве источника энергии реакцию окисления серы. Окисление*

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

сульфидов можно описать на примере пирита FeS_2 приведённой ниже последовательностью микробиологических и химических процессов:



Пирит (железный колчедан, серный колчедан) – непрозрачный минерал с металлическим блеском, Цвет на свежем сколе соломенно-жёлтый, светлый латунно-жёлтый до золотисто-жёлтого, со временем меняется до тёмно-жёлтого, часто с побежалостью, за счёт возникновения *поверхностной* оксидной плёнки. Хрупкий. Обладает проводниковыми свойствами. Дисульфид железа FeS_2 . *Состав* (масс. %): Fe – 46.6, S – 53.4. Нередки *примеси* Co, Ni, Cu, As, Se, Au и др. Один из самых распространённых в земной коре сульфидов.

Цвета побежалости – радужные цвета, образующиеся на *поверхности* металла или минерала в результате образования тонкой прозрачной *поверхностной* оксидной плёнки и интерференции *света* в ней. Чаще всего она появляется в результате теплового воздействия.

Халькопирит (устаревший синоним «медный колчедан») – непрозрачный золотисто-жёлтый минерал с металлическим блеском, имеет формулу CuFeS_2 .

Арсенопирит (мышьяковый колчедан, миспикель, тальгеймит) – непрозрачный белый или светло-серый минерал с металлическим блеском. Обычно содержит *изоморфные примеси* кобальта и никеля. Хрупкий, излом неровный. При ударе издаёт резкий чесночный запах. Имеет формулу FeAsS .

Колчеданы – устаревшее собирательное название, применявшееся в отношении минералов из *группы* сульфидов и арсенидов, содержащих железо, медь, олово, а также серу или мышьяк.

Халькозин (медный блеск, халькоцит) (от древнегреч. χαλκος – медь) – непрозрачный минерал с металлическим блеском. Цвет – синевато-чёрный, серый, свинцово-серый, чёрный, серо-чёрный, стальной серый. Сульфид меди(I) Cu_2S . Содержание меди 66.46 масс. %, серы 33.54 масс. %.

Ковеллин (ковеллит) – минерал. Название получил в честь итальянского геолога и исследователя Н. Ковелли, который в начале XIX века обнаружил новый минерал в окрестностях вулкана Везувия. Цвет – от тёмно-синего до иссиня-чёрного. Непрозрачен. Блеск металлический, жирный. Сульфид меди(II) CuS . Содержание меди 79.8 масс. %, серы 20.2 масс. %.

Сфалерит (цинковая обманка) (от древнегреч. σφαλερος – обманчивый) – минерал. Название связано с трудностью определения минерала. Цвет – жёлтый, красновато-оранжевый, зеленовато-жёлтый, серый, тёмно-

серый, почти бесцветный. Прозрачен, просвечивает. Блеск алмазный. Люминесценция обычно желтовато-оранжевая, бывает красная, иногда отсутствует. Хрупкий, излом неровный. Сульфид цинка ZnS .

Термин «выщелачивание» используется в нескольких смыслах, близких по сути.

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

Примеры *выщелачивания*: *щелочное извлечение* лигнина из древесины; *растворение* в горячей воде сахара, содержащегося в свёкле и сахарном тростнике; *извлечение металлов* из руд и концентратов; *бактериальное выщелачивание* урана из руд.

Выщелачивание включает по меньшей мере два *процесса*: *химический* – перевод одного из *веществ* в *растворимое состояние*, и *физико-химический* – *растворение* в воде.

Селективность (избирательность) *выщелачивания* определяется *химическими свойствами растворителя* и *концентрацией образующегося раствора, структурой твёрдого вещества* и его *физико-химическими свойствами, растворимостью соединений выщелачиваемого вещества* в данных условиях.

По другому определению *выщелачивание* – это *извлечение* одного или нескольких *компонентов* из *твёрдых тел* (руд, концентратов, *промежуточных продуктов*, иногда *отходов производства*) *водным раствором*, содержащим *щёлочь, кислоту или другой реагент*, а также с использованием *определённых видов бактерий*; частный случай *экстрагирования* из *твёрдой фазы*.

Обычно *выщелачивание* сопровождается *химической реакцией*, в результате которой *извлекаемый компонент* переходит из *формы, нерастворимой в воде, в растворимую*.

В геологии *выщелачивание* – *процесс удаления химических, в том числе питательных, веществ* из почвы. Дождевая вода, особенно в *тёплых климатических зонах*, *растворяет* и *вымывает всё растворимое*. Удалённые *растворимые вещества* появляются вновь очень медленно. В результате *выщелоченная почва* становится *крупнозернистой (грубой)* и *неплодородной*. Однако *засолённые почвы* могут быть использованы в сельском хозяйстве после *искусственного выщелачивания солей*.

В той же геологии под *выщелачиванием* понимают также *процесс селективного (избирательного) растворения* и *выноса подземными водами отдельных компонентов горных пород*.

Микробиологическое, или бактериальное, выщелачивание – *селективное (избирательное) извлечение соединений химических элементов* из *многокомпонентных соединений* посредством их *растворения микроорганизмами*

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

в водной среде. Благодаря микробиологическому выщелачиванию появляется возможность извлекать из руд, отходов производства и т. д. ценные компоненты (медь, уран и др.) или вредные примеси (например, мышьяк в рудах чёрных и цветных металлов). Впервые запатентовано в США (1958 г.) применительно к извлечению меди и цинка.

Микробиологическое выщелачивание рассеянных элементов происходит не только путём окисления, но и при восстановлении окисленных руд. В нём принимают участие микроорганизмы, относящиеся к различным систематическим группам. В частности, восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} и Mn(IV) до Mn^{2+} осуществляется бактериями родов *Bacillus* и *Pseudomonas*. Например, виды *Bacillus polymyxa* и *Bacillus circulans* восстанавливают марганец(IV) в составе пиролюзита MnO_2 .

Предложена двухстадийная технология бактериально-химического выщелачивания цветных металлов, в которой на первой стадии происходит выщелачивание с использованием железа(III), полученного на второй стадии окисления ионов Fe^{2+} культурой мезофильных хемолитотрофных бактерий. На специально разработанной лабораторной установке реализован процесс двухстадийного выщелачивания. Оптимальные параметры первой стадии процесса: скорость потока 2 л/ч, температура 75 °С, длительность процесса 24 ч. Проведены испытания по двухстадийному выщелачиванию медно-цинкового сырья, показана возможность увеличения глубины выщелачивания цинка с 70 до 93 % и снижения длительности процесса со 120 до 24 ч по сравнению с традиционной одностадийной технологией [141].

Осуществлены исследования по переработке никельсодержащих руд и концентратов (медно-никелевой руды кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч (Быстринский район, Камчатский край), никель-пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики (городской округ Норильск, Красноярский край, юг Таймырского полуострова) и силикатной никелевой руды) с использованием микроорганизмов: иммобилизованных бактерий в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) для автоклавного выщелачивания, бактериальных железосодержащих растворов для утилизации серосодержащих газов пирометаллургического производства. Изучено влияние присутствия флотореагентов и ионов никеля(II) на окислительную активность биомассы. Разработаны комбинированные технологические схемы переработки никельсодержащего сырья с применением процесса бактериально-химического окисления [142].

Применение процесса бактериально-химического окисления эффективно в комбинированных технологиях переработки широкого спектра никельсодержащего минерального сырья. Бактериальное выщелачивание промпродукта флотации сульфидной никелевой руды месторождения Шануч повышает сквозное извлечение никеля более чем на 15 %; в случае пирротинового

медно-никелевого концентрата Талнахской обогатительной фабрики увеличивает *степень извлечения металлов платиновой группы* на 20–40 % по сравнению с *автоклавым выщелачиванием*, позволяет *разрушить силоксановые связи* Si–O [143] силикатов и вскрыть закрытые в них металлы. *Железоокисляющие бактерии* адаптируются к остаточному содержанию *флотационных реагентов* в пульпе за 3–5 суток, теряют *окислительную активность* по железу и кислороду не более чем на 30 % при концентрации никеля в *растворе* 15 г/л. Биопульпа *бактериально-химического окисления* пирротинового медно-никелевого концентрата (3.5–5.0 %) может использоваться в качестве ПАВ для *автоклавного выщелачивания* этого же концентрата, а *растворы* – для *улавливания* сероводорода (сернистый водород, сульфид водорода, дигидросульфид, дигидрид серы, NG) H_2S и оксида серы(IV) (диоксид серы, диоксидосера, диоксосера, ангидрид сернистой (триоксосерная) кислоты (триоксосульфат диводорода, сульфит диводорода, гидросульфит водорода, бисульфит водорода, дигидроксидооксидосера) $O=S(OH)_2$ (H_2SO_3), сернистый ангидрид, сернистый газ, оксосульфанооксид) SO_2 из *отходящих газов* в *пирометаллургических процессах* [142].

Пирротин – полиморфный минерал класса сульфидов, сульфид железа. Название дано в 1835 г. немецким минералогом, почётным членом академий Гёттингена, Мюнхена, Галле, других учебных заведений и научных обществ Иоганном Фридрихом Августом Брайтхауптом (Johann Friedrich August Breithaupt). Другие названия: магнитный колчедан, пиротит, магнитопирит. Цвет бронзово-жёлтый. Непрозрачен. Кристаллы (таблитчатые, пластинчатые, столбчатые) встречаются значительно реже, чем плотные агрегаты (зернистые, сливные, иногда листоватые). Кристаллы обычно сгруппированы в розетки.

Химическую формулу пирротина изображают как Fe_nS_{n+1} (обычно $n = 6–11$), или $Fe_{1-x}S$ (чаще всего $x = 0.1–0.2$), или $Fe_{0.875}S$ (Fe_7S_8), либо же $Fe_{1-n}^{2+}Fe_{2/3n}^{3+}S$. Наиболее часто: от Fe_6S_7 до Fe_nS_{12} ($n \leq 11$). *Состав* в массовых процентах: Fe 60.0–63.6, S 36.4–40.0. Содержание железа может значительно варьировать. Крайний член цепи – *стехиометрический* сульфид железа(II) FeS – называют троилитом (в честь итальянского учёного Д. Троили (D. Troili)).

Пирротин встречается в магматических месторождениях с породами основного *состава*, несколько реже в гидротермальных месторождениях, скарнах, пегматитах. Троилит редко встречается в земных породах, более характерен для метеоритов. *Примеси*: медь, кобальт, никель, платина.

На воздухе пирротин темнеет. Обладает *магнитными свойствами*. Кристаллы и зёрна моноклинного пирротина – постоянные магниты с удельной магнитной восприимчивостью $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Троилит не обладает магнитными свойствами. Пирротину свойственен ферромагнетизм. Точка Кюри – 300–320 °C. Хорошо проводит электричество. Сплавляется в чёрную массу.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

В кислотах *растворяется* очень плохо (в отличие от троилита). Обладает сильной анизотропией. Плеохроизм слабый.

Пирротин используется в *химической промышленности* (производство серной кислоты (тетраоксосерная кислота, сульфат диводорода, тетраоксо-сульфат диводорода, гидросульфат водорода, бисульфат водорода, дигидроксидодиоксидосера) $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ (H_2SO_4)). Из руды выделяют также *примеси металлов*. Ценится коллекционерами.

Плеохроизм – способность некоторых *анизотропных кристаллов*, в том числе *двупреломляющих минералов*, обнаруживать *различную окраску* в *проходящем через них свете* при рассматривании по *различным направлениям*. Явление связано с тем, что в *анизотропных кристаллах* степень поглощения различных длин волн *видимого света* зависит не только от *химического состава кристалла* (как у *изотропных веществ*), но и от *ориентации луча света относительно оптических осей кристалла*.

Исследованы *основные параметры бактериально-химического выщелачивания* кобальта, никеля и меди из сульфидной руды кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч с использованием *ассоциации мезофильных бактерий*. Определены объём микробной культуры (соотношение инокулята к питательной среде), плотность пульпы, температура, при которых достигнута максимальная степень *извлечения металлов* (79.4 % Co, 79.5 % Ni, 51.5 % Cu) [144].

Пульпа – смесь воды и грунта или горной породы, получаемая при земляных и горных работах *гидравлическим способом*.

Рассмотрены *проблемы экологической безопасности* при добыче и переработке *минерального сырья горнодобывающей промышленности*. Изучение *микробиоценоза природных и технологических сред* свидетельствует о зараженности почв, породных отвалов, подотвальных вод и *природных сред* в районе размещения открытого акционерного общества «Учалинский горно-обогатительный комбинат» (г. Учалы, административный центр Учалинского района, Башкортостан) *тионовыми бактериями*, которые играют *огромную роль в выщелачивании металлов* из породных отвалов и в *подкислении подотвальных вод*.

Микробиологическими исследованиями выявлено преимущественное содержание следующих *тиобактерий*: *Thiobacillus trautweinii*, *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*Thiobacillus ferrooxidans*).

Установлено, что заражение руды Т5Р (руда свежая, поднятая на поверхность шахты) происходит в *природной среде* на территории комбината, так как девственная руда в недрах шахты не содержит *тиобактерий*.

В пробах воды на станции нейтрализации обнаружены все выделенные из породных отвалов и подотвальных вод *тиобактерии*.

Косвенно *рост тиобактерий* подтверждается химическим анализом подтальных вод, осуществлённом в аккредитованной лаборатории Управления государственного аналитического контроля. Весной содержание сульфат-анионов SO_4^{2-} составляло 4250 мг/л, а к осени в холодное время – 5980 мг/л; при этом pH изменяется от 3.3 до 2.5.

Если при входе усреднённой воды на станцию нейтрализации в воде содержатся десятки *бактерий* в 1мл, то при сбросе в реку Буйды их стало намного больше. *Тиобактерии* подкисляют сбрасываемую в реку Буйды воду до pH 2.89, что значительно ухудшает качество *речной воды* [145].

Микробиоценоз (*микробное сообщество, ассоциация*) – совокупность популяций разных видов *микроорганизмов*, обитающих в определённом *биотопе* (например, в полости рта, в водоёме).

Биотоп (от греч. βίος – жизнь и τόπος – место) – относительно однородный по *абиотическим факторам среды* участок геопространства (суши или водоёма), занятый определённым *биоценозом*.

Проведён обзор *прогрессивных технологий биологического выщелачивания* некоторых цветных металлов для создания *экологически чистых технологий обогащения минерального сырья* [146].

Представлен обзор *современного состояния биовыщелачивания* сульфидных руд цветных металлов и *перспективы данной технологии с эколого-экономических позиций*. Рассмотрены объекты Мурманской области, где возможно применение этого *метода*, и особенности внедрения *метода в промышленную практику*. Уменьшение разведанных запасов, возрастание объёма труднообогатимых руд, поступающих на обогащение, рост количества *отходов добычи и переработки* месторождений цветных металлов ставят задачи разработки *новых технологий извлечения и доизвлечения никеля и меди*. Новые методы призваны повысить *селективность (избирательность)* и *полноту раскрытия* сульфидсодержащих минералов даже в *разубоженных рудах и горнопромышленных отходах*. *Биовыщелачивание*, основанное на *природных химико-биологических процессах*, позволяет достигнуть *практически полного извлечения ценных компонентов* (свыше 90 %). К трудностям следует отнести *запуск и интенсификацию процесса в сложных климатических условиях*. Для Мурманской области, располагающейся за полярным кругом, характерны бедные месторождения, а основная масса *отходов*, потенциально интересных к *переработке*, находится выше 67° северной широты [147].

Анализ *мирового опыта* показывает, что *методы кучного биовыщелачивания бедных медно-никелевых руд* могут быть реализованы в *промышленном масштабе*, в том числе и в *суровых климатических условиях*. Востребованность этих *методов*, пусть и в *перспективе*, очевидна. Проведены минералого-технологические исследования вскрышных пород отвала Аллареченского месторождения сульфидных медно-никелевых руд (Печенгский район, Мурманская область) и бедных медно-никелевых руд Мончегорского

плутона (Мончеплутон; расположен в центральной части Мурманской области, западнее и южнее г. Мончегорска, вблизи автодороги Санкт-Петербург – Мурманск): месторождений Ньюд-П и Морошковое озеро. Установлено, что руды могут быть переработаны *методом кучного биовыщелачивания*, себестоимость которого в два и более раз ниже *чанового*, при продолжительности *процесса* около года.

Выполнены *эксперименты* по сернокислотной агломерации хвостов обогащения медно-никелевых руд и измельчённых отвальных шлаков.

Проведено *перколяционное выщелачивание* хвостов обогащения медно-никелевых руд и шлаков *водным раствором* серной кислоты $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ (H_2SO_4) с массовой долей 1–3 %. Показано, что за 110 суток в *раствор* из хвостов обогащения *извлекается* около 60 % никеля.

Необходим поиск *оптимальных технологических решений*, обеспечивающих *интенсификацию процессов растворения* сульфидных минералов, в первую очередь халькопирита CuFeS_2 . Очевидна целесообразность сернокислотной агломерации не только техногенных образований (хвостов и шлаков), но и руд, а также введения в *раствор окислителей* и *адаптированных эндемических микроорганизмов* [147].

Кучное выщелачивание – процесс получения полезных компонентов (прежде всего металлов) *растворением* подготовленного (раздробленных забалансовых руд и отвалов бедных руд или хвостов обогатительной фабрики) и уложенного в специальный штабель *минерального сырья*, с последующим их *выделением (осаждением)* из *циркулирующих растворов*.

Автоклавное выщелачивание – *селективное (избирательное)* извлечение одного или нескольких компонентов из руды, концентрата, *техногенного сырья в раствор*, осуществляемое в автоклавах при *интенсивном массообмене*, повышенных температуре и давлении. *Автоклавное выщелачивание* проводят *без участия газообразных реагентов* (например, *гидрохимический способ получения глинозёма* из бокситов по К. Й. Байеру, разложение шеелита *водными растворами* карбоната натрия (сода) Na_2CO_3) или с участием *реакционных газов (окислительное выщелачивание* сульфидного кобальтового, никелевого, медного сырья). *Процесс* может быть периодическим и непрерывным, *одно- и многостадийным*, прямо- и противоточным. Используют автоклавы различных конструкций, ёмкостью от 5 до 500 м³. Перемешивание пульпы в автоклавах осуществляют механическим, аэролифтным и другими способами или вращением автоклава. *Автоклавное выщелачивание* применяют в *производстве* алюминия, никеля, меди, цинка, вольфрама, урана и других металлов [148].

Карл Йозеф (Карл Иосифович) Байер (Carl Josef Bayer) – австрийский и российский химик, разработчик *четырёхступенчатого процесса извлечения глинозёма* из бокситов, по сей день используемого в *промышленном производстве* алюминия.

Боксит (франц. *bauxite*, (по названию местности Les Baux на юге Франции) – алюминиевая руда, состоящая из гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (точнее $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, где величина p – непостоянная и в общем случае нецелочисленная), оксидов железа(III) Fe_2O_3 и кремния SiO_2 ; *сырьё* для получения глинозёма и глинозёмосодержащих огнеупоров. Содержание глинозёма в промышленных бокситах колеблется от 40 % до 60 % и выше. Используется также в качестве *флюса* в *чёрной металлургии*. В настоящее время бокситы являются важнейшей алюминиевой рудой, на которой, за немногими исключениями, базируется почти вся мировая *алюминиевая промышленность*.

Глинозём – белый кристаллический порошок, состоящий до 98 % из α - и γ -модификаций оксида алюминия Al_2O_3 , являющийся *исходным сырьём* для получения металлического алюминия, специальных видов керамики, белого электрокорунда, огнеупоров, электроизоляторных изделий и *катализаторов* при *производстве* каучука.

Способ К. Й. Байера – способ выделения глинозёма из боксита, основанный на *выщелачивании*, *цель* которого – *растворить* содержащийся в боксите оксид алюминия Al_2O_3 , избежав перевода в *раствор* остальных составляющих боксита (SiO_2 , Fe_2O_3 и др.).

Шеелит – минерал, вольфрамовая руда. Кристаллы прозрачны или полупрозрачны, представлены в широкой цветовой гамме – от бесцветного до бурого с доминированием жёлтых и оранжевых оттенков. Обычно окрашен в серый, жёлтый, бурый или красный цвет.

Один из немногих *природных* вольфрамов, что, учитывая обширное использование в промышленности, делает шеелит очень ценным минералом. Шеелит не признавался как минерал до 1821 г., когда немецкий минералог и геолог, профессор, член-корреспондент Санкт-Петербургской академии наук Карл Цезарь Риттер фон Леонгард (Karl Cäsar Ritter von Leonhard) дал это название в честь шведского химика-фармацевта, первооткрывателя многих *веществ* и нескольких *химических элементов*, включая кислород, действительного члена Шведской королевской академии наук Карла Вильгельма Шееле (Karl Wilhelm Scheele), который обнаружил, что он является солью вольфрамовой кислоты H_2WO_4 .

Шеелит состоит из вольфрамата кальция CaWO_4 с *примесями* F, Cr, Mn, Cu, Sr, Nb, Mo, Ta, Ce. *Основной состав*: CaO – 19.48 масс.%, WO_3 – 80.52 масс.%. Иногда в качестве *изоморфной примеси* содержит до 10 масс.% оксида молибдена(VI) (триоксид молибдена, молибденовый ангидрид) MoO_3 .

Под воздействием *ультрафиолетовых лучей* кристаллы шеелита испускают яркое бледно-голубое или жёлтое свечение. Плавится с трудом. *Растворяется* в азотной HNO_3 и хлороводородной (соляная) HCl кислотах с выпадением желтоватого *осадка*.

Разубоживание – потеря качества полезного ископаемого, происходящая от снижения содержания *полезного компонента* или *полезной составляющей* при его добыче по сравнению с содержанием их в балансовых запасах.

Разубоживание выражается в снижении содержания *полезного компонента* или *полезной составляющей* в добытой горной массе в сравнении с их содержанием в массиве вследствие добавления к ней пустых пород или некондиционного полезного ископаемого, а также потерь части *полезного компонента* или *полезной составляющей* при добыче, транспортировании или переработке (например, в виде потерь обогащённой раздробленной массы, при *выщелачивании полезного компонента* и т. д.).

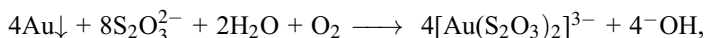
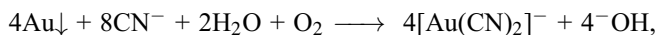
В физике и химии явлением *перколяции* (от лат. *percolare* – просачиваться, протекать) называется явление протекания или непротекания жидкостей через *пористые материалы*, электричества через смесь проводящих и непроводящих частиц и другие подобные процессы.

Плутон – общее название отдельных самостоятельных глубинных магматических тел. Образуются при застывании в верхних *слоях* земной коры магмы, проникшей из нижней части коры или из мантии.

Объектами исследования в работе [149] являлись аборигенные штаммы *хемолитотрофных микроорганизмов*, распространённые в рудном теле месторождения золотых руд Акбакай (Мойынкумский район, Жамбылская область, Казахстан). Авторы поставили *целью* создание *ассоциативной культуры хемолитотрофных бактерий*, обитающих на месторождениях Казахстана, для *усиления окислительной способности аборигенной микрофлоры, интенсификации процессов разложения золотовмещающих минералов в процессе извлечения благородных металлов из руды*. Разработана методика получения *эффективной смешанной популяции бактерий*, которые адаптированы к совместному культивированию. *Оценена эффективность воздействия ассоциативной культуры по таким критериям, как скорость окисления железа(II) и разрушения рудных минералов*. В результате получены *смешанные популяции* (№ 1, состоящая из *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Ferroplasma sp.*, и № 2 – *Acidithiobacillus caldus* и *Acidiplasma sp.*), способные за двое суток накопить до 11–12 г/л Fe^{3+} . Проведено *выщелачивание руды месторождения с использованием предварительного биовыщелачивания смешанной популяцией бактерий*. По *предварительным данным, извлечение золота составило 85–95 %, что на 10–15 % выше по сравнению с цианированием руд, используемым в настоящее время на горно-металлургических комбинатах Акбакайского месторождения*.

Изучены *оптимальные параметры перколяционного биоокисления руды золоторудного месторождения Бакырчик (Жарминский район, Восточно-Казахстанская область, Казахстан)*. *Варьирование технологических параметров, таких, как концентрация орошающего раствора, плотность орошения*

и применение пауз на различных *этапах процесса*, позволило подобрать оптимальный режим *извлечения благородных металлов*, включающий *этап биоокисления руды, выщелачивание золота растворами* цианида CN^- или тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ различной концентрации:



и биологическое обезвреживание цианида. В ходе экспериментов было достигнуто *извлечение в раствор 57.3 % серебра и 64.0 % золота цианидом, 51.5 % серебра и 75.6 % золота тиосульфатом*. В контрольных вариантах (без биоокисления) удавалось извлечь из руды 26.8 % серебра и 20.9 % золота цианидом, 24.2 % серебра и 38.8 % золота тиосульфатом. Остатки цианирования обезвреживали с помощью *микробной деструкции цианида бактериями* рода *Alcaligenes* [150].

На основании пронализированных литературных источников авторами [151] описывается значимость *биогеотехнологического способа* в *горно-перерабатывающей промышленности* и обосновывается необходимость его неуклонного *развития*. Переработка *техногенного сырья* относится к числу *приоритетных направлений* национальной политики России. *Важная роль* в *извлечении полезных компонентов из техногенного сырья* и *утилизации отходов* принадлежит *биогеотехнологическим методам переработки*, основанным на *биологическом выщелачивании металлов*. В статье описываются *направления и способы современной биогеотехнологии*. В качестве *катализаторов биологического окисления* рассматриваются *хемолитоавтотрофные бактерии*, способные в *процессе жизнедеятельности* использовать *окисляемый неорганический субстрат* одновременно как *источник энергии* и как *восстановитель*. В качестве примера приводятся *тионовые бактерии Thiobacillus ferrooxidans*, способные *окислять сульфиды* прямым и косвенным путём. Освещается *эффективность бактериального выщелачивания* по сравнению с *кислотным*, особенно в отношении *редких элементов*; подчёркивается *вклад фундаментальных и прикладных знаний об эффективных микроорганизмах* в создание *новых технологических схем*, в том числе *комбинированных – с использованием микробных агентов*.

В статье [152] приведены данные об *устойчивости бактерии Thiobacillus ferrooxidans* к ионам металлов, а также *обсуждены проблемы совершенствования методов биовыщелачивания*.

Как видно из изложенного в настоящем разделе, *выщелачивание* может не только *реализовываться в лаборатории и промышленности*, но также *самопроизвольно происходить в природе*.

Материал глав 5 (частично) и 6, хотя и прерывает изложение *процессов*, протекающих в *литосфере*, однако логически продолжает изложение текущей главы. Рассмотрение *вопросов литосферной химии* возобновляется в главе 7 [7].

Глава 5

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ БИОТЕХНОЛОГИИ. БИОГАЗ. БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. СИНТЕЗ-ГАЗ

Биотехнология – использование *живых организмов* и *биологических процессов* в *производстве*. Биотехнология использует достижения *биохимии*, *микробиологии*, *молекулярной биологии* и *генетики*, *иммунологии*, *биоорганической химии* и широко применяется в *ферментном производстве*, *пищевой*, *фармацевтической*, *горнорудной* и *химической промышленности*, *процессах биологической очистки сточных вод* и др.

Главная особенность биотехнологии состоит в том, что её процессы протекают при температуре и давлении, близких к обычным, не требуя высоких энергетических затрат. Благодаря этому биотехнология, имея высокую экономическую эффективность, приобретает всё более важное значение среди новейших направлений научно-технического прогресса.

Современная биотехнология – комплексная многопрофильная отрасль, включающая в себя такие разделы, как *микробиологический синтез*, *генетическая* и *клеточная инженерия*, *инженерная энзимология* [153].

В современных условиях биотехнология становится важнейшим фактором повышения эффективности общественного производства и дальнейшего ускорения научно-технического прогресса.

Биотехнология всё теснее смыкается с *химической технологией* и направлена в первую очередь на удовлетворение потребностей человека в продовольствии, медикаментах, энергии, сырье и охране окружающей среды.

Биотехнология находит широкое применение в агропромышленном, химико-лесном и металлургическом комплексах, горно-рудной промышленности и других отраслях народного хозяйства. Существенно возрастает значение биотехнологии в широком использовании биомассы как возобновляемого источника энергии и сырья.

Активно развивается *техническая биоэнергетика*, базирующаяся на процессах био- и термохимической конверсии различных видов биомассы в газообразное, жидкое и твёрдое топливо.

Биоэнергетика – совокупность процессов преобразования энергии в биологических системах, а также раздел биологии, изучающий эти процессы.

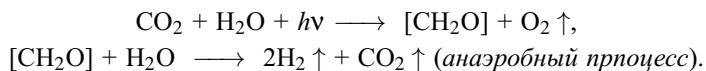
Во многих странах становится традиционным получение биогаза анаэробной микробиологической конверсией отходов пищевой промышленности, животноводческих ферм, активного ила очистных сооружений и коммунальных отходов.

Россия располагает большим потенциалом первичного энергетического сырья для биоэнергетики. В первую очередь, это отходы лесопромышленного комплекса, сельскохозяйственного производства и бытовые отходы мегаполисов.

К концу 1990-х годов суммарный ежегодный объём органических отходов в России по разным отраслям хозяйства составлял не менее 300 миллионов тонн в пересчёте на сухое вещество. Их переработка с использованием существующих технологий биоконверсии и термохимической конверсии потенциально позволяет получать до 100 миллионов тонн условного топлива в год (что эквивалентно примерно 70 миллионам тонн нефти), в том числе до 75 миллионов тонн условного топлива в форме биогаза и до 25 миллионов тонн условного топлива в форме этанола (метилметанол, метилкарбинол, гидроксиэтан, гидроксиметилметан, метилолметан, этиловый спирт, винный спирт, зерновой спирт) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Одно из перспективных направлений создания новых видов газообразного топлива – получение водорода H_2 . Большое количество молекулярного водорода H_2 выделяется при промышленном микробиологическом производстве ацетона (метилкетон, диметилкетон, метилметилкетон, диметилформальдегид, пропанон, 2-пропанон, пропан-2-он, 2-кетопропан, β -кетопропан, пропанкетон, пироксусный эфир) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ и 1-бутанола (*n*-бутанол, *n*-бутан-1-ол, бутан-1-ол, бутанол-1, 1-гидроксидбутан) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$).

Принципиально новые возможности открывает использование биофототолериза воды системой двух культур микроорганизмов – микроскопических водорослей и анаэробных бактерий:



где, напомним, $h\nu$ – фотон света; $[\text{CH}_2\text{O}]$ – условное обозначение органических веществ (углеводов).

Значительные потенциальные возможности имеет получение этанола из биомассы её ферментацией. Существующие национальные программы ряда стран по производству этанола базируются на использовании традиционного сырья: кукурузного зерна (США), багассы (Бразилия). Разрабатываются программы по получению этанола из богатых углеводами отходов ряда производств, например молочной сыворотки – отхода сыроварения.

Однако одним из наиболее перспективных является биотехнологический способ получения этанола из гидролизатов целлюлозосодержащего сырья. При сбраживании гидролизатов древесины можно получить этанол, кормовые дрожжи, 2-фуральдегид (2-фурфуральдегид, фурфурол, фурфураль, 2-фурилметаналь, 2-фуранкарбоксальдегид, фуран-2-карбоксальдегид, 2-фурилкарбоксальдегид, фурил-2-карбоксальдегид, 2-фуранкарбальдегид, фуран-2-карбальдегид, 2-фуранальдегид, фуран-2-альдегид, 2-фуранкарбональ, 2-формилфуран, 2-фурилгидрид; синонимические названия с заменой «2» на «α») FuCH=O (Fu = 2-фурил) (см. раздел 2.10), уксусную (метанкарбоновая, метилмуравьиная, этановая, этиловая) кислоту (карбоксиметан) CH_3COOH и другие ценные продукты. В ряде стран, в том числе и в России, интенсивно ведутся исследования и разработка методов и технологии мягкого гидролиза целлюлозы, катализируемого ферментами.

Получение спиртов РОН биоконверсией целлюлозы с целью использования их как топлива или сырья для химической промышленности является важной составной частью развивающейся технической биоэнергетики.

Одна из важнейших задач, обеспечивающих успешное развитие технической биоэнергетики, – расширение исследований бактериальной газификации остаточной нефти в скважинах и торфа, конверсии биомассы водной флоры в биогаз, жидкие виды топлива и водород H_2 , прямого биосинтеза этанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ из целлюлозы и получение водорода биоконверсией с использованием солнечной энергии [153].

Биогаз – газ, получаемый водородным или метановым брожением биомассы.

Представим одну из важнейших реакций, протекающих при метановом брожении, на примере глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:



Метановое разложение биомассы происходит под воздействием трёх видов бактерий. В цепочке питания последующие бактерии питаются продуктами жизнедеятельности предыдущих.

Первый вид – бактерии гидролизные, второй – кислотообразующие, третий – метанообразующие. В производстве биогаза участвуют не только бактерии класса метаногенов, а все три вида. Одной из разновидностей биогаза является биоводород, где конечным продуктом жизнедеятельности бактерий является не метан (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 , а водород H_2 .

Человечество научилось использовать биогаз давно. В первом тысячелетии до н.э. на территории современной Германии уже существовали примитивные биогазовые установки. Алеманам, населявшим заболоченные земли бассейна Эльбы, чудились Драконы в корягах на болоте. Они полагали, что горючий газ, скапливающийся в ямах на болотах – это дыхание Дракона.

Чтобы задобрить Дракона, в болото бросали жертвоприношения и остатки пищи. Люди верили, что Дракон приходит ночью и его дыхание остаётся в ямах. Алеманы додумались шить из кожи тенты, накрывать ими болото, отводить *газ* по кожаным же трубам к своему жилищу и сжигать его для приготовления пищи. Оно и понятно, ведь сухие дрова найти было трудно, а *болотный газ* (*биогаз*) отлично решал эту *проблему*.

В XVII веке бельгийско-голландский химик, физиолог, врач и мистик, автор слов «газ» и «фермент» Ян Баптиста Ван Гельмонт (Ян Баптист ван Гельмонт, Жан Батист ван Гельмонт, Жан Баптист ван Гельмонт) (нидерланд. Jan Baptista van Helmont, англ. Jan Baptist van Helmont) обнаружил, что *разлагающаяся биомасса выделяет воспламеняющиеся газы*.

Итальянский физик, химик, физиолог, один из основоположников учения об электричестве, профессор Алессандро Джузеппе Антонио Анастасио Джероламо Умберто Вольты (Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Gerolamo Umberto Volta) в 1776 г. пришёл к *выводу* о существовании *зависимости* между количеством разлагающейся *биомассы* и количеством выделяемого *газа*.

В 1808 г. британский химик, агрохимик, физик, геолог, изобретатель, основатель электрохимии, первооткрыватель многих *веществ* и *химических элементов*, профессор, член (с 1820 г. президент) Лондонского королевского общества и множества других научных организаций, в том числе иностранный почётный член Санкт-Петербургской академии наук Хэмфри Дэви (Humphry Davy) обнаружил метан в *биогазе*.

Первая задокументированная *биогазовая* установка была построена в Бомбее (с 1995 г. Мумбаи), Индия в 1859 г. В 1895 г. *биогаз* применялся в Великобритании для уличного освещения. В 1930 г., с развитием микробиологии, были обнаружены *бактерии*, участвующие в *процессе производства биогаза*.

Состав биогаза: 50–87% метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 , 13–50% оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 , незначительные *примеси* водорода H_2 и сероводорода (сернистый водород, сульфид водорода, дигидросульфид, дигидрид серы, NG) H_2S . После *очистки биогаза* от CO_2 получается *биометан*. *Биометан* – полный аналог природного газа, отличие только в *происхождении*.

Приведём перечень *органических отходов*, пригодных для *производства биогаза*: навоз, птичий помёт, зерновая и мелассная послеспиртовая барда, пивная дробина, свекольный жом, фекальные осадки, *отходы* рыбного и забойного цеха (кровь, жир, кишки, каныга), трава, бытовые *отходы*, *отходы*

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

молокозаводов – солёная и сладкая молочная сыворотка, *отходы производства* биодизеля – технический глицерин (1,2,3-пропантриол, пропан-1,2,3-триол, пропантриол, 2-гидроксипропан-1,3-диол, 1,2,3-тригидроксипропан, тригидроксипропан, глицеровый спирт) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ от *производства* биодизеля из рапса, *отходы* от производства соков – жом фруктовый, ягодный, овощной, виноградная выжимка, водоросли, *отходы производства* крахмала и патоки – мезга и сироп, *отходы переработки* картофеля, *производства* чипсов – очистки, шкурки, гнилые клубни, кофейная пульпа.

Кроме *отходов*, биогаз можно производить из специально выращенных *энергетических культур*, например, из силосной кукурузы или силфия, а также водорослей. *Выход газа* может достигать до 300 м^3 из одной тонны.

Выход биогаза зависит от содержания *сухого вещества* и вида используемого сырья. Из тонны навоза крупного рогатого скота получается $50\text{--}65 \text{ м}^3$ биогаза с содержанием метана 60 %, $150\text{--}500 \text{ м}^3$ биогаза с содержанием метана до 70 % образуется из тонны различных видов растений. Максимальное количество биогаза – это 1300 м^3 с содержанием метана до 87 % – можно получить из жира.

Различают *теоретический* (физически возможный) и *технически реализуемый выход газа*. В 1950–1970-х годах *технически возможный выход газа* составлял всего 20–30 % от *теоретического*. Сегодня применение ферментов, бустеров для искусственной деградации сырья (например, ультразвуковых или жидкостных кавитаторов) и других приспособлений позволяет увеличивать *выход биогаза* на самой обычной установке с 60 % до 95 %.

Бустер (англ. booster от boost – повышать давление, напряжение) – вспомогательное устройство для увеличения силы и скорости действия основного механизма (агрегата).

В *биогазовых расчётах* используется понятие *сухого вещества* (СВ или английское TS) или *сухого остатка* (СО). Вода, содержащаяся в биомассе, не даёт газа.

На практике из 1 кг *сухого вещества* получают от 300 до 500 литров биогаза.

Чтобы *рассчитать выход биогаза* из конкретного сырья, необходимо провести лабораторные испытания или посмотреть *справочные данные* и определить содержание жиров, белков и углеводов. При определении последних важно узнать процентное содержание *быстроразлагаемых* (фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, сахар, сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, крахмал) и *трудноразлагаемых* (например, целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин) *веществ*. Определив содержание *соединений*, можно вычислить *выход газа* для каждого *вещества* по отдельности и затем сложить.

Раньше, когда не было науки о биогазе и биогаз ассоциировался с навозом, применяли понятие «животной единицы». В настоящее время, когда биогаз научились получать из произвольного *органического сырья*, это понятие отошло и перестало использоваться.

Свалочный газ – одна из разновидностей биогаза. Получается на свалках из муниципальных бытовых отходов.

Существуют промышленные и кустарные установки для производства биогаза. Промышленные установки отличаются от кустарных наличием механизации, систем подогрева, гомогенизации, автоматики.

Наиболее распространённый промышленный метод – анаэробное сбраживание в метантенках.

Хорошая биогазовая установка должна иметь следующие необходимые части: ёмкость гомогенизации; загрузчик твёрдого или жидкого сырья; реактор; мешалки; газгольдер; система смешивания воды и отопления; газовая система; насосная станция; сепаратор; приборы контроля; контрольно-измерительные приборы и автоматика (КИПиА) с визуализацией; система безопасности.

Биомасса (отходы или зелёная масса) периодически подаётся с помощью насосной станции или загрузчика в реактор. Реактор представляет собой подогреваемый и утеплённый резервуар, оборудованный миксерами. Стройматериалом для промышленного резервуара чаще всего служит железобетон или сталь с покрытием. В малых установках иногда используются композиционные материалы. В реакторе живут полезные бактерии, питающиеся биомассой. Продуктом жизнедеятельности бактерий является биогаз. Для поддержания жизни бактерий требуются подача корма, подогрев до 35–38 °С и периодическое перемешивание. Образующийся биогаз скапливается в хранилище (газгольдере), затем проходит систему очистки и подаётся к потребителям (котёл или электрогенератор). Реактор работает без доступа воздуха, герметичен и неопасен.

Для сбраживания некоторых видов сырья в чистом виде требуется особая двухстадийная технология. Например, птичий помёт, спиртовая барда не перерабатываются в биогаз в обычном реакторе. Для переработки такого сырья необходим дополнительно реактор гидролиза. Такой реактор позволяет контролировать уровень кислотности, таким образом бактерии не погибают из-за повышения содержания кислот или щелочей. Возможна переработка этих же субстратов по одностадийной технологии, но при коферментации (смешивании) с другими видами сырья, например, с навозом или силосом.

Факторы, влияющие на процесс брожения: температура; влажность среды; уровень pH; соотношение C : N : P; площадь поверхности частиц сырья; частота подачи субстрата; замедляющие вещества; стимулирующие добавки.

Метановые бактерии проявляют свою жизнедеятельность в пределах температуры 0–70 °С. Если температура выше, они начинают гибнуть, за исключением нескольких штаммов, которые могут жить при температуре среды до 90 °С. При низкой температуре они выживают, но прекращают свою жизнедеятельность. В литературе как нижнюю границу температуры указывают 3–4 °С.

Что касается площади *поверхности частиц сырья*, то принципиально, что чем меньше *частички субстрата*, тем лучше. Чем больше площадь *взаимодействия* для бактерий и чем более *волокнистый субстрат*, тем легче и быстрее бактериям *разлагать субстрат*. Кроме того, его проще перемешивать, смешивать и подогревать без образования плавающей корки или *осадка*. Измельчённое *сырьё* имеет влияние на количество произведённого *газа* через длительность *периода брожения*. Чем короче *период брожения*, тем лучше должен быть измельчён *материал*. При достаточно длительном *периоде брожения* количество выработанного *газа* снова увеличится. При использовании измельчённого зерна этого удалось достичь уже через 15 дней.

Биогаз используют в качестве *топлива* для *производства электроэнергии*, тепла или пара, или в качестве автомобильного *топлива*.

Энергия, получаемая в *процессе сжигания биогаза*, используется для подогрева воды, выработки тепла для технологических нужд и отопления и, конечно же, для обеспечения автономного и независимого электроснабжения. Переработанная *биомасса* может, в свою очередь, быть использована в качестве *экологически чистого удобрения*.

Переработанные навоз, барда и другие *отходы* применяются в качестве удобрения в сельском хозяйстве. Это позволяет снизить применение *химических удобрений*, сокращается нагрузка на грунтовые воды.

Биогазовые установки могут устанавливаться как *очистные сооружения* на фермах, птицефабриках, спиртовых заводах, сахарных заводах, мясокомбинатах. Биогазовая установка может заменить ветеринарно-санитарный завод, то есть падаль может утилизироваться в биогаз вместо *производства* мясо-костной муки.

Производство *биогаза* позволяет предотвратить *выбросы* метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 в *атмосферу*. Метан проявляет *парниковую активность* в 21 раз более высокую, чем CO_2 (см. раздел 2.1), и находится в *атмосфере* 12 лет. Захват метана – *лучший краткосрочный способ предотвращения глобального потепления*.

Среди промышленно развитых стран ведущее место в *производстве* и использовании *биогаза* по относительным показателям принадлежит Дании – биогаз занимает до 18 % в её общем *энергобалансе*. По абсолютным показателям – числу (8 миллионов) средних и крупных установок ведущее место занимает Германия. В Западной Европе не менее половины всех птицеферм отапливаются *биогазом*.

Потенциальное производство *биогаза* в России – до 72 миллиардов кубометров в год. Потенциально возможное производство *электроэнергии* из *биогаза* составляет 151200 ГВт, тепла – 169344 ГВт.

В Индии, Вьетнаме, Непале и других странах строят малые (односемейные) *биогазовые* установки. Получаемый в них *газ* используется для

приготовления пищи. Больше всего малых *биогазовых* установок находится в Китае – более 10 миллионов (на конец 1990-х годов). Они производят около 7 миллиардов кубометров *биогаза* в год, что обеспечивает *топливом* примерно 60 миллионов крестьян. В конце 2010 г. в Китае действовало уже около 40 миллионов *биогазовых* установок. В *биогазовой индустрии* Китая заняты 60 тысяч человек. В Индии с 1981 по 2006 гг. было установлено 3.8 миллиона малых *биогазовых* установок. В Непале существует программа поддержки развития *биогазовой энергетики*, благодаря которой в сельской местности к концу 2009 г. было создано 200 тысяч малых *биогазовых* установок.

Концерны Volvo (штаб-квартира в г. Гётеборге, Швеция) и Scania (штаб-квартира в г. Сёдертелье, Швеция) производят автобусы с двигателями, работающими на *биогазе*. Такие автобусы активно используются в городах Швейцарии (Берн, Базель, Женева, Люцерн и Лозанна). По прогнозам Швейцарской ассоциации газовой индустрии, к 2010 г. 10 % автотранспорта Швейцарии должно работать на *биогазе*. Муниципалитет Осло в начале 2009 г. перевёл на *биогаз* 80 городских автобусов. Стоимость *биогаза* составляет 0.4–0.5 евро за литр в бензиновом эквиваленте. При успешном завершении испытаний на *биогаз* будут переведены 400 автобусов.

В России агрокомплекс ежегодно производит 773 миллиона тонн *отходов*, из которых можно получить 66 миллиардов кубометров *биогаза*, или около 110 миллиардов киловатт-часов *электроэнергии*. Общая потребность России в *биогазовых* заводах *оценивается* в 20 тысяч предприятий. В США выращивается около 8.5 миллионов коров. *Биогаза*, получаемого из их навоза, будет достаточно для обеспечения *топливом* одного миллиона автомобилей. Потенциал *биогазовой индустрии* Германии *оценивается* в 100 миллиардов киловатт-часов *энергии* к 2030 г., что будет составлять около 10 % от потребляемой страной *энергии*.

Получение биогаза экономически оправдано и является предпочтительным при *переработке постоянного потока отходов*. Экономичность заключается в том, что нет нужды в предварительном сборе *отходов*, в организации и управлении их подачей. При этом известно, сколько и когда будет получено *отходов* [154].

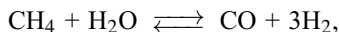
К наиболее перспективным относятся *технологические процессы* получения кормовой микробной массы с использованием в качестве ингредиентов питания *бактерий природного газа* и водорода H_2 . Для *синтеза* кормовой биомассы на водороде наиболее предпочтительны *водородоокисляющие бактерии*. Институтом биофизики Сибирского отделения Российской академии наук (г. Красноярск) разработана *технология микробиологического синтеза* белка кормового и пищевого назначения на основе *хемосинтезирующих водородоокисляющих микроорганизмов* с получением биомассы *карбоксиобактерий* в интенсивной массовой культуре. *Карбоксиобактерии* – быстрорастущая группа *хемоавтотрофных микроорганизмов*, *синтезирующая* с использованием водорода H_2 и оксида углерода(IV) CO_2 *биомассу* с высоким

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

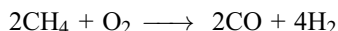
(до 75 %) содержанием полноценного по *аминокислотному составу* белка, отличающаяся *высокой устойчивостью* к воздействию оксида углерода(II) (монооксид углерода, угарный газ) CO. Совместно с Институтом химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Красноярск) разрабатывается *технология выращивания карбоксидобатерий* на *синтез-газе* CO + H₂, получаемом при *газификации* углей Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса.

Синтез-газ (*сигаз*, *водяной газ*, *генераторный газ*) – преимущественно смесь оксида углерода(II) CO и водорода H₂.

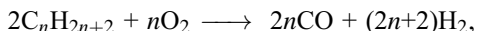
В промышленности *синтез-газ* получают *паровой конверсией* метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH₄ над никелевым катализатором:



парциальным (частичным) окислением метана:



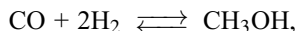
и тяжёлого мазута (*процесс газификации*, разработанный учёными международного нефтегазового и энергетического концерна «Shell»):



плазменной газификацией отходов и сырья, газификацией угля, а также попутно с ацетиленом (этин, этенилен) CH≡CH (C₂H₂) при *окислительном пиролизе природного газа*.

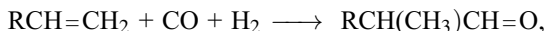
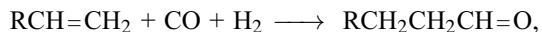
В зависимости от *способа получения* объёмное соотношение CO : H₂ варьируется от 1 : 1 до 1 : 3.

Основными сферами применения синтез-газа являются *производство электрической и тепловой энергии, синтез* метанола (карбинол, гидрокси-метан, метилгидрат, гидроксид метила, метиловый спирт, древесный спирт) CH₃OH (*медь-цинковый оксидный катализатор*, температура 250 °С, давление 7 МПа):

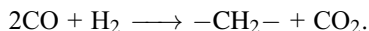
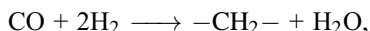


гидроформилирование (оксосинтез) – синтез альдегидов RCH=O взаимодействием *ненасыщенных соединений* с CO и H₂ (*катализаторами* служат карбонилы некоторых металлов VIII группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (главным образом Co и Rh), *активность* которых растёт в ряду: Fe < Os < Ru < Ir < Co < Rh; кобальт

можно использовать также в виде *металла, гидроксида или соли неорганической или органической кислоты*. В *реакционной среде карбонилы металлов образуют гидридокарбонилы* (например, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$), непосредственно участвующие в *реакции*; в зависимости от *природы субстратов и катализаторов оптимальные температура и давление колеблются в пределах соответственно 100–180 °С и 2–30 МПа*):



синтез Ф. Й. Э. Фишера – Г. Тропша – химические реакции, в которых СО и Н₂ преобразуются в различные жидкие углеводороды (обычно используются катализаторы, содержащие железо и кобальт). Ниже приводятся схемы процессов (сбалансированные по веществу, однако не являющиеся уравнениями реакций в буквальном смысле):



Принципиальное значение этого процесса – производство синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.

Франц Йозеф Эмиль Фишер (Franz Joseph Emil Fischer) – немецкий химик, разработчик *метода производства синтетических углеводородов*.

Ганс Тропш (Hans Tropsch) – немецкий химик. Усовершенствовал (1928–1935 гг.) *каталитические системы, технологические схемы и аппаратуру синтеза жидких углеводородов, применяемых для моторных топлив и масел*.

К числу *приоритетных проблем современной биотехнологии* относится разработка *научных основ биотехнологических методов добычи и переработки минерального сырья и извлечения из него цветных и благородных металлов*.

Успешно развивается *биотехнология металлов*, в рамках которой разрабатываются *способы извлечения металлов из руд, концентратов, горных пород и растворов под воздействием бактерий или их метаболитов при нормальном давлении и температуре от 5 до 80 °С*.

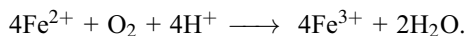
Бактерии, способные выщелачивать металлы из руд (см. главу 4), называют хемолитотрофными, то есть буквально «поедающими скалы». Хемолитотрофные бактерии используют неорганические вещества в качестве окисляемых субстратов – доноров электронов. Окисляемый неорганический субстрат служит для этих бактерий и источником энергии, и восстановителем. Такими субстратами могут быть молекулярный водород Н₂ (водородные бактерии), оксид углерода(II) СО (карбоксидобактерии), соединения азота (нитрофицирующие бактерии), восстановленные соединения

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

серы (тионовые бактерии). Окислителем во всех перечисленных случаях является молекулярный кислород O_2 .

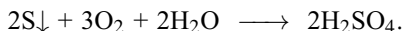
Для получения цветных и благородных металлов используют сульфидные руды. В основе биогеотехнологии извлечения металлов лежит процесс бактериального окисления сульфидных минералов и элементов с переменной степенью окисления $S(2-)$, $S(0)$, $Fe(II)$, $Cu(I)$, $U(IV)$ в кислой среде, обеспечивающий вскрытие и перевод из нерастворимой сульфидной формы (S^{2-}) в растворимую сульфатную (SO_4^{2-}). Бактерии, осуществляющие эти реакции, получают энергию вследствие окисления неорганических веществ, а углерод, необходимый для жизнедеятельности микроорганизмов, – из неорганических его форм (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}).

При бактериальном окислении сульфидных руд происходит перенос электронов от железа или серы на кислород. Как правило, по мере окисления вещества его растворимость увеличивается. Примером может служить реакция окисления $Fe(II)$ бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* (см. разделы 3.2 и 4):



Энергия для роста *Thiobacillus ferrooxidans* получается вследствие окисления либо железа(II), либо серы. При этом ион Fe^{2+} при участии бактерии превращается в ион Fe^{3+} . Из соединений серы *Thiobacillus ferrooxidans* может окислять сульфиды, элементную серу и вещества, содержащие тиосульфат-анион $S_2O_3^{2-}$ или тетратионат-анион $S_4O_6^{2-}$, с образованием сульфат-аниона SO_4^{2-} .

Таким образом, железо(II) окисляется бактериями до железа(III), а сера – до серной кислоты (тетраоксосерная кислота, сульфат диводорода, тетраоксосульфат диводорода, гидросульфат водорода, бисульфат водорода, ди-гидроксидиоксидосера) $(HO)_2SO_2$ (H_2SO_4), например:



Углерод *Thiobacillus ferrooxidans* усваивает автотрофно из оксида углерода(IV) CO_2 , содержащегося в атмосфере. Ионы Fe^{3+} , взаимодействуя с продуктами выщелачивания сульфидных минералов, приводят к образованию хорошо растворимого сульфата меди(II) $CuSO_4$.

При обработке урановой руды на соединения урана бактерии непосредственно не воздействуют. Их роль заключается в образовании ионов Fe^{3+} из пирита FeS_2 и содержащихся в растворе ионов Fe^{2+} . Ионы Fe^{3+} активно взаимодействуют с минералами, в составе которых есть $U(IV)$, и превращают его в $U(VI)$, растворимый в разбавленной серной кислоте H_2SO_4 .

Решены основные теоретические вопросы биогеотехнологии таких элементов, как кобальт, никель, медь, цинк, мышьяк, кадмий и др. (см. также

главу 4). *Процессы бактериального выщелачивания* широко используют для получения меди, золота и урана. В США, например, *получают* таким образом более 10% меди от общего объёма добычи этого металла.

В России и ряде других стран успешно развиваются также *методы бактериального химического выщелачивания* сложных никелевых, медных, цинковых, медно-цинковых, олово- и золотосодержащих мышьяковистых концентратов.

Используя *микроорганизмы* и водоросли, можно *извлечь* из *разбавленных растворов* до 100% хрома, марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, ртути, свинца, урана и некоторых других элементов, до 96–98% серебра и золота, до 84% платины, 93% селена. *Бактериальные полисахариды* эффективны для *извлечения из растворов радиоактивных элементов*, а также меди и кадмия.

Биогеотехнология позволяет вовлечь в переработку огромные запасы бедных и сложных по *составу руд и отходов*, забалансовые, а также расположенные на глубинах месторождения, обеспечивает *комплексное* и более полное, по сравнению с *классическими методами* добычи металлов, использование *минерального сырья*.

В целом же *проблему переработки сложных комплексных руд* можно решить только *комбинированными методами*, использующими *микробиологические и химические процессы*.

Бактерии способствуют *растворению соединений серы*, в том числе и *органических*, содержащихся в каменном угле, что делает возможным освобождать богатый серой уголь от этой *вредной примеси* до *сжигания* или *термической переработки*.

Установлено, что с помощью *бактерий* возможно уменьшение содержания метана (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 в *атмосфере* угольных шахт. Для этой цели используют *бактерии*, интенсивно *окисляющие* метан до оксида углерода(IV) CO_2 и способные развиваться на весьма простых *минеральных питательных средах*. В *условиях угольной шахты* такие *микроорганизмы* за 2–4 недели *окисляют* до 70% метана.

Многообещающая область биогеотехнологии – использование *микроорганизмов* и их *метаболитов* для повышения нефтеотдачи нефтяных месторождений.

Разработанные *процессы биотехнологии* ориентированы на выработанные и истощённые нефтяные месторождения с экстремальными характеристиками (высокотемпературные пласты, *высокоминерализованные пластовые воды*, *высоковязкие нефти*).

Перспективным биотехнологическим процессом является *превращение лигнина в ароматические соединения*, в первую очередь, в бензол (*[6]аннулен*) C_6H_6 , толуол (метилбензол, монометилбензол, фенилметан) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и кислоты. Вовлечение лигнина в *химическую переработку* открывает также новые пути использования этого *возобновляемого химического сырья*.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

Алкены (олефины) C_nH_{2n} , жирные кислоты $RCOOH$, моносахариды и другие вещества также могут быть получены биохимической переработкой промышленных отходов (резин, пластмасс), что одновременно решает и экологические задачи.

Жирные кислоты (алифатические кислоты) – многочисленная группа исключительно неразветвлённых одноосновных карбоновых кислот $RCOOH$ с открытой цепью. Название определяется, во-первых, химическими свойствами данной группы веществ, обусловленными присутствием в их молекулах карбоксильной группы $COOH$, во-вторых, исторически основано на обнаружении их в природных жирах.

Натуральные высшие жирные кислоты – преимущественно одноосновные кислоты нормального строения с чётным числом атомов углерода в молекуле; могут быть насыщенными и ненасыщенными (с двойными связями, реже с тройными). Кроме карбоксильной группы $COOH$, они могут содержать другие функциональные группы, например гидроксильную OH . Содержатся в животных жирах и растительных маслах в виде сложных эфиров глицерина (1,2,3-пропантриол, пропан-1,2,3-триол, пропантриол, 2-гидроксипропан-1,3-диол, 1,2,3-тригидроксипропан, тригидроксипропан, глицероловый спирт) $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ (так называемых глицеридов), а также в природных восках в виде эфиров. Наиболее распространены кислоты с 10–22 атомами углерода в молекуле.

Чрезвычайно важна роль биотехнологии в получении биodeградируемых полимерных продуктов и материалов для использования их, в частности, при изготовлении плёночных покрытий в сельском хозяйстве и полимерной тары.

Биохимические методы очистки основаны на способности микроорганизмов разрушать и преобразовывать различные соединения. Разложение веществ происходит под действием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами под влиянием отдельных соединений, или группы веществ, присутствующих в очищаемых газах.

В биофильтрах очищаемый газ пропускают через слой насадки, орошаемой водой для создания необходимой влажности, достаточной для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Насадкой служат природные (торф, почва, компост и др.) или искусственные материалы. При использовании искусственных материалов на них предварительно орошением водой или суспензией активного ила выращивают биологически активную плёнку.

В биоскрубберах очищаемый газ промывают водной суспензией активного ила.

Биохимические методы очистки газов малоотходны и экологически безвредны, просты в аппаратном оформлении и техническом обслуживании, отличаются низкой стоимостью и доступностью конструкционных (чёрные

металлы, дерево, бетон, полимерные плёнки и др.) и биологически активных (активный ил, почва, торф, компост и др.) материалов [153].

Глава 6

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ РЕСУРСЫ КАК СЫРЬЁ ДЛЯ ХИМИИ И ЭНЕРГЕТИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАНОЛА

О биогазе речь пойдёт частично и в настоящей главе.

Рассмотрены перспективы использования альтернативных традиционному ископаемому сырью ресурсов для химии и энергетики на основе метанола (карбинол, гидроксиметан, метилгидрат, гидроксид метила, метиловый спирт, древесный спирт) CH_3OH . Проанализированы возможности применения различных видов возобновляемого сырья (древесины, биогаза, оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, угольная кислота, ангидрид угольной (гидроксимуровиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидауглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 , коммунальных и сельскохозяйственных отходов) для получения метанола с учётом экономических и экологических аспектов. Кратко обсуждены основные стадии процесса производства метанола из указанных видов сырья, отмечены его преимущества и возникающие проблемы. Представлены примеры соответствующих разработок в промышленном масштабе [155].

Уже в середине 1980-х годов австрийский и немецкий химик, профессор технической химии Рейнско-Вестфальского технического университета Аахена (г. Аахен, Германия) (Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, Germany) Фридрих Азингер (Friederich Asinger) в своей книге «Метанол – сырьё для химии и энергетики» [156] (впоследствии в развитие этой книги вышла коллективная монография [157]) предсказывал, что по мере удорожания и сокращения объёмов традиционных ресурсов для получения топлив наряду с биомассой только оксид углерода(IV) CO_2 в различных формах останется доступным сырьём, которое вместе с дешёвым водородом H_2 из альтернативных источников будет служить исходным реагентом для синтеза метанола CH_3OH . Метанол является очень удобным сырьём, поскольку с использованием процессов МТО (превращение метанола в алкены (олефины) C_nH_{2n} , *methanol to olefins*), MTG (превращение метанола в бензин,

methanol to gasoline) и МТА (*превращение метанола в ароматические соединения, methanol to aromatics*) на цеолитных катализаторах из него можно получить практически весь спектр продуктов нефтехимии. Таким образом, современная химия имеет уникальный шанс, используя фундаментальные знания, участвовать в создании в будущем широкого ряда продуктов на основе биологического сырья.

По этой же причине американский учёный венгерского происхождения, внёсший особый вклад в изучение образования «неклассических» гипервалентных карбокатионов при действии *сверхкислот (суперкислот)*, Нобелевский лауреат в области химии 1994 г. «за его вклад в химию карбокатионов» (“for his contribution to carbocation chemistry”) Джордж Эндрю Ола (Georgy Andrew Olah, урождённый György Oláh) (Университет Южной Калифорнии, г. Лос-Анджелес, Калифорния, США; University of Southern California, Los Angeles, California, USA) предложил так называемую *метанольную экономику* в качестве *разумной альтернативы*. Он писал: «Метанол предоставляет эффективное средство для запасаения энергии и может использоваться как удобное топливо, а также как сырьё для получения синтетических углеводородов и продуктов их переработки».

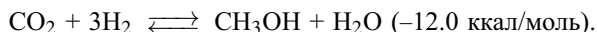
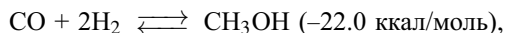
Одна из наиболее примечательных особенностей метанола состоит в том, что для его *производства* можно использовать *самое разнообразное сырьё, способное превращаться в синтез-газ* $\text{CO} + \text{H}_2$. С началом промышленного производства основные виды сырья для получения метанола менялись не один раз. Сначала это был практически исключительно *каменный уголь*, а в настоящее время его в значительной степени вытеснил *природный газ*. В 1960-е-1970-е годы основная доля сырья приходилась на *фракции сырой нефти*, такие как *лёгкая нефть* или *мазут*. Решающим фактором при выборе сырья была его *цена*. Следует отметить, что стоимость *производства синтез-газа* обуславливает большую часть капиталовложений при создании *производства метанола*.

В будущем основное количество метанола станет *производиться* из возобновляемого «зелёного» сырья. К нему относятся все виды *биомассы*, *биогаз*, *сельскохозяйственные и древесные отходы*, *твёрдые коммунальные отходы* и т. д.

В *принципе* метанол можно *производить* из *биомассы* двумя разными путями. «Сухую» биомассу (например, *древесные отходы*) можно *газифицировать*, получая *газовую смесь*, затем превращаемую в *газ*, пригодный для *синтеза метанола* CH_3OH . Обогащённый метаном (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 *биогаз* можно получить из «влажной» биомассы (например, из *биоразлагаемых отходов*) с помощью *ферментации*. Этот *биогаз* затем также должен быть подвергнут *нескольким стадиям переработки*.

При газификации «сухой» биомассы получается смесь газов, содержащая H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O и высшие углеводороды, а также конденсированные ароматические соединения (вязкие смолоподобные продукты). Эти смолы могут конденсироваться при температуре ниже $300\text{--}400^\circ C$ и представляют серьёзную проблему для последующих технологических стадий. Кроме того, в газовой смеси в небольшом количестве присутствуют такие примеси, как пыль, аммиак (азан, нитрид водорода, гидрид азота, гидридо-азот, тригидрид азота, тригидридоазот) NH_3 , соединения серы, галогены и др. Некоторые из перечисленных примесей являются каталитическими ядами и мешают проведению последующих каталитических стадий синтеза. Поэтому был разработан ряд требований к продуктам газификации биомассы, получаемым на первой стадии производства метанола. Согласно этим требованиям, полученный синтез-газ должен быть прежде всего очищен от инертных газов, а также характеризоваться высоким содержанием водорода H_2 и минимальными примесями пыли и смолоподобных веществ.

Синтез метанола CH_3OH описывается следующими уравнениями (в скобках приведены стандартные значения изменения энтальпии в ходе реакций):



Модуль синтез-газа

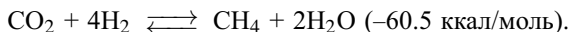
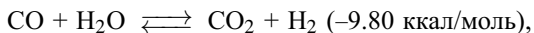
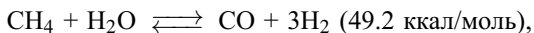
$$\frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]}$$

(в квадратных скобках приведена равновесная концентрация) должен быть по крайней мере равным 2, чтобы обеспечить высокий выход метанола. Однако продукт газификации биомассы всегда содержит меньше водорода H_2 и слишком много оксида углерода(IV) CO_2 . Если условие $[H_2] : [CO] > 2$ не выполняется, исходный синтез-газ нуждается в кондиционировании путём удаления CO_2 и/или добавления водорода H_2 , получаемого электролизом воды. Была исследована зависимость выхода метанола и селективности его образования от соотношения CO , CO_2 и водорода H_2 в синтез-газе из биомассы.

Переработка этим методом двух тонн в час биомассы (древесных отходов) требует затраты ~ 5 МВт электроэнергии и позволяет получить ~ 1.2 тонн в час метанола. Однако в силу необходимости отделения большей части CO_2 (более 60 %) конверсия углерода биомассы в метанол снижается до $\sim 45\%$.

*Производство метанола из биогаза, состоящего в основном из метана CH₄ и оксида углерода(IV) CO₂ и включающего также некоторые *нежелательные компоненты*, требует комплексной очистки биогаза, а также *дополнительной стадии каталитической паровой конверсии* с ещё одним последующим кондиционированием.*

Паровая конверсия метана сопровождается *реакцией* с участием водяного пара H₂O, в которой оксид углерода(II) CO и водяной пар превращаются в оксид углерода(IV) CO₂ и *водород* H₂. Оксид углерода(IV) может затем снова *взаимодействовать* с *водородом* H₂, образуя метан CH₄ (*реакция П. Сабатье*):



Поль Сабатье (Paul Sabatier) – французский химик, профессор кафедры химии Тулузского университета (Université de Toulouse), декан факультета наук того же университета (1905–1929 гг.), доктор химии, член Парижской академии наук, Лондонского королевского общества, Американского химического общества, многих других академий и научных обществ, лауреат Нобелевской премии по химии «за предложенный им метод гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов, который резко стимулировал развитие органической химии» (“for his method of hydrogenating organic compounds in the presence of finely disintegrated metals whereby the progress of organic chemistry has been greatly advanced in recent years”) (1912 г.).

Премию разделил с ним французский химик, профессор химии Лионского университета (Université de Lyon), директор Лионской школы химической технологии (с 1921 г.), декан научного факультета этой школы (с 1929 г.), доктор химии, член многих химических обществ, включая общества Англии, США, Бельгии, Франции, Румынии, Польши, Нидерландов и Швеции, Франсуа Огюст Виктор Гриньяр (François Auguste Victor Grignard) «за открытие реактива Гриньяра, способствовавшего развитию органической химии» (“for the discovery of the so-called Grignard reagent, which in recent years has greatly advanced the progress of organic chemistry”).

Биогаз после *стадии паровой конверсии* содержит много оксида углерода(IV) CO₂, поэтому *модуль синтез-газа* получается значительно меньше 2. Для достижения требуемого *модуля из газа* удаляют CO₂ *методом короткоциклового адсорбции* (Pressure Swing Adsorption, PSA). Следует отметить, что и в этом случае *удовлетворительная конверсия углерода биомассы* может

быть достигнута только при *дополнительном введении водорода* H_2 (производимого посредством электролиза воды). Получаемый описанным способом синтез-газ очищают, сжимают и превращают в метанол CH_3OH на гетерогенных катализаторах. Без добавления электролитического водорода H_2 при удалении CO_2 на 95 % конверсия углерода биомассы снижается до ~20 %, а выход метанола составляет 0.6 тонны в час при расходе древесного сырья 2 тонны в час. Согласно другим данным, этим способом можно получить 2 тонны метанола (чистотой 96 %) из 1500 м^3 биогаза, генерируемого из 100 тонн жидких отходов в сутки.

Компримирование (от франц. *comprimer* – сжимать, сдавливать) – технология промышленной обработки и подготовки газа (сжатие), повышение давления газа с помощью компрессора. Является одной из основных операций при транспортировке углеводородных газов по магистральным трубопроводам, закачке их в нефтегазоносные структуры для поддержания пластового давления (с целью увеличения нефтеконденсатоотдачи), в процессе заполнения подземных хранилищ газа и при сжижении газов.

В соответствии с изменением основного вида сырья со временем меняются мощности и местоположение заводов по производству метанола. Заводы мирового масштаба располагались в индустриальных центрах вместе с химическим производством, где требовался метанол. Новые заводы, построенные за последние несколько лет, представляют собой отдельные производства, часто меньшей производительности. На таких заводах выработка синтез-газа или биогаза основывается, как правило, на утилизации различных типов органических отходов. Таким образом, они решают и экологические задачи, что также влияет на их перспективы с экономической точки зрения.

Биогаз как сырьё для производства метанола CH_3OH может быть получен ферментацией биомассы в промышленном масштабе. Подходящее сырьё для технического получения биогаза включает прежде всего следующие биоресурсы:

- пригодные для ферментации содержащие биомассу отходы, например биологические отходы, пищевые отбросы;
- органическое удобрение животного происхождения (в том числе жидкое);
- неиспользуемые растения и их части (такие как междупосевные культуры, остатки растений и проч.);
- энергетические растения, культивируемые специально для этих целей (возобновляемое сырьё).

Большая часть перечисленных выше видов сырья, а именно органическое удобрение, растительные остатки и энергетические растения, производятся в сельском хозяйстве. Таким образом, эта отрасль имеет наибольший потенциал для производства биогаза.

Биогаз генерируется в естественном процессе аэробного микробиологического разложения органического вещества. В этом процессе микроорганизмы превращают углеводы, белки и жиры, содержащиеся в органическом сырье, в простые продукты – метан CH_4 и оксид углерода(IV) CO_2 . Процесс состоит из нескольких стадий, которые осуществляются микроорганизмами с разным типом метаболизма. Полимерные компоненты биомассы, такие как целлюлоза, лигнин и белки, сначала превращаются в мономерные (низкомолекулярные) соединения под действием экзоферментов микроорганизмов. Низкомолекулярные соединения превращаются в спирты ROH , органические кислоты, оксид углерода(IV) CO_2 и водород H_2 ферментирующими микроорганизмами. Далее спирты и органические кислоты превращаются ацетогенами в уксусную (метанкарбоновая, метилмуравьиная, этановая, этиловая) кислоту (карбоксиметан) CH_3COOH и водород H_2 . На последней стадии при участии метанобразующих архей из оксида углерода(IV), водорода и уксусной кислоты получаются два конечных продукта – метан и вода.

Газовая смесь, насыщенная водой, состоит в основном (даны объемные проценты) из метана CH_4 (45–70 %) и оксида углерода(IV) CO_2 (25–55 %). Кроме того, в смеси обычно присутствует следовое количество азота N_2 (0.01–5 %), кислорода O_2 (0.01–2 %), водорода H_2 (0–1 %), сероводорода (сернистый водород, сульфид водорода, дигидросульфид, дигидрид серы, NG) H_2S (10–30000 мг/м^3) и аммиака (азан, нитрид водорода, гидрид азота, гидридоазот, тригидрид азота, тригидридоазот) NH_3 (0.01–2.5 мг/м^3). Различные виды сырья обеспечивают разный выход биогаза, и в зависимости от состава сырья получается газовая смесь с разным содержанием метана.

Перед непосредственным использованием (направлением в систему транспортировки природного газа) или переработкой (производством синтез-газа) сырой биогаз должен подвергнуться сложному процессу кондиционирования. Помимо удаления воды, сероводорода и оксида углерода(IV) из биогаза, его теплотворная способность должна быть доведена до качества природного газа в соответствующей сети. В силу достаточной технической сложности процесс кондиционирования рентабелен только на очень крупных заводах по производству биогаза.

В период с 1999 по 2010 г. число предприятий, производящих биогаз, в Германии возросло от ~700 до 5905; они производят ~11 % энергии, получаемой из возобновляемого сырья. В силу тенденции к строительству крупных предприятий производительность установок росла ускоренными темпами и в 2007 г. достигла 1270 МВт. Приблизительно 9 миллиардов киловатт-часов энергии, произведенные в 2007 г., составляли 10 % всей мощности, полученной с использованием возобновляемых ресурсов, и 1.5 % от общей потребности Германии в энергии. Ожидается, что производство биогаза может быть увеличено до 12 миллиардов кубометров биометана в год к 2020 г. Это соответствует пятикратному росту выработки по сравнению с 2007 г.

Параллельно с использованием кондиционированного биогаза в энергетическом секторе, что обсуждалось выше, продолжает расти интерес к биометану как сырью для производства метанола CH_3OH . В связи с этим необходимо учитывать, что такое сырьё может существенно различаться по качеству в силу различий в способах получения и дальнейшей обработки биогаза (например, в зависимости от природы субстрата, условий кондиционирования и риформинга и т. д.). Всё это существенно влияет на экономическую и экологическую оценку конечного продукта – метанола.

В настоящее время преобладают два подхода к выделению биометана из биогаза. Оба подхода состоят из двух стадий: 1) получение сырого биогаза; 2) кондиционирование биогаза.

Производство сырого биогаза включает предварительную обработку (в том числе силосование, хранение и обработку субстрата), ферментацию (с использованием системы, включающей реактор-ферментёр для мокрого брожения, вторичный ферментёр, резервуар для газа, конденсационный подогреватель для подогрева ферментёра) и переработку отходов ферментации.

Кондиционирование биогаза включает высушивание, обессеривание, обогащение метаном (тетрагидрид углерода, тетрагидридоуглерод, метилгидрид) CH_4 и регулирование давления.

Субстрат, используемый на заводах обоих типов, состоит из разного количества жидкого навоза крупного рогатого скота, возобновляемого сырья и отходов.

Возобновляемое сырьё – это определённая смесь кукурузного силоса, силоса из целых растений и зерна. Оба подхода отражают современное состояние производств биометана и обеспечивают производительность 250 кубометров в час (при нормальных условиях).

Подходы различаются субстратом ферментации и методом обогащения метана.

Согласно первому подходу, жидкий навоз и возобновляемое сырьё используются в равном количестве, а обогащение метаном осуществляется с помощью короткоциклового адсорбции – этот метод до сих пор наиболее часто используется в Германии.

Для иллюстрации второго подхода к производству биометана рассмотрим типичный завод для утилизации возобновляемого сырья (их часто строили в последние годы). Сырьём на таком производстве служит смесь из 90 % возобновляемой биомассы и 10 % жидкого навоза. С иным составом субстрата в этом подходе связано требование более высокой удельной мощности (относительно количества вводимого субстрата) из-за более сложного процесса загрузки. С другой стороны, требуется меньше энергии для предварительного нагревания субстрата, поскольку энергонасыщенность

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

возобновляемого сырья выше. Предварительное нагревание субстрата необходимо, чтобы избежать отклонения от температурного режима внутри биореактора (37 °C).

В этом подходе для обогащения метаном используют водяные скрубберы высокого давления вместо короткоцикловой адсорбции. Эта технология используется в Европе уже достаточно длительное время, в основном на больших новых заводах. Получаемый этим способом биометан, очищенный до уровня природного газа, подаётся в сети природного газа или используется для производства метанола.

Скруббер (англ. *scrubber*, от англ. *scrub* – скрести, чистить) – устройство, используемое для очистки твёрдых или газообразных сред от примесей в различных химико-технологических процессах. По видам применения выделяют два основных типа скрубберов: 1) газоочистительные аппараты, основанные на промывке газа жидкостью; 2) барабанные машины для промывки полезных ископаемых. Скрубберы широко используются при улавливании продуктов коксования и очистке промышленных газов от пыли, для увлажнения и охлаждения газов, в различных химико-технологических процессах.

Принцип работы скруббера основан на поглощении подаваемой среды жидкостью и очищении её от частиц взвесей в технологическом блоке. После турбулентного смешения эти среды поступают в камеру инжектора через закручиватели, располагающиеся в нижней части скруббера. При этом в объёме образующейся в камере динамической пены происходит интенсивный массообмен между фазами. Соединения из газовой фазы переходят в жидкую технологическую среду. Очищенная газовая среда транспортируется в атмосферу, а жидкая среда со шламом попадает в приёмно-разделительную ёмкость скруббера через сливной патрубок. Из бачка с резервным содержанием рабочей жидкости пополняется запас, и процесс может быть осуществлён повторно.

Кратко охарактеризуем опытное производство метанола (карбинол, гидроксиметан, метилгидрат, гидроксид метила, метиловый спирт, древесный спирт) CH_3OH из получаемого из ила биогаза, спроектированное в Центре исследований солнечной энергии и водородной энергетики (Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, ZSW) в г. Штутгарте (Stuttgart), Германия.

В результате анаэробной ферментации ила получается биогаз, состоящий на ~65 % из метана CH_4 и на ~35 % из оксида углерода(IV) CO_2 . Этот газ используется как топливо для комбинированных систем тепло- и электроснабжения. Для производства метанола часть газа направляют отдельным потоком, очищают на газовом фильтре, нагревают и подвергают обессериванию. Водяной пар, необходимый для паровой конверсии, вводят в поток биогаза до его попадания в реактор. В реакторе паровой конверсии образуется синтез-газ, содержащий, кроме оксида углеро-

да(II) СО и водорода H_2 , большое количество CO_2 . После конденсирования и отделения воды *синтез-газ* превращают в *сырой метанол* при давлении 5–8 МПа и температуре 250–280 °С. Поскольку *синтез-газ*, получаемый из биогаза, не позволяет осуществить рецикл сырья в синтезе метанола без отделения CO_2 , установку проектируют как прямоточную, что проще с технологической точки зрения; например, непрореагировавший *синтез-газ* может быть использован или в реакторе паровой конверсии, или на электростанции.

Принцип утилизации возобновляемого сырья как части замкнутого цикла биосферы является краеугольным камнем химии устойчивого развития (зелёной химии). Выработка метанола CH_3OH из такого сырья и дальнейшее производство широкого ряда химических продуктов на основе метанола имеют серьёзные преимущества с точки зрения экологии перед производством аналогичных продуктов на базе ископаемых топлив – сырой нефти, природного газа и угля. В настоящее время использование альтернативных видов сырья для химии и энергетики на основе метанола хорошо согласуется с основными принципами функционирования нефтеперерабатывающих производств. По этой причине метанол привлекает внимание многих учёных и практиков как энергоноситель и универсальное сырьё для химической промышленности. Тем не менее снабжение химической промышленности этим сырьём повлечёт очень серьёзные изменения на энергетическом рынке. Поэтому так важна разработка селективных каталитических процессов, которые позволят в полной мере использовать потенциальные возможности и преимущества возобновляемого сырья [155].

Показано, что введение оксидов редкоземельных элементов (La_2O_3 и CeO_2) в состав катализатора $Ni-Al_2O_3$ /кордиерит позволяет снизить содержание воды H_2O в реакционной смеси в процессе парового риформинга метана CH_4 ; в присутствии катализатора $Al-CeO_2-Al_2O_3$ /кордиерит существенно уменьшается содержание оксида углерода(IV) CO_2 в получаемом *синтез-газе*, что может быть связано с подавлением реакции водяного сдвига [158].

Кордиерит (дихроит, водяной сапфир, иолит) – минерал, алюмосиликат магния и железа $(Mg,Fe)_2Al_3[Si_5AlO_{18}]$. Содержит примеси Na, K, Ca, Ti, Mn, Fe. Назван в честь французского геолога, петрографа, минералога, горного инженера, открывшего явление *дихроизма*, профессора минералогии и геологии, действительного члена Французской академии наук, одного из основателей Французского геологического общества Пьера Луи Антуана Кордье (Pierre-Louis-Antoine Cordier). Происхождение синонимов связано с сильным *дихроизмом*, сходством с сапфиром и фиалковым цветом. Большей частью бывает окрашен в синий цвет с различными оттенками или желтоватый, реже бесцветен. Цвет минерала варьирует от бледного сероватого до тёмного сине-фиолетового. Встречаются желтовато-коричневые,

серые, зеленоватые и бесцветные разновидности. Характерная особенность кордиерита – его *сильный дихроизм* (двухцветность), свойство менять цвет от тёмно-сине-фиолетового до светло-жёлтого в зависимости от ориентировки кристалла. Блеск стеклянный, в изломе жирный. Прозрачность в различной степени.

По вопросу о роли метанола CH_3OH в энергетике будущего рекомендуем книгу [159] и статью [160].

Глава 7

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА В ЛИТОСФЕРЕ

Литосфера связана с твёрдой частью Земли (толщина до 75 км), включая почву. Верхняя часть литосферы, особенно её слой глубиной до 9–10 м от поверхности, находится в постоянном взаимодействии с атмосферой и гидросферой и участвует в биогеохимическом круговороте веществ на Земле. Но биологические процессы возможны и в более глубоких слоях литосферы. В нефтеносных слоях литосферы живые бактерии обнаружены на глубине 2–3 км. Процесс образования литосферы живыми организмами начался около 450 миллионов лет назад и привёл к образованию почвы [4].

Среди многообразных биогеохимических функций живого вещества литосферы Земли велика роль окислительно-восстановительных функций. Они связаны с изменением степени окисления химических элементов при биохимических процессах. Примерами проявления названных функций являются современные отложения железо-марганцевых конкреций на дне Тихого и Атлантического океанов, образование дёрновых, болотных, озёрных бобовых руд и т. д. Здесь важно отметить, что атомы элементов, проявляющих переменную степень окисления – S, Cr, Mn, Fe и других – в результате многих тысяч актов окисления и распада вещества Земли поглощали гигантское количество кислорода O_2 , а жизнь продолжала и продолжает его воспроизводить.

Ниже расширяются термины, необходимые для понимания содержания настоящей главы.

Бобовая руда – руда (железная, марганцевая, алюминиевая), имеющая бобовую структуру, указывающую на участие в её формировании коллоидообразования, иногда биохимических процессов, осадочного и элювиального происхождения, состоящая из мелких округлой или бобовидной формы образований, часто концентрически-скорлуповатого сложения. В зависимости

от текстуры различают собственно бобовые, гороховые и дробовые руды. *Бобовые руды* осадочного происхождения залегают в виде пластов, прослоёв и линз. *Бобовые руды* элювиального происхождения имеют неправильную, часто карманообразную форму залегания. Примерами железных руд *бобового строения* являются железные руды на дне современных озёр, марганцевых руд – палеогеновые месторождения Украины и Кавказа, алюминиевых руд – бокситы различного геологического возраста. Наиболее часто *термин «бобовая руда»* применяется к одной из разновидностей бурожелезняковых, или лимонитовых, руд осадочного происхождения, обычно отложившихся на дне озёр (озёрные руды) и болот (болотные руды).

Элювий (от лат. *eluo* – вымываю) – рыхлые *отложения*, возникающие при *выветривании* исходных, или материнских, горных пород на месте их залегания.

Выветривание – процесс разрушения и изменения горных пород в условиях земной поверхности под влиянием механического, физического и химического воздействия атмосферы (ветров, дождей, снеготаяния, солнечной радиации и т. п.), грунтовых и поверхностных вод и организмов. Это совокупность физических, химических и биохимических процессов преобразования горных пород и слагающих их минералов в *приповерхностной части земной коры*.

По характеру среды, в которой происходит *выветривание*, различают *атмосферное и подводное*.

По роду воздействия *выветривания* на горные породы различают:

- *физическое выветривание*, ведущее только к механическому распаду породы на обломки;
- *химическое выветривание*, при котором изменяется химический состав горной породы с образованием минералов, более стойких в условиях земной поверхности;
- *органическое или биологическое выветривание*, сводящееся к механическому раздроблению или химическому изменению породы в результате жизнедеятельности организмов.

Своеобразным типом *выветривания* является *почвообразование*, при котором особенно активную роль играют *биологические факторы*.

Выветривание горных пород совершается под влиянием воды (*атмосферные осадки и грунтовые воды*), оксида углерода(IV) (диоксид углерода, диоксидоуглерод, диоксоуглерод, углекислый газ, углекислота, ангидрид угольной (гидроксимуравьиная, гидроксикарбоновая) кислоты (карбонат диводорода, гидрокарбонат водорода, бикарбонат водорода, дигидроксидооксидоуглерод, гидроксикетон, дигидроксикетон) $O=C(OH)_2$ (H_2CO_3), угольный ангидрид, диоксометан, метандион) CO_2 и кислорода O_2 , водяных паров, *атмосферного и грунтового воздуха, сезонных и суточных колебаний*

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

температуры, жизнедеятельности макро-, микроорганизмов и продуктов их разложения.

На скорость и степень выветривания, состав и количество продуктов выветривания, кроме перечисленных агентов, влияют также рельеф и геологическое строение местности, состав и структура материнских пород. Подавляющая часть физических и химических процессов выветривания (окисление, сорбция, гидратация, гидролиз, коагуляция) происходит с выделением энергии.

Обычно виды выветривания действуют одновременно, но в зависимости от климата тот или иной из них преобладает.

Физическое выветривание происходит главным образом в условиях сухого и жаркого климата, в резко континентальных долготных зонах, и связано с резкими колебаниями температуры горных пород при нагревании солнечными лучами (инсоляция) и последующем ночном охлаждении; быстрое изменение объёма поверхностных частей пород ведёт при этом к их растрескиванию, распадению на обломки (щебень). В областях с частыми колебаниями температуры около 0 °С механическое разрушение пород происходит под влиянием морозного выветривания; при замерзании воды, проникшей в трещины, объём её увеличивается и порода разрывается. Морозное выветривание характерно для арктических и субарктических географических поясов, экстроконтинентальной зоны и высокогорий. Особенно интенсивно при температуре ниже -45 °С, когда вода замерзает не только в трещинах, но и в капиллярах, разрывая горную породу и доводя её до лёссовидной.

Химическое и органическое (биологическое) выветривание свойственно главным образом пластам с влажным климатом, оно наиболее интенсивно в экваториальном и тропических поясах.

Основные факторы химического выветривания – воздух и особенно вода, содержащая соли, кислоты и щёлочи. Водные растворы, циркулирующие в толще пород, помимо простого растворения, способны производить также сложные химические изменения. Для этого типа выветривания характерно накопление в озёрах и болотах полезных ископаемых: бокситов, фосфоритов, никеля, кобальта, садового железа. Химическое выветривание захватывает поверхность почвогрунтов до 30 м и даже более.

Органическое (биологическое) выветривание идёт под действием дробления горных пород корнями растений и кислот при разложении растительных и животных остатков, экскрементов животных и птиц, в результате деятельности микроорганизмов, грибов, лишайников. Главный результат органического выветривания – это то, что оно представляет собой один из факторов образования почвы.

В процессе выветривания различные промежуточные и конечные продукты разложения могут растворяться и выноситься приповерхностными

водами. Их миграция осуществляется в виде взвесей, коллоидных и истинных растворов [161, 162].

Глава 8

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ПОЧВЕННЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

В формировании плодородия почв *важнейшая роль принадлежит почвенным микроорганизмам*. Здесь обитают в большом числе бактерии, микроскопические грибы и водоросли. Общее число микроорганизмов в почве исчисляется миллиардами в 1 г. Микрофлора почвы составляет около 0.1 % её объёма, 7–10 т на 1 га или в сухом виде примерно 2 т живого вещества на гектар.

Особенно важную роль в почвенном круговороте веществ играют бактерии.

В почве содержится много бактерий-азотфиксаторов: свободноживущих (аэробная *Azotobacter* и анаэробная *Clostridium*) и клубеньковых. Согласно современным оценкам, микроорганизмы ежегодно фиксируют примерно $1.40 \cdot 10^8$ т азота, что намного превышает поток из атмосферы на подстилающую поверхность образующихся при грозовых разрядах окисленных соединений азота. Таким образом, в природе осуществляется азотфиксация и последующее включение атомов азота в биомолекулы.

Подстилающая поверхность – земная поверхность, в том числе поверхность почвы, воды, снега и т. д., рассматриваемая с точки зрения её взаимодействия с атмосферой в процессе тепло- и влагообмена.

Различия в характере подстилающей поверхности (суша и водная поверхность, горы и равнины, лес и поле и т. д.) оказывают существенное влияние на физическое состояние атмосферы, то есть на погоду и климат.

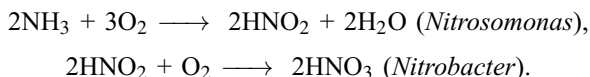
Различия в поглощении, расходе и накоплении лучистой энергии Солнца между разными участками подстилающей поверхности оказывают большое влияние на общую циркуляцию атмосферы и, кроме того, обуславливают местные атмосферные циркуляции (бризы, муссоны, горно-долинные ветры).

Подстилающая поверхность – разнообразные компоненты земной поверхности, взаимодействующие с атмосферой и влияющие на её состояние. Вода и суша, равнины и горы, леса и вспаханное поле, талая земля и снег и тому подобное различным образом воздействуют на поглощение солнечной радиации и отдачу тепла атмосфере, испарение, силу ветра и т. п. Это видоизменяет погоду, создаёт мезоклимат.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

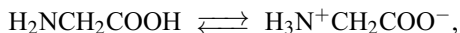
Подстилаящая поверхность является источником пыли и ядер конденсации для атмосферы.

Автотрофные бактерии (см. раздел 3.2) осуществляют в почвах и водных экосистемах процессы окисления неорганических соединений – продуктов жизнедеятельности гетеротрофов (см. раздел 3.2). Например, аэробные бактерии играют важную роль в процессах нитрификации:

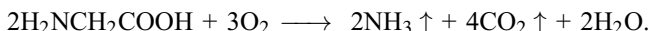


Нитраты и нитриты не накапливаются в почвах, несмотря на постоянную деятельность *азотфиксирующих микроорганизмов*. Это связано с тем, что *водорастворимые соединения азота* легко вымываются из почв и с *континентальным стоком* поступают в моря и океаны. *Водная миграция* ежегодно захватывает от 25 до 80 Мт азота.

Азотсодержащие химические соединения, содержащиеся в растениях и животных после их гибели, подвергаются микробиологическому разложению, как это показано на примере эссенциальной (то есть незаменимой) α-аминокислоты глицина (аминоуксусная (аминоэтановая) кислота, гликокол)

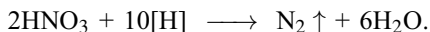


а именно *аммонификации*:

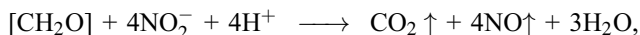
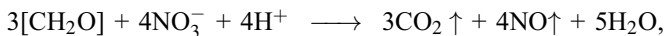
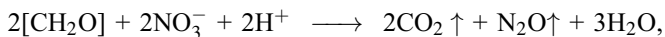


В невозмущённой человеком биосфере азотфиксация и нитрификация в масштабах планеты почти полностью уравниваются противоположным процессом, называемым *денитрификацией*.

Гетеротрофные бактерии разлагают органические остатки до простых неорганических соединений. Они могут быть как аэробными, так и анаэробными (см. раздел 3.2). Одни осуществляют процесс аммонификации, другие восстанавливают NO₃⁻ до N₂ в процессе денитрификации:



Образование молекулярного азота N₂ из *органических соединений*, нитратов и нитритов происходит в почвах и водных экосистемах в *аэробных и анаэробных условиях*. Денитрификация не всегда приводит к выделению молекул N₂. Она может завершаться также образованием оксидов азота. Например, многие *микроорганизмы*, находясь в *анаэробном окружении*, используют нитраты и нитриты в качестве *источника энергии* и *акцептора электронов* при дыхании:



где $[\text{CH}_2\text{O}]$ – сокращённое обозначение моносахарида $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ($n = 3-6$).

Второй и третий процессы являются также одними из основных биологических источников поступления оксида азота(I) N_2O в атмосферу (см. раздел 2.9).

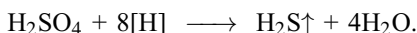
Экспериментально установлено поступление оксидов азота из почв в атмосферу, однако масштабы этого явления до сих пор не оценены достаточно точно.

Уравнения, описывающие в общем виде процессы азотфиксации и денитрификации, демонстрируют тесную связь биологических составляющих циклов азота и углерода: окисление молекул N_2 и восстановление окисленных форм азота происходит с поглощением энергии, выделяющейся при окислении органических соединений, вырабатываемых живыми организмами. Если при этом окисление (фиксация) атмосферного азота может происходить и без участия микроорганизмов, то абиотическая (см. раздел 2.4) денитрификация в современных окислительных условиях на Земле невозможна. Поэтому очевидно, что полное прекращение жизнедеятельности всех организмов на Земле, если бы оно произошло, привело бы к постепенному обеднению атмосферы не только кислородом O_2 , но и азотом N_2 . Тройная связь в молекуле N_2 очень прочна. Однако в атмосфере, содержащей кислород, и в условиях постоянного притока солнечной радиации молекулярный азот термодинамически неустойчив, поэтому значительная часть азота в отсутствие биоты была бы выведена из атмосферы на подстилающую поверхность в составе ионов NO_2^- и NO_3^- .

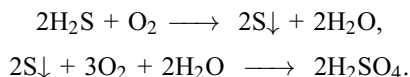
Следовательно, можно утверждать, что биота поддерживает содержание в атмосфере Земли не только кислорода, но и «безжизненного» (таково буквальное значение греческого слова *azotos*) азота.

Бактерии-денитрификаторы (*Pseudomonas*) используют нитрат калия KNO_3 в качестве акцептора электрона, поступающего от глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ или другого моносахарида.

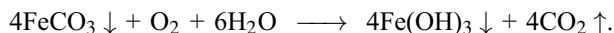
В качестве акцептора электрона может выступать и сульфат-анион SO_4^{2-} . При этом бактерии участвуют в процессе десульфатификации:



Широко распространённые в почвах *серобактерии* окисляют сероводород (сернистый водород, сульфид водорода, дигидросульфид, дигидрид серы, NG) H_2S , элементную серу S и *тиосоединения* до серной кислоты (тетраоксосерная кислота, сульфат диводорода, тетраоксосульфат диводорода, гидросульфат водорода, бисульфат водорода, дигидроксидодиоксидосера) $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ (H_2SO_4) (*процесс сульфификации*):



При участии *железоокисляющих бактерий*, наиболее распространённых в заболоченных почвах, происходит *окисление соединений железа(II)*:



Эти же *бактерии* могут окислять и соединения марганца(II) [7].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Вопросы к введению

1. Значение окислительно-восстановительных процессов в химии, живой природе, технике, промышленности.
2. Спиртовое брожение.
3. Уксуснокислое брожение.
4. Пропионовокислое брожение.
5. Маслянокислое брожение.
6. Ацетонобутиловое брожение.
7. Молочнокислое брожение.
8. Лимоннокислое брожение.

Вопросы к главе 1

1. Состав атмосферы Земли на начальном этапе эволюции планеты.
2. Когда на Земле сформировался океан?
3. Когда на Земле появились первые бактерии?
4. Как происходил синтез органических веществ в условиях первичной бескислородной атмосферы Земли?
5. Каким образом формировалась современная атмосфера Земли?
6. Сущность процесса фотосинтеза.
7. Что такое биосфера и какие части земных сфер она охватывает?

Вопросы к разделу 2.1

1. Кратко охарактеризуйте атмосферу Земли, взаимодействие атмосферы с гидросферой и литосферой.
2. Роль атмосферы в поглощении потока достигающих Земли космических и солнечных излучений.
3. Парниковый эффект.
4. Основные парниковые газы.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

5. Относительная степень воздействия различных парниковых газов на тепловой баланс Земли.
6. Роль парникового эффекта в атмосфере.
7. Оболочки атмосферы Земли: тропосфера, стратосфера, мезосфера, термосфера (ионосфера), экзосфера.
8. Составные части атмосферы (постоянные, переменные, случайные) и их объёмное содержание.
9. Средняя относительная молекулярная масса воздуха.
10. Концепция устойчивого развития.
11. Кратко охарактеризуйте постнеклассическую нелинейно-синергетическую научную парадигму.
12. Системы для достижения устойчивого развития и подходы для координации государственной политики в области охраны окружающей среды.
13. Конференция ООН по окружающей среде и развитию в Рио-де-Жанейро (1992 г.).
14. Повестка дня на XXI век.
15. Нормативные документы Российской Федерации, предусматривающие охрану окружающей среды и обеспечение устойчивого развития.
16. Экологическая доктрина Российской Федерации/
17. Государственные доклады Российской Федерации природоохранного содержания.
18. Государственные программы Российской Федерации по охране окружающей среды и использованию природных ресурсов.
19. Наблюдаемый рост неустойчивости глобального климата. Предполагаемые необратимые изменения на Земле. Гипотезы глобального потепления и глобального похолодания.
20. Киотский протокол (1997 г.).
21. Парижская конференция (2015 г.).
22. Климатическая доктрина Российской Федерации.

Вопросы к разделу 2.2

1. Клатраты.
2. Гидраты метана.
 1. Гипотеза о метангидратном ружье.
 2. Потенциал глобального потепления.
 3. Дестабилизация гидратов метана как возможная причина глобального потепления либо глобального похолодания.
4. Массированные выбросы метана из морей восточной Арктики в атмосферу.
5. Потенциальная метановая катастрофа.

Вопросы к разделу 2.3

1. Первичные положительно заряженные ионы, образующиеся в термосфере (ионосфере) под действием солнечного и космического излучения.
2. Основные химические реакции в термосфере (ионосфере).
3. Простые (элементарные) и сложные реакции.
4. Понятие о стадии (step, stage) химической реакции.

Вопросы к разделу 2.4

1. Особенности поглощения озоном электромагнитного излучения. Защитная функция стратосферного озона по отношению к биосфере.
2. Процессы, приводящие к образованию и разложению озона в стратосфере.
3. Нулевой, водородный, азотный, хлорный, бромный циклы озона.
4. Способы разрушения фреонов в стратосфере.

Вопросы к разделу 2.5

1. Обрыв цепи в процессах, вызывающих разложение озона.
2. Роль гидроксильного и гидропероксидного радикалов.
3. Временные резервуары для стока активных частиц циклов озона.
4. Значение хлоронитрата для обрыва цепи.

Вопросы к разделу 2.6

1. Понятие об озоновых дырах.
2. Озоновая дыра над Антарктидой.
3. Другие озоновые дыры.
4. Причина образования озоновой дыры над Антарктидой.
5. Полярный вихрь (полярный вортекс).
6. Химические реакции, приводящие к разрушению озона.
7. «Димерный цикл» озона и его роль в распаде O_3 .
8. Гипотеза профессора В. Л. Сывороткина о причине возникновения озоновых дыр над местами выбросов глубинных газов из недр Земли.

Вопросы к разделу 2.7

1. Химические реакции в тропосфере.
2. Кислотные дожди.
3. Смог и причины его возникновения.
4. «Влажный» смог (Лондон), его характеристики.
5. «Сухой» (фотохимический) смог (Лос-Анджелес), его характеристики.

6. Меры по предотвращению смога.
7. Токсичность широко распространённых газообразных загрязнений атмосферы: оксид серы(IV), оксид азота(I), оксид азота(II), оксид углерода(II).

Вопросы к разделу 2.8

1. Образование и превращения оксида азота(II) в атмосфере.
2. Электронное строение молекулы кислорода в основном (триплет) и возбуждённых (синглет I, синглет II) состояниях.
3. Оксиды азота как сенсibilизаторы.
4. Оксиды азота как стартеры фотохимического смога.
5. Пути снижения содержания оксида азота(II) в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания.
6. Фотохимические реакции с участием оксидов азота, приводящие к деструкции озона.
7. Образование оксида азота(II) в организме человека из аргинина и из кардиологического препарата нитроглицерина.
8. Оксид азота(II) как сигнальная молекула в регуляции сердечно-сосудистой системы и как лекарственное вещество.

Вопросы к разделу 2.9

1. Оксид азота(I) как постоянная микропримесь воздуха и парниковый газ.
2. Фотохимические реакции с участием оксида азота(I) в стратосфере.
3. Влияние оксида азота(I) на содержание озона в тропосфере и стратосфере.
4. Естественные источники поступления оксида азота(I) в атмосферу.
5. Антропогенные источники поступления оксида азота(I) в атмосферу.
6. Образование (по двум направлениям) оксида азота(I) при производстве азотной кислоты.
7. Образование оксида азота(I) при производстве адипиновой кислоты.

Вопросы к разделу 2.10

1. Содержание озона в тропосфере.
2. Естественные и техногенные источники тропосферного озона.
3. Фотохимические превращения оксидов азота и углеводородов, приводящие к образованию тропосферного озона.
4. Аварийно химически опасные вещества (АХОВ). Опасные химические вещества. Вредные вещества.

5. Классы опасности АХОВ, опасных химических веществ и вредных веществ.
6. Токсическое действие озона. Озон как вещество беспорогового действия.
7. Предельно допустимая концентрация (ПДК).
8. Временные ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) и ориентировочные допустимые уровни (ОДУ).

Вопросы к разделу 2.11

1. Делигнификация растительного сырья с использованием озона и пероксида водорода.
2. Направления деструкции лигнина под действием озона и пероксида водорода.
3. Каталитический эффект марганца(II) в процессе деструкции лигнина под действием озона и пероксида водорода.
4. Делигнификация древесины действием озона и перексоуксусной кислоты.

Вопросы к разделу 3.1

1. Понятие о гидросфере.
2. Состав гидросферы Земли.
3. Окислительно-восстановительный потенциал (редокс-потенциал) как важнейшая характеристика редокс-статуса природной воды.
4. Роль растворённого кислорода в обеспечении экологического и санитарного состояния водоёмов.
5. Динамическое окислительно-восстановительное квазиравновесие природной воды.
6. Две редокс-подсистемы природной воды.
7. Пероксид водорода как неотъемлемый компонент природной водной среды.
8. Процессы, приводящие к образованию пероксида водорода в природных водах.
9. Поступление пероксида водорода в природную водную среду из атмосферы.
10. Образование пероксида водорода в природных водах под действием солнечного света.
11. Каталитическое двухэлектронное восстановление молекулярного кислорода до пероксида водорода в природной водной среде.
12. Восстановители, продуцируемые биотой, как факторы расхода или накопления пероксида водорода в природной водной среде.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

13. Биологическая эмиссия пероксида водорода в природной водной среде.

14. Образование пероксида водорода в природной воде под действием гидропероксидов, возникающих в фотохимических и каталитических процессах при окислении органических веществ синглетным кислородом или свободными радикалами.

15. Нормальное окислительное и квазивосстановительное состояния водной среды.

16. Сине-зелёные водоросли (цианобактерии, *Cyanophyta*) как продуценты восстановителей пероксида водорода, формирующих квазивосстановительное состояние водной среды.

17. Синтезируемые сине-зелёными водорослями восстановители пероксида водорода.

18. Важнейшие тиольные соединения: 1-декантиол, тиофенол, цистеамин, 8-меркаптохинолин, тиогликолевая кислота, *L*-цистеин, глутатион.

19. Важнейшие дисульфидные соединения: цистамин, *L*-цистин, α -липоевая (тиоктовая) кислота.

20. Роль сопряжённых окислительно-восстановительных пар (сопряжённых редокс-пар) типа дисульфид – тиол в живой природе, в химии хелатообразующих аналитических реагентов.

21. Тиольные и дисульфидные соединения как передатчик цепи в реакциях радиационной теломеризации, исходные вещества в синтезе, радиопротекторы, незаменимые (эссенциальные) α -аминокислоты.

22. Региоселективность реакций гомолитического (радикального) окислительного и восстановительного сочетания (димеризации) органических соединений.

23. Взаимодействие тиольных соединений с медью(II).

24. Принципиальная схема гомолитического (радикального) окислительного сочетания (димеризации) тиольных соединений.

25. Факторы редокс-токсичности водной среды.

26. Формирование пероксида водорода в морской воде.

Вопросы к разделу 3.2

1. Эубактерии, хемолитотрофы, хемоорганотрофы.
2. Автотрофные, гетеротрофные и олиготрофные организмы.
3. Продуценты, консументы, редуценты.
4. Группы хемолитотрофных бактерий и характеристики энергетических процессов с их участием.
5. Аэробные и анаэробные организмы.
6. Облигатные (безусловные, строгие) и факультативные (условные) аэробы.
7. Железобактерии, их группы и подгруппы.

8. Грамположительные и грамотрицательные бактерии.
9. Накопление оксидов железа и марганца на поверхности бактериальных клеток.
10. Использование железобактерий для очистки воды.

Вопросы к главе 4

1. Фотохимическое разложение сульфидов.
2. Гумус. Специфические гумусовые вещества. Гумусовые кислоты. Гуминовые кислоты, фульвокислоты, гематомелановые кислоты. Гумин.
3. Химическое и микробиологическое выщелачивание.
4. Факторы, влияющие на селективность (избирательность) химического выщелачивания.
5. Роль микробиологического выщелачивания в зонах сульфидной минерализации.
6. Примеры микробиологического выщелачивания чёрных и цветных металлов, серебра, золота, металлов платиновой группы, других химических элементов.
7. Кучное биовыщелачивание.
8. Перколяционное выщелачивание.
9. Автоклавное выщелачивание.
10. Разубоживание руд.

Вопросы к главе 5

1. Предмет и задачи биотехнологии.
2. Главная особенность биотехнологии.
3. Области применения биотехнологии.
4. Основные тенденции развития биотехнологии.
5. Биоэнергетика.
6. Биотехнологическое получение водорода.
7. Биотехнологическое получение этанола и 2-фуральдегида.
8. Биогаз, его состав.
9. Получение биогаза водородным и метановым брожением биомассы.
10. Органические отходы и энергетические культуры для производства биогаза.
11. Факторы, влияющие на выход биогаза.
12. Основы работы установок для производства биогаза.
13. Факторы, влияющие на процесс брожения сырья в технологии производства биогаза.
14. Биогаз как топливо.
15. Производство биогаза в России и других странах.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

16. Получение кормовой микробной массы с использованием в качестве ингредиентов питания бактерий природного газа и водорода.
17. Синтез-газ, способы его получения.
18. Основные сферы применения синтез-газа.
19. Получение метанола из синтез-газа.
20. Гидроформилирование (оксосинтез).
21. Процесс Ф. Й. Э. Фишера – Г. Тропша.
22. Биотехнология металлов.
23. Биохимическая очистка газов.

Вопросы к главе 6

1. Перспективы использования ресурсов для химии и энергетики на основе метанола.
2. Метанольная экономика как альтернатива нынешней.
3. Сырьё для производства метанола.
4. Производство метанола из биомассы.
5. Реакции синтеза метанола.
6. Модуль синтез-газа.
7. Производство метанола из биогаза.
8. Реакции, протекающие при паровой конверсии метана.
9. Сырьё для технического получения биогаза.
10. Подходы и стадии выделения метана из биогаза.
11. Характеристика опытного производства метанола из биогаза.

Вопросы к главе 7

1. Окислительно-восстановительные биогеохимические функции живого вещества в литосфере.
2. Понятие о процессе выветривания.
3. Атмосферное и подводное выветривание.
4. Физическое выветривание.
5. Химическое выветривание.
6. Органическое (биологическое) выветривание.
7. Почвообразование как своеобразный тип выветривания.
8. Факторы, влияющие на скорость и степень выветривания горных пород.

Вопросы к главе 8

1. Окислительно-восстановительные реакции в почвенных экосистемах.
2. Почвенные микроорганизмы.
3. Бактерии-азотфиксаторы.

4. Процессы нитрификации с участием автотрофных бактерий родов *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*.

5. Микробиологическое разложение (аммонификация, денитрификация) азотсодержащих соединений в почвенных экосистемах.

6. Образование молекулярного азота и оксидов азота при денитрификации азотсодержащих соединений.

7. Бактериальная десульфофикация и сульфофикация.

8. Окисление соединений железа(II) и марганца(II) при участии железозоокисляющих бактерий.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Википедия, Свободная энциклопедия. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Заглавная_страница.
2. Dog HQ Pics Free Download. Neha Sharma HD Wallpapers. 2013. November // Blogger. [Электронный ресурс]. URL: <http://lovehewittpregnant.blogspot.com/2013/11/dog-hq-pics-free-download.html>.
3. Рыжий норвежский кот с роскошным хвостом обожает гулять с людьми по лесам // Яндекс Дзен. 2018. 18 августа. [Электронный ресурс]. URL: <https://zen.yandex.ru/media/goodnewsanimal/ryjii-norvejskii-kot-s-roskoshnym-hvostom-obojaet-guliat-s-liudmi-po-lesam-5b780ecdf1ab7d00a9b76f95> (Хорошее про животных).
4. Вольхин В. В. Общая химия. Избранные главы. СПб.: Лань, 2008. 384 с. (Учебники для вузов. Специальная литература).
5. Порхун В. И., Аристова Ю. В., Шаркевич И. В. Фотовзаимодействие замещённых бензохинонов с гетероциклическими соединениями // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 7. С. 1237–1238.
6. Кастинг Джеймс. Когда погоду делал метан // Инфопроекты «World-Tours». «Науки о Земле»: библиотека статей. [Электронный ресурс]. URL: http://www.world-tours.ru/info/earth_sciences/life_genesis_2.html#XkJ_xNSLTGj.
7. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. 400 с.
8. Вацекин Н. П., Виноградова Е. Г., Гирусов Э. В., Лосев К. С., Мамедов Н. М., Мاستушкин М. Ю., Олейник Е. М., Пасхин Е. Н., Петрищева Г. Ф., Романович А. Л., Урсул А. Д., Урсул Т. А. Введение в теорию устойчивого развития: Курс лекций / Составитель и отв. ред. Н. М. Мамедов. М.: Ступени, 2002. 240 с. (Образование для устойчивого развития).
9. Грушевицкая Т. Г., Садохин А. П. Концепции современного естествознания. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2003. 670 с.
10. Урсул А. Д., Демидов Ф. Д. Устойчивое социоприродное развитие. М.: Изд-во РАГС, 2006. 330 с.
11. Государственные доклады // Документы Минприроды России. [Электронный ресурс]. URL: http://mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/; http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/.
12. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2018. 888 с. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: http://mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2017_/; http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/

- gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2017_/.
13. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. 844 с. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: http://mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2018_/; http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2018_/.
 14. Государственные программы по охране окружающей среды и использованию природных ресурсов // Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2018. 888 с. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: <https://gosdoklad-ecology.ru/2017/gosudarstvennoe-upravlenie/gosudarstvennye-programmy/>.
 15. Государственные программы по охране окружающей среды и использованию природных ресурсов // Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. 844 с. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: <https://gosdoklad-ecology.ru/2018/gosudarstvennoe-upravlenie/gosudarstvennye-programmy/>.
 16. Белов С. В. Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды (техносферная безопасность): Учебник для академического бакалавриата. М.: Изд-во Юрайт, 2016. 702 с. (Серия: Бакалавр. Академический курс).
 17. Баранцев Р. Г. Синергетика в современном естествознании. М.: Едиториал УРСС, 2003. 144 с. (Синергетика: от прошлого к будущему).
 18. Панкратов А. Н. Избранные главы электрохимии органических соединений. Ионные жидкости. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2011. 132 с.
 19. Панкратов А. Н. За правое дело, справедливость и счастье: К защитникам Новороссии. М.: Изд-во «Перо», 2018. 200 с. Электронный вариант: URL: <https://cloud.mail.ru/public/DeEn/ABPsSTJyd>.
 20. Борщевская Юлия. Парижское соглашение: история не только о климате // LB.ua, Избранное для всех. [Электронный ресурс]. URL: http://economics.lb.ua/state/2015/12/22/324079_parizhskoe_soglashenie_istoriya.html.
 21. Арутюнов В. С. Парниковый эффект: проблема выбора стратегии // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). 2001. Т. 45, № 1. С. 55–63.
 22. Арутюнов В. С. Глобальное потепление: миф или реальность, катастрофа или благо? // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). 2005. Т. 49, № 4. С. 102–109.
 23. Арутюнов В. С. Глобальное потепление: катастрофа или благо? // Химия и жизнь – XXI век. 2007. № 3. С. 16–21.
 24. Мелешко В. П. Потепление климата: причины и последствия // Химия и жизнь – XXI век. 2007. № 4. С. 7–11.

25. *Овчинский Владимир*. Доклад НАСА о климате: От катастрофы нас отделяют всего 4–6 градусов потепления // Комсомольская правда. Еженедельник. 2019. 30 января – 6 февраля. № 5-т (26936-т). С. 4–5 (Записки конспиролога). Электронный вариант: *Черных Евгений*. От «точки невозврата», грозящей экологической катастрофой, планету отделяет всего 3–4 градуса глобального потепления // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 19 января. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/26931.7/3981260/> (В мире).
26. *Смирнова Юлия*. Глобальное потепление погубит человечество уже через 30 лет? // Комсомольская правда. 2019. 7–8 июня. № 61 (26987). С. 1.
27. *Смирнова Юлия*. Климат уничтожит человеческую цивилизацию уже через 30 лет? // Комсомольская правда. Еженедельник. 2019. 3–10 июля. № 27-т (26997-т). С. 29 (Клуб любознательных). Электронный вариант: *Смирнова Юлия*. Глобальное потепление может уничтожить человечество уже через 30 лет // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 10 июля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/26987.7/4047361/> (Наука).
28. *Смирнова Юлия*. Пчёлы, кофе и острова: чего нас лишает глобальное потепление // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 25 марта. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/26957.5/4011384/> (Наука).
29. *Емельянов Игорь*. Климатолог Алексей Кокорин: Мировой океан продолжает нагреваться на градус-два, значит, глобальное потепление идёт! // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 6 июля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/26986/4046459/> (Наука).
30. *Кокорин А. О.* Хуже всего, что погода пошла вразнос // Комсомольская правда. Еженедельник. 2019. 3–10 июля. № 27-т (26997-т). С. 29 (Комментарий эксперта).
31. *Вильфанд Р. М.* Странности климата: На Колыме теплее, чем в Анапе // Комсомольская правда. Еженедельник. 2019. 17–24 июля. № 29-т (27003-т). С. 24 (Среда обитания). Электронный вариант: *Смирнова Юлия*. Приезжайте к нам на Колыму – уже не шутка, а реальность аномального климата // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2019. 13 июля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27002.7/4063784/> (Общество).
32. *Смирнова Юлия*. Лесные пожары этого лета ускорят глобальное потепление // Комсомольская правда. 2019. 28–29 августа. № 95 (27021). С. 11 (Климат). Электронный вариант: *Смирнова Юлия*. Лесные пожары и наводнения этого лета ускорят глобальное потепление // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 28 августа. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/27021/4084185/> (Наука).
33. В атмосфере тепла и недоверия // Комсомольская правда. 2019. 29 октября. № 121 (27047). С. 6–7 (Я люблю науку).
34. *Колесова Софья*. Между нами тает, льёт // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 6 (Глобальная экономика). Электронный вариант: *Колесова Софья*. Между нами тает, льёт // Союзное вече. 2020. 4 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://souzveche.ru/articles/economy/50621/>; <https://www.souzveche.ru/articles/economy/50621/> (Экономика: интеграция).
35. Комбайн уйдёт на север // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 7 (Конкретно).

36. Виноградная лоза, ты ни в чём не виновата // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 7 (В расход). Электронный вариант: Виноградная лоза, ты ни в чём не виновата // Союзное вече. 2020. 4 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://souzveche.ru/articles/economy/50621/>; <https://www.souzveche.ru/articles/economy/50621/>.
37. В Москве, как в Сочи? // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 7 (Прогноз). Электронный вариант: В Москве, как в Сочи? // Союзное вече. 2020. 4 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://souzveche.ru/articles/economy/50621/>; <https://www.souzveche.ru/articles/economy/50621/> (Прогноз).
38. *Синенков Александр*. Такое случалось и раньше // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 6 (Мнение). Электронный вариант: *Синенков Александр*. Такое случалось и раньше // Союзное вече. 2020. 4 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://souzveche.ru/articles/economy/50621/>; <https://www.souzveche.ru/articles/economy/50621/> (Экономика: интеграция).
39. *Милкус Александр*. Президент Российской академии наук Александр Сергеев: О причинах глобального потепления и будущих нобелевских лауреатах // Комсомольская правда. 2020. 12–13 февраля. № 15 (27090). С. 10–11 (Беседка «КП»). Электронный вариант: *Милкус Александр*. Президент РАН Александр Сергеев: о причинах глобального потепления, изменениях в Конституции и будущих нобелевских лауреатах // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2020. 11 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27089.5/4161595/> (Наука).
40. *Милкус Александр, Смирнова Юлия*. Аномально тёплую зиму нам «надышал» Гольфстрим // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2020. 14 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27091.4/4163531/> (Наука).
41. *Лаговский Владимир*. К 2100 году Земля станет планетой дураков // Комсомольская правда. Еженедельник. 2020. 22–29 января. № 4-т (27081-т). С. 22 (Клуб любознательных). Электронный вариант: *Лаговский Владимир*. Прогноз учёных: к 2100 году Земля станет планетой дураков // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2019. 24 декабря. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27071/4142134/> (Наука).
42. *Латынина Юлия*. Журналист, экономический обозреватель Юлия Латынина: «Нет глобального потепления – есть глобальная бюрократия» // Комсомольская правда в Саратове. 2010. 18 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/24444.3/608895/> (Экономика).
43. *Вассерман А. М.* Из Солнца в бензобак // Дом книг. Компьютерра PDA N105 (02.04.2011–08.04.2011). 2011. 4 апреля. [Электронный ресурс]. URL: https://dom-knig.com/read_394082-1 (Прочая компьютерная литература. Компьютерра).
44. *Вассерман А. М.* Солнце и ветер нам не помогут, когда закончится нефть // AfterShock, Информационный центр. 2016. 23 мая. [Электронный ресурс]. URL: <https://aftershock.news/?q=node/403242&full>.
45. *Городницкий А. М.* Конец мифа о глобальном потеплении // REGNUM, Информационное агентство. 2019. 28 сентября. [Электронный ресурс]. URL: <https://regnum.ru/news/polit/2732877.html> (Новости. Политика).

46. *Городницкий А. М.* Глобальный обман глобального потепления // Комсомольская правда. Еженедельник. 2020. 5–12 февраля. № 6-т (27087-т). С. 24–25 (Беседка «КП»). Электронный вариант: *Сазонов Евгений*. Глобальный обман глобального потепления // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2020. 7 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27088.3/4159464/> (Наука).
47. Итальянские учёные опровергают теорию, в продвижение которой вложены миллиарды долларов // Русское Агентство Новостей. Новости мира. 2019. 2 августа. [Электронный ресурс]. URL: <http://новости-мира.ru-an.info/новости/ученые-опровергают-теорию-глобального-потепления-в-продвижение-которой-вложены-миллиарды-долларов/>.
48. *Лаговский Владимир*. 500 учёных заверили ООН: глобального потепления нет, просто на Земле чуть-чуть повышается температура // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2019. 26 октября. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27047.7/4112558/> (Наука).
49. Главные поставщики углекислого газа // Комсомольская правда. 2019. 27–28 сентября. № 108 (27034). С. 4 (Источник: открытые данные).
50. *Смирнова Юлия*. По карбоновому следу: Слетал в отпуск – испортил климат? // Комсомольская правда. 2019. 15 октября. № 115 (27041). С. 12 (Клуб любознательных: большая тема). Электронный вариант: *Смирнова Юлия*. «Летать стыдно»: За что «греты тунберг» ополчились на самолёты 2019. 7 октября. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/27038.5/4103030/> (Общество).
51. Какой транспорт вреднее // Комсомольская правда. 2019. 15 октября. № 115 (27041). С. 12 (По данным Европейского агентства по окружающей среде).
52. Распоряжение Президента Российской Федерации от 17.12.2009 г. О Климатической доктрине Российской Федерации // Администрация Президента России. [Электронный ресурс]. URL: <http://kremlin.ru/acts/bank/30311>; <http://www.kremlin.ru/acts/bank/30311> (Документы).
53. Гипотеза о метангидратном оружии // Википедия, Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Гипотеза_о_метангидратном_оружии.
54. *Львов Виктор*. Учёные предсказывают метановую катастрофу // Комсомольская правда. 2019. 13–14 декабря. № 141 (27067). С. 8 (Я люблю науку). Электронный вариант: *Акимов Елен*. Учёные предупредили о климатической катастрофе из-за выбросов метана в Арктике // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2019. 5 декабря. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/online/news/3695255/> (Наука).
55. *Космач Д. А., Сергиенко В. И., Дударев О. В., Куриленко А. В., Густафссон О., Семилетов И. П., Шахова Н. Е.* Метан в поверхностных водах окраинных морей Северной Евразии // Доклады Академии наук (Россия). 2015. Т. 465, № 4. С. 441–445.
56. *Мишукова Г. Г., Шакиров Р. Б., Обжиров А. И.* Потоки метана на границе вода – атмосфера в Охотском море // Доклады Академии наук (Россия). 2017. Т. 475, № 6. С. 697–701.

57. Reaction step // Wikipedia, The Free Encyclopedia. [Электронный ресурс]. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Reaction_step.
58. *Keppler F., Hamilton J. T. G., Braß M., Röckmann Th.* Methane Emissions from Terrestrial Plants Under Aerobic Conditions // *Nature*. 2006. Vol. 439. 12 January. P. 187–191.
59. *Марков А. В.* Растения выделяют метан. Биохимики и климатологи в ужасе // *Элементы большой науки*. 2006. 16 января. [Электронный ресурс]. URL: <http://elementy.ru/news/430055>; <http://www.elementy.ru/news/430055>.
60. *Гиляров А. М.* Загадочное образование метана растениями // *Природа*. 2006. № 5 (1089). С. 84–85.
61. *Гиляров А. М.* Колебания метана в атмосфере: человек или природа – кто кого // *Элементы большой науки*. 2006. 6 октября. [Электронный ресурс]. URL: <http://elementy.ru/news/430350>; <http://www.elementy.ru/news/430350>.
62. *Рыжков Андрей.* Расслоение газов в атмосфере // *LiveJournal. RedAndr*, компьютерный алхимик. 2008. 19 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://redandr.livejournal.com/72678.html>.
63. *Sergey.* Преимущества и недостатки аммиака // *Холодпроект*. 2014. 31 октября. [Электронный ресурс]. URL: <http://holod-proekt.com/2014/10/benefits-and-disadvantages-of-ammonia/>.
64. *Азуреева Ольга.* Эволюция холода: хладагенты в современных холодильниках // *ZOOM CNews*. Статьи. [Электронный ресурс]. URL: <https://zoom.cnews.ru/publication/item/2490>.
65. *Аскарьян Г. А., Батанов Г. М., Бархударов А. Э., Грицинин С. И., Корчагина Е. Г., Косый И. А., Силаков В. П., Тарасова Н. М.* Прилипание электронов взрывает молекулы фреона. Новые возможности очистки атмосферы от фреонов // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1992. Т. 55, вып. 9. С. 500–504.
66. *Аскарьян Г. А., Батанов Г. М., Бархударов А. Э., Грицинин С. И., Корчагина Е. Г., Косый И. А., Силаков В. П., Тарасова Н. М.* Свободно-локализованный микроволновый разряд как способ очистки атмосферы от разрушающих озоновый слой примесей // *Физика плазмы*. 1992. Т. 18, вып. 9. С. 1198–1210.
67. *Воронов Г. С.* Заштопать озоновую дыру // *Химия и жизнь*. 1993. № 8. С. 52–55.
68. *Ларин И. К.* О вкладе O_x , NO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x -циклов в разрушение стратосферного озона в XXI веке // *Химическая физика*. 2017. Т. 36, № 1. С. 90–96.
69. *Ларин И. К.* Нечётный кислород и его атмосферное время жизни // *Химическая физика*. 2017. Т. 36, № 3. С. 87–91.
70. *Ларин И. К.* О восстановлении озонового слоя в Северном полушарии в XXI веке // *Химическая физика*. 2015. Т. 34, № 1. С. 80–86.
71. Озоновая дыра // *Википедия, Свободная энциклопедия*. URL: https://ru.wikipedia.org/Озоновая_дыра.
72. *Исидоров В. А.* «Озоновый кризис» и возможные экологические последствия его разрешения // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева)*. 2001. Т. 45, № 1. С. 43–54.

73. Золотов Ю. А. Озоновая дыра // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 1. С. 3.
74. Zhu Xiaowan, Tang Guiqian, Hu Bo, Wang Lili, Xin Jinyuan, Zhang Junke, Liu Zirui, Munkel Ch., Wang Yuesi. Regional Pollution and Its Formation Mechanism Over North China Plain: A Case Study with Ceilometer Observations and Model Simulations // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2016. Vol. 21, iss. 24. P. 14574–14588.
75. Учёные выяснили, почему Пекин покрывает «вечный смог» // РИА НОВОСТИ. 2017. 9 января. [Электронный ресурс]. URL: <https://ria.ru/20170109/1485285010.html>.
76. Григорьев Дмитрий. Учёные выяснили причину «вечного смога» над Пекином // Российская газета. 2017. 9 января. [Электронный ресурс]. URL: <https://rg.ru/2017/01/09/uchenye-vyiasnili-prichinu-vechnogo-smoga-nad-pekino.html> (Рубрика: Общество. Проект: Наука).
77. Каминь в Лондоне стали причиной экологического бедствия // Экология и жизнь. 2017. 26 января. [Электронный ресурс]. URL: <http://ecolife.ru/infos/news3/44477/>; <http://www.ecolife.ru/infos/news3/44477/> (Новости).
78. Каминь в Лондоне стали причиной экологического бедствия // ECONET. [Электронный ресурс]. URL: <https://econet.ru/articles/151702-kaminy-v-londone-stali-prichinoj-ekologicheskogo-bedstviya> (Наука и техника).
79. Федеральный закон «О запрете производства и оборота этилированного автомобильного бензина в Российской Федерации» // Профессиональные справочные системы «Техэксперт». Документы. [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/901855345>.
80. Зеленин К. Н. Оксид азота(II): новые возможности давно известной молекулы // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 10 (23). С. 105–110.
81. Денисова К. О., Ильин А. А., Румянцев Р. Н., Ильин А. П., Волкова А. В. Закись азота: получение, применение, защита окружающей среды // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). 2017. Т. 61, № 2. С. 46–54.
82. Мидлер А. Озон. Не так он прост, как вы думаете // Эхо планеты. 2008. 22–28 февраля. № 8 (1031). С. 44–46.
83. Сильнодействующие ядовитые вещества // Википедия, Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Сильнодействующие_ядовитые_вещества.
84. ГОСТ 22.9.05-97 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Комплексы средств индивидуальной защиты спасателей. Общие технические требования // ТЕХЭКСПЕРТ. Электронный фонд правовой и научно-технической документации. [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-22-9-05-97>.
85. Седнев В. А., Воронов С. П., Лысенко И. А., Кошечкина Е. П., Савченко Н. А., Седых Н. И. Организация защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций. М.: Академия ГПС МЧС России, 2014. 229 с.

86. Аварийно химически опасное вещество. Общие сведения // Учебно-консультационный центр аварийно-спасательных формирований. [Электронный ресурс]. URL: https://uk-cert.ru/news/avariyno_khimichesk_i_opasnoe_veshchestvo_obshchie_svedeniya/ (Новости. Актуальные материалы).
87. Основные особенности СДЯВ (АХОВ) // Электронная библиотека. Научно-образовательная литература. [Электронный ресурс]. URL: http://libraryno.ru/5-3-1-osnovnye-osobennosti-sdyav-ahov-secur_in_chrez_sit/ (Безопасность жизнедеятельности в техносфере. Безопасность в чрезвычайных ситуациях).
88. Опасное химическое вещество // Википедия, Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Опасное_химическое_вещество.
89. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями № 1, 2) // ТЕХЭКСПЕ®Т. Электронный фонд правовой и научно-технической документации. [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/5200233>.
90. Классы опасности вредных веществ и отходов. Справка // РИА НОВОСТИ. Архив. 2012. 26 марта. [Электронный ресурс]. URL: <https://ria.ru/20120326/606570176.html> (РИА Наука).
91. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с изменением № 1) / А. А. Каспаров, Р. Ф. Афанасьева, Е. К. Прохорова (руководители темы); О. Г. Алексеева, Л. Г. Арутюнян, Л. А. Басаргина, Н. А. Бессонова, Л. П. Боброва-Голикова, Н. Л. Василенко, Л. А. Гвозденко, Б. А. Дворянчиков, Г. А. Дьякова, Л. П. Еловская, Н. Г. Иванов, Н. Г. Карнаух, Б. А. Кацнельсон, Б. А. Курляндский, Б. Г. Лыткин, Н. С. Михайлова, Н. Н. Молодкина, С. И. Муравьёва, Л. В. Павлухин, Е. М. Ратнер, Г. Н. Репин, Л. А. Серебряный, К. К. Сидоров, Е. Л. Синицина, Н. В. Славинская, В. Н. Тетеревников, В. П. Чашин, Ф. М. Шлейфман, Н. И. Шумская // ТЕХЭКСПЕ®Т. Электронный фонд правовой и научно-технической документации. [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200003608>.
92. Химически опасные вещества // Кировское областное государственное образовательное бюджетное учреждение дополнительного профессионального образования «Учебно-методический центр по гражданской обороне, чрезвычайным ситуациям и пожарной безопасности Кировской области». [Электронный ресурс]. URL: <https://umc.kirov.ru/bezopasnost-kazhdyy-den/khimichesk-i-opasnye-veshchestva>; <https://www.umc.kirov.ru/bezopasnost-kazhdyy-den/khimichesk-i-opasnye-veshchestva> (Безопасность каждый день).
93. Справочник аналитика: ПДК воздуха населённых мест // СЕНС-ОПТИК. Аналитическое оборудование, средства измерения. [Электронный ресурс]. URL: <http://ecsmoptec.ru/pdknasmest>.
94. ПДК веществ в воздухе населённых мест // Уральский федеральный университет – УПИ, кафедра «Машины и аппараты химических производств». Научно-производственное предприятие «Машины и аппараты химических технологий» (г. Екатеринбург). [Электронный ресурс]. URL: https://mahp.net.ru/attachments/178_PDK%20vozduxa%20naselennyx%20mest.pdf; <https://www.>

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

- mahp.net.ru/attachments/178_PDK%20vozduxa%20naselennyx%20mest.pdf (Инжиниринг систем газоочистки).
95. Справочник веществ онлайн. Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух // Интеграл, ... всё для экологов. [Электронный ресурс]. URL: <https://voc.integral.ru>; <https://www.voc.integral.ru>.
 96. ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе // Аэролайф™. [Электронный ресурс]. URL: <https://vozdyx.ru/article/pdk-vrednyx-veshhestv-v-atmosfernom-vozduxe/>; <https://www.vozdyx.ru/article/pdk-vrednyx-veshhestv-v-atmosfernom-vozduxe/> (Статьи. ПДК веществ в воздухе).
 97. ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе // Тион. Официальный блог. 2017. 28 июля. [Электронный ресурс]. URL: <https://tion.ru/blog/pdk-vrednyh-veshchestv-v-vozduhe/>.
 98. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений (с изменениями на 31 мая 2018 года) // ТЕХЭКСПЕ®Т. Электронный фонд правовой и научно-технической документации. [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/556185926>.
 99. Справочник химических веществ // Чебоксарское предприятие «Сеспель». [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sespel.com/about/technical-info/khimicheskie-veshchestva/> (Техническая информация).
 100. Справочная таблица газов и паров // Метрология-Комплект. [Электронный ресурс]. URL: <http://metr-k.ru/support/gases>.
 101. Ассистент диагностики. Справочники. Вещества // Научно-исследовательский институт гигиены, токсикологии и профпатологии Фе-дерального медико-биологического агентства России. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rihtop.ru/diagnoseassistant/pages/Substances.aspx>.
 102. Каталог реактивов и оборудования // Prime Chemicals Group. [Электронный ресурс]. URL: <https://pcgroup.ru/products/>.
 103. Классы опасности и ПДК для наиболее часто встречающихся при работе с клеями вредных веществ. Растворители, наполнители, отвердители... // TehTab.ru, Технические таблицы. [Электронный ресурс]. URL: <https://tehtab.ru/guide/guidechemistry/safetycodificationofchemicals/safetycodificationofchemicalsclues/>; <https://www.tehtab.ru/guide/guidechemistry/safetycodificationofchemicals/safetycodificationofchemicalsclues/> (Техническая информация. Химический справочник. Классы, категории, обозначения опасности (токсичности) химических веществ).
 104. Протасов В. Ф., Молчанов А. В. Экология, здоровье и природопользование в России / Под ред. В. Ф. Протасова. М.: Финансы и статистика, 1995. 528 с.
 105. Протасов В. Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России. М.: Финансы и статистика, 2000. 672 с.
 106. Игорь Владимирович Саночкин // Вестник Российской академии медицинских наук. 2012. № 11. С. 69–70 (Юбилей). Электронный вариант: Научная электронная библиотека «КиберЛенинка». [Электронный ресурс]. URL: <https://cyberleninka.ru/article/v/igor-vladimirovich-sanotskiy>.

107. Кожеевников В. Н., Еланский Н. Ф., Моисеенко К. Б. Вариации содержания озона и двуокиси азота в поле орографических волн над Приполярным Уралом // Доклады Академии наук (Россия). 2017. Т. 475, № 6. С. 691–696.
108. Мамлеева Н. А., Харланов А. Н., Фионов А. В., Лунин В. В. Озонирование лиственной древесины в присутствии пероксида водорода // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 10. С. 1857–1864.
109. Мамлеева Н. А., Харланов А. Н., Лунин В. В. Делигнификация лиственной древесины под воздействием пероксида водорода и озона // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 1. С. 32–39.
110. Бенько Е. М., Манисова О. Р., Муравьёва Г. П., Лунин В. В. Структурные изменения древесины при озонировании // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 7. С. 1118–1123.
111. Мамлеева Н. А., Абросимова Г. Е., Харланов А. Н., Лунин В. В. Превращения древесины при озонировании в присутствии пероксида водорода // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 7. С. 1124–1130.
112. Бенько Е. М., Манисова О. Р., Лунин В. В. Влияние озонирования на реакционную способность лигноцеллюлозных субстратов в процессах ферментативного гидролиза в сахара // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 7. С. 1131–1137.
113. Митрофанова А. Н., Худошин А. Г., Лунин В. В. Механизм каталитического озонирования лигнина в присутствии ионов Mn(II) // Журнал актеческой химии. 2013. Т. 87, № 7. С. 1149–1153.
114. Мамлеева Н. А., Ауглов С. А., Харланов А. Н., Базарнова Н. Г., Лунин В. В. ИК-спектры поглощения целлюлозы из озонированной древесины // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 8. С. 1298–1304.
115. Мамлеева М. А., Лунин В. В. Физико-химические закономерности поглощения озона древесиной // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 11. С. 1626–1633.
116. Бенько Е. М., Манисова О. Р., Лунин В. В. Влияние влажности на взаимодействие лигноцеллюлозных материалов с озоном // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 7. С. 1117–1123.
117. Pankratov A. N. Electronic Structure and Reactivity of Inorganic, Organic, Organoelement and Coordination Compounds: An Experience in the Area of Applied Quantum Chemistry // Quantum Chemistry Research Trends / J. S. M. Anderson, S. Tolosa Arroyo, P. W. Ayers, J. C. Cesco, A. L. A. Fonseca, A. Hidalgo García, C. Kozmutza, J. A. Sansón Martín, R. D. Muhandiramge, D. L. Nascimento, F. S. Ortiz, A. N. Pankratov, J. E. Pérez, M. V. Putz, J. I. Rodriguez, Yun Shi, O. E. Taurian, D. C. Thompson, L. Udvardi, J. H. van Lenthe, I. Varga, J. B. Wang, Hai-tao Zhang, Zheng-yu Zhou; Editor: M. P. Kaisas. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 57–125.
118. Бурмистрова Н. А., Панкратов А. Н., Муштакова С. П. Ароматические амины: структура, реакции окисления, применение в аналитической химии. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2016. 108 с.
119. Pankratov A. N. Trends in Spin Density Distribution in Radical Intermediates in Connection with Homolytic Coupling Directions of Organic Compounds // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 1994. Vol. 315, iss. 1. P. 179–186.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

120. *Pankratov A. N., Stepanov A. N.* Oxidation and Homolytic Coupling Regioselectivity of Carbazole in Acidic Media // *Croatica Chemica Acta*. 1997. Vol. 70, No. 2. P. 585–598.
121. Панкратов А. Н., Цивилева О. М., Цымбал О. А., Белова Л. А. Квантовохимическое обоснование природы интермедиата и региоселективности гомолитического окислительного сочетания *L*-цистеина // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 14–23.
122. Янг Л., Моу Дж. Метаболизм соединений серы / Пер. с англ. Е. В. Горячевой; Под ред. и с предисл. С. Я. Капланского. М.: ИЛ, 1961. 196 с.
123. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. Т. 10. Нуклеиновые кислоты, аминокислоты, пептиды, белки / Е. Хаслам, Г. М. Блэкборн, Р. Т. Уокер, Д. В. Хатчинсон, П. М. Харди, Д. Т. Элмор, Б. К. Бикрофт, Г. Лоу, Р. С. Шепард, Дж. С. Баррет, А. Дж. Кирби, Г. К. С. Вуд, Б. Т. Голдинг; Под ред. Е. Хаслама; Пер. с англ. В. И. Бетанели, А. А. Коста, С. Н. Кочеткова; Под ред. Н. К. Кочеткова, М. А. Членова. М.: Химия, 1986. 704 с.
124. Волкова Н. П., Воспельникова Н. Д., Силаева С. А., Голенченко В. А., Рубцова Г. В., Павлова Н. А., Авдеева Л. В., Губарева А. Е., Алейникова Т. Л., Воробьева С. А., Андрианова Л. Е., Сидаюнова С. Н., Лесничук С. А., Осипов Е. В., Лихачёва Н. В., Корлякова О. В., Зезеров Е. Г., Титова Т. А. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / Под ред. Е. С. Северина, А. Я. Николаева. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005. 448 с. (XXI век).
125. Алейникова Т. Л., Авдеева Л. В., Андрианова Л. Е., Белишкина Н. Н., Волкова Н. П., Воробьева С. А., Голенченко В. А., Губарева А. Е., Корлякова О. В., Лихачева Н. В., Павлова Н. А., Рубцова Г. В., Силаева С. А., Сидаюнова С. Н., Титова Т. А. Биохимия / Под ред. Е. С. Северина. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006. 784 с.
126. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Химия, 1980. 448 с.
127. Химическая энциклопедия / Ред. коллегия: Ю. А. Золотов, В. А. Кабанов, И. В. Калечиц, Я. М. Колотыркин, В. А. Коптюг, А. М. Кутепов, В. А. Малюсов, О. М. Нефёдов, В. Л. Тальрозе, А. С. Спирин, Н. Ф. Степанов, В. Д. Шолле (отв. секретарь), Г. А. Ягодин; Гл. ред. Н. С. Зефилов; зам. гл. ред. Н. Н. Кулов. М.: Научное изд-во «Большая Российская Энциклопедия», 1995. Т. 4. 639 с.
128. Банковский Ю. А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. Рига: Зинатне, 1978. 488 с.
129. Панкратов А. Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2006. 196 с.
130. *Shchavlev A. E., Pankratov A. N., Shalabay A. V.* Theoretical Studies on the Intramolecular Hydrogen Bond and Tautomerism of 8-Mercaptoquinoline in the Gaseous Phase and in Solution Using Modern DFT Methods // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2005. Vol. 109, iss. 18. P. 4137–4148.

131. *Своллоу А.* Радиационная химия органических соединений / Пер. с англ. И. В. Верещинского, В. А. Кронгауза, В. Д. Орехова; Под ред. В. Л. Карпова. М.: ИЛ, 1963. 408 с.
132. *Нанобашивили Е. М., Чиракадзе Г. Г., Симонидзе М. Ш., Бахтадзе И. Г., Иванишвили Л. В.* Радиолитические соединения. Тбилиси: Мецниереба, 1967. Часть первая. 148 с.
133. *Бяков В. М., Ничипоров Ф. Г.* Внутритрековые химические процессы. М.: Энергоатомиздат, 1986. 152 с.
134. *Пикаев А. К.* Современная радиационная химия. Радиолитические газы и жидкости / Отв. ред. В. И. Спицын. М.: Наука, 1986. 440 с.
135. *Большаков А. И., Кичигина Г. А., Куц П. П., Кирюхин Д. П., Бузник В. М.* Влияние передатчика цепи 1-декантиола на процесс радиационной теломеризации тетрафторэтилена в растворе 1,2-дибромтетрафторэтана // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46, № 6. С. 437–443.
136. *Большаков А. И., Кузина С. И., Кирюхин Д. П., Бузник В. М.* Влияние декантиола на радиационную теломеризацию тетрафторэтилена в хлорированных растворителях // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, вып. 10. С. 1441–1444.
137. *Pankratov A. N., Shalabay A. V.* Benzenethiols: pK_a Values Measured in Solutions Against Quantum Chemically Computed Gaseous-Phase Proton Affinities // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2003. Vol. 178, iss. 5. P. 1007–1019.
138. *Панкратов А. Н., Шалабай А. В.* Квантовохимическая оценка протолитических свойств тиофенолов // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45, № 5. С. 800–806.
139. *Панкратов А. Н., Шалабай А. В.* Взаимосвязь кислотных свойств тиофенолов с электронным строением молекул // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. 2005. № 6 (21). С. 240–251.
140. *Гусев М. В., Минеева Л. А.* Микробиология. М.: Изд. центр «Академия», 2003. 464 с.
141. *Фомченко Н. В., Бирюков В. В.* Двустадийная технология бактериально-химического выщелачивания медно-цинкового сырья ионами Fe^{3+} с последующей их регенерацией хемолитотрофными бактериями // Прикладная химия и микробиология. 2009. Т. 45, № 1. С. 64–69.
142. *Крылова Л. Н., Гусаков М. С., Адамов Э. В., Вайнштейн М. Б.* Применение процесса бактериально-химического окисления для переработки никельсодержащего сырья // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2011. № 5. С. 14–19.
143. *Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А.* Силоксановая связь / Под ред. М. Г. Воронкова. Новосибирск: Наука. Сибирск. отд-ние, 1976. 413 с.
144. *Хайнасова Т. С., Левенец О. О.* Бактериально-химическое выщелачивание как экологически безопасный способ переработки сульфидной кобальт-медно-никелевой руды // Разведка и охрана недр. 2015. № 1. С. 49–54.

145. Ягафарова Г. Г., Кутлиахметов А. Н., Сафарова В. И., Кубарева С. Ю. Роль тионовых бактерий в выщелачивании металлов из породных отвалов на «Учалинском горно-обогатительном комбинате» // Георесурсы. 2012. № 6 (48). С. 84–87.
146. Мусич Е. Г., Демихов Ю. Н. Биовыщелачивание как практический подход к экстракции металлов // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. 2014. № 23. С. 110–122.
147. Светлов А. В., Макаров Д. В. Возможности биовыщелачивания некондиционных сульфидных руд цветных металлов, перспективные объекты Мурманской области // Минералогия техногенеза. 2016. Т. 17. С. 83–98.
148. Шнеерсон Я. М., Набойченко С. С. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов // Цветные металлы. 2011. № 3. С. 15–20.
149. Канаев А. Т., Семенченко Г. В., Шилманова А. А. Выщелачивание благородных металлов из руды месторождения Акбакай ассоциативными культурами ацидофильных бактерий // Актуальная биотехнология. 2016. № 1 (16). С. 10–16.
150. Канаев А. Т., Булаев А. Г., Семенченко Г. В., Канаева З. К., Шилманова А. А. Биоокисление сульфидной золотосодержащей руды с последующим обезвреживанием остатков цианирования // Прикладная химия и микробиология. 2016. Т. 52, № 4. С. 392–401.
151. Трофимова С. А., Савушкин А. И. Способы и комбинированные схемы переработки техногенного сырья посредством микробных агентов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 7–2. С. 233–236.
152. Otarbekova A. A. I., Issayeva A. U., Elemanova Zh.R., Omirzak A. A., Bigara T. S. Influence of Various Living Conditions on Oxidative Activity of Iron-Oxidizing Bacteria // Modern Science. 2018. No. 1–1. P. 14–18.
153. Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 528 с.
154. Биогаз // Википедия, Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Биогаз>.
155. Решетников В. Альтернативные и возобновляемые ресурсы как сырьё для химии и энергетики на основе метанола // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 7. С. 624–634.
156. Asinger F. Methanol – Chemie- und Eneigierohstoff: Die Mobilisation der Kohle. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1986. 407 S.
157. Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future: Asinger's Vision Today / H. Offermanns, L. Plass, M. Bertau, W. Keim, F. X. Effenberger, H.-J. Wernicke, F. Schmidt, K. Schulz, E. Brandes, Th. Schendler, M. Blug, J. Leker, A. Günther, M. Linicus, R. Heyde, E. Weingart; Editors: M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke. Berlin; Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer-Verlag, 2014. 677 p.
158. Губарени Е. В., Күрпиев Я. П., Соловьёв С. А. Влияние добавок La_2O_3 , CeO_2 на активность и селективность катализаторов $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит в процессе паровой конверсии метана // Теоретическая и экспериментальная химия. 2014. Т. 50, № 5. С. 305–310.

159. Ола Дж., Гёпперт А., Пракаш С. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ / Пер. с англ. И. В. Мишина; С предисл. Л. М. Кустова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 416 с.
160. Olah G. A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. Vol. 44, iss. 18. P. 2636–2639.
161. Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1982. 669 с.
162. Классификация геологических процессов // Лекции.Орг, Публикация материала для обучения. [Электронный ресурс]. URL: <https://lektsii.org/16-43069.html>.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Экологическая химия и химическая экология в целом

1. Химия окружающей среды / Дж. О. М. Бокрис, Р. В. Рассел, Ч. Л. Куни, Р. М. Е. Даймант, А. У. Манн, В. Страус, Д. Дж. Спеддинг, Б. Г. Бейкер, К. Секихара, Дж. Брикард, Т. Муллинс, Х. С. Стокер, С. Л. Сигер, Р. Р. Брукс, Е. Дж. Стернгласс, Е. Д. Хоув, Л. Е. Смит; Под ред. Дж. О. М. Бокриса. М.: Химия, 1982. 672 с.
2. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1982. 281 с.
3. Чернобаев И. П. Химия окружающей среды. Киев: Выща школа, 1990. 191 с.
4. Пиментел Дж., Кунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992. 288 с.
5. Небел Б. Наука об окружающей среде: Как устроен мир. М.: Мир, 1993. Т. 1. 424 с.
6. Небел Б. Наука об окружающей среде: Как устроен мир. М.: Мир, 1993. Т. 2. 336 с.
7. Богдановский Г. А. Химическая экология. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1994. 237 с.
8. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. 400 с.
9. Шустов С. Б., Шустова Л. В. Химические основы экологии / Под ред. С. Ф. Жильцова. М.: Просвещение, 1995. 239 с.
10. Корте Ф., Бахадир М., Клайн В., Лай Я. П., Парлар Г., Шойверт И. Экологическая химия. Основы и концепции / Под ред. Ф. Корте. М.: Мир, 1997. 396 с.
11. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. М.: Мир, 1997. 232 с.
12. Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды. М.: Мир, 1999. 271 с.
13. Исидоров В. А. Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001. 304 с.
14. Гусакова Н. В. Химия окружающей среды. Ростов-на-Дону: Феникс, 2004. 192 с.
15. Вернигорова В. Н., Макридин Н. И., Соколова Ю. А., Максимова И. Н. Химия загрязняющих веществ и экология. М.: Изд-во ПАЛЕОТИП, 2005. 237 с.
16. Голдовская Л. Ф. Химия окружающей среды. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 295 с.

17. Хаханина Т. И., Никитина Н. Г., Суханова Л. С., Ковалёва А. Ю., Гурская А. А. Химия окружающей среды / Под ред. Т. И. Хаханиной. М.: Изд-во Юрайт; Высшее образование, 2010. 129 с. (Основы наук).
18. Сычёв А. Я., Травин С. О., Дука Г. Г., Скурлатов Ю. И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды / Отв. ред. Д. Г. Батыр. Кишинёв: Штиинца, 1983. 272 с.
19. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеиздат. Московск. отд-ние, 1984. 560 с.
20. Харборн Дж. Б. Введение в экологическую биохимию. М.: Мир, 1985. 311 с.
21. Остроумов С. А. Введение в биохимическую экологию. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1986. 176 с.
22. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Экология. Химические аспекты и проблемы. Ч. 1. Тамбов: Тамбовск. гос. политехнич. ин-т, 1994. 150 с.
23. Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
24. Чибисова Н. В., Долгань Е. К. Экологическая химия. Калининград: Калининградск. гос. ун-т, 1998. 113 с.
25. Гриневич А. И., Куприянова А. П., Костров В. В. Сборник задач и упражнений по курсам Основы экологии и Химия окружающей среды. Иваново: Ивановск. гос.химико-технологич. ун-т, 1998. 132 с.
26. Чибисова Н. В., Долгань Е. К. Практикум по экологической химии. Калининград: Калининградск. гос. ун-т, 1999. 122 с.
27. Чибисова Н. В., Долгань Е. К. Задачи и упражнения по экологической химии. Калининград: Изд-во Калининградск. гос. ун-та, 2001. 92 с.
28. Юфит С. С. Яды вокруг нас: Цикл лекций. М.: Джеймс, 2001. 400 с.
29. Тарасова Н. П., Кузнецов В. А., Сметанников Ю. В., Малков А. В., Додонова А. А. Задачи и вопросы по химии окружающей среды. М.: Мир, 2002. 368 с.
30. Алыкова Т. В. Химический мониторинг окружающей среды. Астрахань: Астраханск. гос. педагогич. ун-т, 2002. 210 с.
31. МIRONIN A. B. Химия окружающей среды. Биологическая безопасность (Курс лекций). Киров: Вятск. гос. ун-т, 2004. 119 с.
32. Хентов В. Я. Химия окружающей среды для технических вузов. Ростов-на-Дону: Феникс, 2005. 144 с.
33. Панкратов А. Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2006. 196 с.
34. Зылов Е. А. Химия окружающей среды. Иркутск: Иркутск. гос. ун-т, 2006. 176 с.
35. Гришина Е. П. Основы химии окружающей среды. Ч. 1. Химические процессы в атмосфере. Владимир: Владимирск. гос. ун-т, 2006. 68 с.
36. Вольхин В. В. Общая химия. Избранные главы. СПб.: Лань, 2008. 384 с. (Учебники для вузов. Специальная литература).

37. Авраменко А. А., Рыков С. В., Хоменко Н. Д., Будник Л. И., Машикова О. А., Рыков Р. С., Широкова Е. К. Химия окружающей среды / Под ред. Г. А. Никифорова. М.: Общество восстановления и охраны природы г. Москвы; Международная общественная академия экологической безопасности и природопользования; Дом научно-технического творчества молодежи, 2009. 46 с.
38. Гришина Е. П. Основы химии окружающей среды. Ч. 2. Химические процессы в гидросфере. Владимир: Владимирск. гос. ун-т, 2009. 60 с.
39. Внелабораторный химический анализ / Г. С. Акопова, Г. Н. Аношин, В. Б. Барановская, Т. О. Баринская, М. Е. Вайсблум, А. А. Васильев, М. В. Герасимов, В. М. Грузнов, М. И. Евгеньев, И. И. Евгеньева, Е. Н. Евланов, Н. К. Зайцев, Ю. А. Золотов, А. А. Карякин, В. А. Кочнев, Б. Е. Лухминский, О. Г. Мальцева, И. Г. Митрофанов, А. Н. Морозов, Е. И. Моросанова, А. Л. Москвин, А. Н. Орлова, О. Ф. Прилуцкий, А. З. Разяпов, Д. С. Родионов, И. В. Рыбальченко, С. И. Светличный, А. И. Семёнов, Е. А. Симонов, А. В. Смирнов, А. В. Соколов, Л. А. Сухорукова, С. Н. Хромов-Борисов, О. Ф. Щеглов; Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 2010. 564 с. (Проблемы аналитической химии. Т. 13).
40. Гришина Е. П. Основы химии окружающей среды. Ч. 3. Химические процессы в зоне гипергенеза и физико-химические свойства почв. Владимир: Владимирск. гос. ун-т, 2011. 50 с.
41. Панкратов А. Н. Избранные главы электрохимии органических соединений. Ионные жидкости. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2011. 132 с.
42. Майстренко В. Н., Ключев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 323 с. (Методы в химии).
43. Панкратов А. Н., Учаева И. М. Окислительно-восстановительные реакции в окружающей среде в свете проблемы природной и техносферной безопасности. Саратов: Саратовск. гос. технич. ун-т, 2012. 100 с.
44. Успехи химии. 1991. Т. 60, вып. 3. Материалы Научной сессии Отделения общей и технической химии АН СССР: Химия и экология. Москва, 27–28 февраля, 1989.
45. Pure and Applied Chemistry. 1998. Vol. 70, iss. 7.
46. Pankratov A. N. Information Resources on Chemistry and Natural Sciences in General // Online Information Review. 2005. Vol. 29, iss. 2. P. 168–192.
47. Pankratov A. N., Tsivileva O. M., Nikitina V. E. A Brief Guide to Mycology Web Resources // Online Information Review. 2006. Vol. 30, iss. 1. P. 43–52.
48. Панкратов А. Н. Информационные ресурсы по химии и смежным наукам: издатели, электронные библиотеки, информационные сети, поисковые системы, базы данных, каталоги // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61, № 6. С. 566–580.
49. Тарасова Н. П., Макарова А. С. Оценка уровня химического загрязнения в контексте планетарных границ // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 5. С. 1383–1394.

50. Химическая физика. 2017. Т. 36, № 7. Статьи, написанные по материалам докладов, представленных на III российской конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России». Москва, Президиум РАН, 8–9 июня, 2017.
51. Химическая физика. 2017. Т. 36, № 8. Химическая физика экологических процессов.

Химия атмосферы

52. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965. 424 с.
53. Данилов А. Д. Химия, атмосфера и космос. Л.: Гидрометеиздат, 1968. 132 с.
54. Кароль И. Л. Радиоактивные изотопы и глобальный перенос в атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1972. 365 с.
55. Химия нижней атмосферы / Г. Р. Пруппахер, Р. Д. Кэдл, Г. М. Хайди, Дж. П. Френд, С. Шнейдер, У. Келлог, Ч. Д. Киллинг; Под ред. С. Расула. М.: Мир, 1976. 408 с.
56. Батчер С., Чарлсон Р. Введение в химию атмосферы. М.: Мир, 1977. 272 с.
57. Мак-Ивен М., Филипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. 376 с.
58. Пшежецкий С. Я., Дмитриев М. Т. Радиационные физико-химические процессы в воздушной среде. М.: Атомиздат, 1978. 184 с.
59. Смирнов Б. М. Атмосфера Земли и энергетика. М.: Знание, 1979. 64 с.
60. Зуев В. Е., Копытин Ю. Д., Кузиковский А. В. Нелинейные оптические эффекты в аэрозолях / Отв. ред. В. Е. Зуев. Новосибирск: Наука. Сибирск. отд-ние, 1980. 184 с.
61. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 504 с.
62. Фотохимические окислители. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. 7: Совместное издание Программы ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения. Женева: Всемирная организация здравоохранения, 1981. 120 с.
63. Зуев В. Е. Применение лазеров для оперативного контроля состояния атмосферы: Материалы семинара «Атмосфера – Океан – Космос» под руководством академика Г. И. Марчука. М., 1981. 22 с. (Препринт / ВИНТИ АН СССР, Отдел вычислительной математики: № 23).
64. Зуев В. Е., Фомин В. В. Аномальные спектроскопические эффекты в атмосферных каналах, используемых для спутникового зондирования: Материалы семинара «Атмосфера – Океан – Космос» под руководством академика Г. И. Марчука. М., 1981. 20 с. (Препринт / ВИНТИ АН СССР, Отдел вычислительной математики: № 25).
65. Зуев В. Е., Наац И. Э. Обратные задачи лазерного зондирования атмосферы / Отв. ред. М. В. Кабанов. Новосибирск: Наука. Сибирск. отд-ние, 1982. 242 с.
66. Чмовж В. Е., Новосёлов С. С. Атмосфера. Какой ей быть? Кишинёв: Картя Молдовеняскя, 1983. 138 с.
67. Кароль И. Л., Розанов В. В., Тимофеев Ю. М. Газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 192 с.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

68. *Исидоров В. А.* Органическая химия атмосферы / Под ред. Б. В. Иоффе. Л.: Химия, 1985. 264 с.
69. *Беленький М. С., Лукин В. П., Миронов В. Л., Покасов В. В.* Когерентность лазерного излучения в атмосфере / Отв. ред. В. Е. Зуев. Новосибирск: Наука. Сибирск. отд-ние, 1985. 176 с.
70. *Дьюли У.* Лазерная технология и анализ материалов. М.: Мир, 1986. 504 с.
71. *Зуев В. Е., Макушкин Ю. С., Пономарёв Ю. Н.* Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 255 с. (Современные проблемы атмосферной оптики. Т. 3).
72. *Бримблкомб П.* Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.
73. *Warneck P.* Chemistry of the Natural Atmosphere. New York: Academic Press, 1988. 757 p.
74. *Кароль И. Л.* Введение в динамику климата Земли / Науч. ред. А. С. Дубов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 216 с.
75. *Тарасов Л. В.* Знакомьтесь – лазеры! М.: Радио и связь, 1988. 192 с. (Научно-популярная библиотека школьника).
76. *Зуев В. Е., Землянов А. А., Копытин Ю. Д.* Нелинейная оптика атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 255 с. (Современные проблемы атмосферной оптики. Т. 6).
77. Фотохимические процессы земной атмосферы: Сборник научных трудов / Отв. ред. И. К. Ларин. М.: Наука, 1990. 252 с.
78. *Зуев В. Е., Белова В. В., Веретенников В. В.* Теория систем в оптике дисперсных сред. Томск: Изд-во «Спектр» Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 1997. 402 с.
79. *Seinfeld J. H., Pandis S. N.* Atmospheric Chemistry and Physics. New York: Wiley, 1998. 1326 p.
80. *Телегин Г. Г., Яценко А. С.* Оптические спектры атмосферных газов / Отв. ред. С. Г. Раутиан. Новосибирск: Сибирск. издательская фирма РАН, 2000. 241 с.
81. *Козинцев В. И., Белов М. Л., Городничев В. А., Федотов Ю. В.* Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. 352 с.
82. *Агшиев Р. Р.* Лидарный мониторинг атмосферы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 316 с.
83. *Разяпов А. З.* Оперативный контроль загрязнений атмосферного воздуха // Внелабораторный химический анализ / Г. С. Аكوпова, Г. Н. Аношин, В. Б. Барановская, Т. О. Баринская, М. Е. Вайсблум, А. А. Васильев, М. В. Герасимов, В. М. Грузнов, М. И. Евгеньев, И. И. Евгеньева, Е. Н. Евланов, Н. К. Зайцев, Ю. А. Золотов, А. А. Карякин, В. А. Кочнев, Б. Е. Лухминский, О. Г. Мальцева, И. Г. Митрофанов, А. Н. Морозов, Е. И. Моросанова, А. Л. Москвин, А. Н. Орлова, О. Ф. Прилуцкий, А. З. Разяпов, Д. С. Родионов, И. В. Рыбальченко, С. И. Светличный, А. И. Семёнов, Е. А. Симонов, А. В. Смирнов, А. В. Соколов, Л. А. Сухорукова, С. Н. Хромов-Борисов, О. Ф. Щеглов; Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 2010. С. 470–487 (Проблемы аналитической химии. Т. 13).

84. *Акопова Г. С.* Контроль утечек газа из газопроводов и других технических устройств // Внелaborаторный химический анализ / Г. С. Акопова, Г. Н. Аношин, В. Б. Барановская, Т. О. Баринская, М. Е. Вайсблом, А. А. Васильев, М. В. Герасимов, В. М. Грузнов, М. И. Евгеньев, И. И. Евгеньева, Е. Н. Евланов, Н. К. Зайцев, Ю. А. Золотов, А. А. Карякин, В. А. Кочнев, Б. Е. Лухминский, О. Г. Мальцева, И. Г. Митрофанов, А. Н. Морозов, Е. И. Моросанова, А. Л. Москвин, А. Н. Орлова, О. Ф. Прилуцкий, А. З. Разяпов, Д. С. Родионов, И. В. Рыбальченко, С. И. Светличный, А. И. Семёнов, Е. А. Симонов, А. В. Смирнов, А. В. Соколов, Л. А. Сухорукова, С. Н. Хромов-Борисов, О. Ф. Щеглов; Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 2010. С. 516–540 (Проблемы аналитической химии. Т. 13).
85. *Вайсблом М. Е.* Определение вредных веществ в газовых выбросах автотранспортных средств // Внелaborаторный химический анализ / Г. С. Акопова, Г. Н. Аношин, В. Б. Барановская, Т. О. Баринская, М. Е. Вайсблом, А. А. Васильев, М. В. Герасимов, В. М. Грузнов, М. И. Евгеньев, И. И. Евгеньева, Е. Н. Евланов, Н. К. Зайцев, Ю. А. Золотов, А. А. Карякин, В. А. Кочнев, Б. Е. Лухминский, О. Г. Мальцева, И. Г. Митрофанов, А. Н. Морозов, Е. И. Моросанова, А. Л. Москвин, А. Н. Орлова, О. Ф. Прилуцкий, А. З. Разяпов, Д. С. Родионов, И. В. Рыбальченко, С. И. Светличный, А. И. Семёнов, Е. А. Симонов, А. В. Смирнов, А. В. Соколов, Л. А. Сухорукова, С. Н. Хромов-Борисов, О. Ф. Щеглов; Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 2010. С. 557–560 (Проблемы аналитической химии. Т. 13).
86. *Покровская Е. Н.* Физическая химия. Химия атмосферы. М.: Московск. гос. строит. ун-т; Ай Пи Эр Медиа; ЭБС АСВ, 2015. 109 с. (ЭБС «IPRBOOKS»).
87. *Хартек П., Ривс Р.* Новые достижения в области изучения химических реакций в атмосфере // Успехи химии. 1963. Т. 32, вып. 7. С. 882–895.
88. *Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Розентейн В. Б.* Химия радикалов ОН и NO₂ в земной атмосфере // Успехи химии. 1990. Т. 59, вып. 10. С. 1601–1626.
89. *Гершензон Ю. М., Пурмаль А. П.* Гетерогенные процессы в земной атмосфере и их экологические последствия // Успехи химии. 1990. Т. 59, вып. 11. С. 1729–1756.
90. *Зеленин К. Н.* Органические вещества атмосферы // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 4 (29). С. 39–44.
91. *Бажин Н. М.* Метан в атмосфере // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 3 (52). С. 52–57.
92. *Сафонов М. С., Лисичкин Г. В.* Долгосрочные задачи химической технологии в свете концепции устойчивого развития // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). 2000. Т. 44, № 4. С. 72–81.
93. *Сафонов М. С., Лисичкин Г. В.* Можно ли уменьшить концентрацию углекислого газа в атмосфере // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 7 (68). С. 40–46.
94. *Тонков М. В.* Спектроскопия парникового эффекта // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 10 (71). С. 52–58.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

95. Бубен С. Н., Ларин И. К., Трофимова Е. Н., Спасский А. И., Мессинева Н. А., Туркин Л. Е. Исследование атмосферной химии йодных соединений // Химическая физика. 2002. Т. 21, № 4. С. 52–60.
96. Букин О. А., Алексеев А. В., Ильин А. А., Голик С. С., Царёв В. И., Бодин Н. С. Использование лазерной искровой спектроскопии с многоимпульсным возбуждением плазмы для мониторинга качества морской воды и состояния фитопланктона // Оптика атмосферы и океана. 2003. Т. 16, № 1. С. 26–32.
97. Ермаков А. Н., Ларин И. К., Угаров А. А., Пурмаль А. П. О катализе ионами железа окисления SO_2 в атмосфере // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44, № 4. С. 524–537.
98. Keppler F., Hamilton J. T. G., Braß M., Röckmann Th. Methane Emissions from Terrestrial Plants Under Aerobic Conditions // Nature. 2006. Vol. 439. 12 January. P. 187–191.
99. Гиляров А. М. Загадочное образование метана растениями // Природа. 2006. № 5 (1089). С. 84–85.
100. Ермаков А. Н., Ларин И. К., Угаров А. А., Пурмаль А. П. Размерные эффекты в катализе ионами железа окисления SO_2 в атмосфере // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47, № 6. С. 849–858.
101. Enami S., Vecitis C. D., Cheng J., Hoffmann M. R., Colussi A. J. Global Inorganic Source of Atmospheric Bromine // The Journal of Physical Chemistry A. 2007. Vol. 111, iss. 36. P. 8749–8752.
102. Резник Н. Л., Максименко О. О. Шельфовый метан в Арктике // Химия и жизнь – XXI век. 2007. № 12. С. 4.
103. Илларионова Э. С. Осторожно – фосфин! // Экология и жизнь. 2008. № 6 (79). С. 48–53.
104. Химическая физика. 2011. Т. 30, № 5. Статьи, написанные по материалам докладов, представленных на II Международной конференции «Атмосфера, ионосфера, безопасность» (AIS-2010). Калининград, 21–27 июня, 2010.
105. Химическая физика. 2011. Т. 30, № 11. Статьи, написанные по материалам докладов, представленных на II Международной конференции «Атмосфера, ионосфера, безопасность» (AIS-2010). Калининград, 21–27 июня, 2010.
106. Химическая физика. 2012. Т. 31, № 2. Статьи, написанные по материалам докладов, представленных на II Международной конференции «Атмосфера, ионосфера, безопасность» (AIS-2010). Калининград, 21–27 июня, 2010.
107. Lengyel J., Kouřek J., Poterya V., Pysanenko A., Svruková P., Fárnik M., Zaouris D. K., Fedor J. Uptake of Atmospheric Molecules by Ice Nanoparticles: Pickup Cross Sections // The Journal of Chemical Physics. 2012. Vol. 137, iss. 3. Article 034304. 7 p.
108. Галашев А. Е., Рахманова О. Р. Излучательная способность основных парниковых газов // Химическая физика. 2013. Т. 32, № 6. С. 88–96.
109. Ермаков А. Н., Ларин И. К. Об особенностях “ночной” химии диоксида серы в каплях тропосферных облаков // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, № 3. С. 275–281.
110. Химическая физика. 2013. Т. 32, № 9. Статьи, написанные по материалам докладов, представленных на III Международной конференции «Атмосфера,

- ионосфера, безопасность” (AIS-2012). Зеленоградск Калининградской области, 24–30 июня, 2012.
111. Химическая физика. 2013. Т. 32, № 11. Статьи, написанные по материалам докладов, представленных на III Международной конференции «Атмосфера, ионосфера, безопасность» (AIS-2012). Зеленоградск Калининградской области, 24–30 июня, 2012.
112. Белоушко К. Е. Моделирование взаимодействия верхней и нижней атмосферы // Химическая физика. 2013. Т. 32, № 12. С. 59–64.
113. Ларин И. К., Кусков М. Л. О дневных и ночных временах жизни малых атмосферных составляющих в тропосфере // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 4. С. 85–92.
114. Перминов А. П., Дроздов М. С., Светличный С. И. Каталитическое действие продуктов фотодиссоциации некоторых атмосферных примесей на конденсацию водяных паров // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 5. С. 104–108.
115. Голубков Г. В., Манжелей М. И., Лушиников А. А. Радиохимическая физика верхней атмосферы Земли // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 7. С. 101–108.
116. Ключарёв А. Н., Печатников П. А. Плазменный источник ионов на основе барьерного разряда для систем мониторинга загрязнений земной атмосферы // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 12. С. 3–7.
117. Химическая физика. 2015. Т. 34, № 10. Статьи, написанные по материалам докладов, представленных на VI Международной конференции «Атмосфера, Ионосфера, Безопасность» (AIS-2014). Зеленоградск Калининградской области, 22–28 июня, 2014.
118. Заика Ю. В., Кобцев Г. И., Давыдов К. С., Казаева А. Н., Урваев Д. Г. Особенности электронного спектра иона гидроксония и малых кластеров ${}^1(\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O})$, $n = 1-3, 5, 6$ // Химическая физика. 2015. Т. 34, № 3. С. 18–27.
119. Милов А. А., Миняев Р. М., Гурашвили В. А., Минкин В. И. Структура и устойчивость димеров азота, аргона и монооксида углерода: квантово-химическое исследование // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 10. С. 1341–1353.
120. Манелис Г. Б., Шкадинский К. Г., Самойленко Н. Г., Шкадинская Г. В. Способ доставки на поверхность метана, содержащегося в природных залежах твёрдых гидратов // Доклады Академии наук (Россия). 2015. Т. 465, № 4. С. 456–459.
121. Елисеев А. В., Малахова В. В., Аржанов М. М., Голубева Е. Н., Денисов С. Н., Мохов И. И. Изменение границ многолетнемёрзлого слоя и зоны стабильности гидратов метана на Арктическом шельфе Евразии в 1950–2100 гг. // Доклады Академии наук (Россия). 2015. Т. 465, № 5. С. 598–603.
122. Васильев А. А., Стрелецкая И. Д., Мельников В. П., Облогов Г. Е. Метан в подземных льдах и мёрзлых четвертичных отложениях Западного Ямала // Доклады Академии наук (Россия). 2015. Т. 465, № 5. С. 604–607.
123. Химическая физика. 2016. Т. 35, № 1. Статьи, написанные по материалам докладов, представленных на VI Международной конференции «Атмосфера,

- Ионосфера, Безопасность» (AIS-2014). Зеленоградск Калининградской области, 22–28 июня, 2014.
124. Зеленов В. В., Апарина Е. В., Каишанов С. А., Шардакова Э. В. Кинетика захвата NO_2 на покрытии из метановой сажи // Химическая физика. 2016. Т. 35, № 2. С. 86–93.
 125. Бычков В. Л., Максимов Д. С., Савенкова Н. П., Шобухов А. В. Подъём отрицательных ионов от внешнего источника в нижней атмосфере под действием электрического поля Земли. Одномерная модель // Химическая физика. 2016. Т. 35, № 3. С. 96–98.
 126. Зеленов В. В., Апарина Е. В., Каишанов С. А., Шардакова Э. В. Кинетика захвата N_2O_5 на покрытии из метановой сажи // Химическая физика. 2016. Т. 35, № 4. С. 78–91.
 127. Бычков В. Л., Максимов Д. С., Савенкова Н. П., Шобухов А. В. Подъём ионов, созданных источником в сухом воздухе под действием электрического поля // Химическая физика. 2016. Т. 35, № 4. С. 92–96.
 128. Wu YD., Zhou T., Yao ZW., Cao JC Theoretical and Experimental Investigation of Terahertz Absorption Spectra for Water Clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 4, 5, 6$) in the Atmosphere // Журнал прикладной спектроскопии. 2016. Т. 83, № 3. С. 367–371.
 129. Федотов В. Г., Федотова Е. Я. Химико-кинетическая модель цепной реакции окисления атмосферного азота, инициированной электрическим разрядом // Химическая физика. 2016. Т. 35, № 10. С. 3–8.
 130. Марков А. В. Растения выделяют метан. Биохимики и климатологи в ужасе // Элементы большой науки. 2006. 16 января. [Электронный ресурс]. URL: <http://elementy.ru/news/430055>; <http://www.elementy.ru/news/430055>.
 131. Марков А. В. Таяние вечной мерзлоты ведёт к выбросу в атмосферу миллионов тонн метана // Элементы большой науки. 2006. 11 сентября. [Электронный ресурс]. URL: <http://elementy.ru/news/430318>; <http://www.elementy.ru/news/430318>.
 132. Гиляров А. М. Колебания метана в атмосфере: человек или природа – кто кого // Элементы большой науки. 2006. 6 октября. [Электронный ресурс]. URL: <http://elementy.ru/news/430350>; <http://www.elementy.ru/news/430350>.
 133. Кастинг Джеймс. Когда погоду делал метан // Инфопроекты «World-Tours». «Науки о Земле»: библиотека статей. [Электронный ресурс]. URL: http://www.world-tours.ru/info/earth_sciences/life_genesis_2.html#.XkJ_xNSLTGj.

Устойчивое развитие. Парниковый эффект.

Глобальное потепление и глобальное похолодание.

Гипотеза о метангидратном ружье

134. Ващекин Н. П., Виноградова Е. Г., Гирусов Э. В., Лосев К. С., Мамедов Н. М., Мاستушкин М. Ю., Олейник Е. М., Пасхин Е. Н., Петрищева Г. Ф., Романович А. Л., Урсул А. Д., Урсул Т. А. Введение в теорию устойчивого развития: Курс лекций / Составитель и отв. ред. Н. М. Мамедов. М.: Ступени, 2002. 240 с. (Образование для устойчивого развития).
135. Грушевицкая Т. Г., Садохин А. П. Концепции современного естествознания. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2003. 670 с.

136. Урсул А. Д., Демидов Ф. Д. Устойчивое социоприродное развитие. М.: Изд-во РАГС, 2006. 330 с.
137. Панкратов А. Н. За правое дело, справедливость и счастье: К защитникам Новороссии. М.: Изд-во «Перо», 2018. 200 с. Электронный вариант: URL: <https://cloud.mail.ru/public/DeEn/ABPsSTJyd>.
138. Государственные доклады // Документы Минприроды России. [Электронный ресурс]. URL: http://mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennyye_doklady/; http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennyye_doklady/.
139. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2018. 888 с. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: http://mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2017_/; http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2017_/.
140. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. 844 с. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: http://mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2018_/; http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2018_/.
141. Государственные программы по охране окружающей среды и использованию природных ресурсов // Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2018. 888 с. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: <https://gosdoklad-ecology.ru/2017/gosudarstvennoe-upravlenie/gosudarstvennyye-programmy/>.
142. Государственные программы по охране окружающей среды и использованию природных ресурсов // Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. 844 с. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: <https://gosdoklad-ecology.ru/2018/gosudarstvennoe-upravlenie/gosudarstvennyye-programmy/>.
143. Борщевская Юлия. Парижское соглашение: история не только о климате // LB.ua, Избранное для всех. [Электронный ресурс]. URL: http://economics.lb.ua/state/2015/12/22/324079_parizhskoe_soglasenie_istoriya.html.
144. Арутюнов В. С. Парниковый эффект: проблема выбора стратегии // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). 2001. Т. 45, № 1. С. 55–63.

145. Арутюнов В. С. Глобальное потепление: миф или реальность, катастрофа или благо? // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). 2005. Т. 49, № 4. С. 102–109.
146. Арутюнов В. С. Глобальное потепление: катастрофа или благо? // Химия и жизнь – XXI век. 2007. № 3. С. 16–21.
147. Мелешко В. П. Потепление климата: причины и последствия // Химия и жизнь – XXI век. 2007. № 4. С. 7–11.
148. Овчинский Владимир. Доклад НАСА о климате: От катастрофы нас отделяют всего 4–6 градусов потепления // Комсомольская правда. Ежедневник. 2019. 30 января – 6 февраля. № 5-т (26936-т). С. 4–5 (Записки конспиролога). Электронный вариант: Черных Евгений. От «точки невозврата», грозящей экологической катастрофой, планету отделяет всего 3–4 градуса глобального потепления // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 19 января. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/26931.7/3981260/> (В мире).
149. Смирнова Юлия. Глобальное потепление погубит человечество уже через 30 лет? // Комсомольская правда. 2019. 7–8 июня. № 61 (26987). С. 1.
150. Смирнова Юлия. Климат уничтожит человеческую цивилизацию уже через 30 лет? // Комсомольская правда. Ежедневник. 2019. 3–10 июля. № 27-т (26997-т). С. 29 (Клуб любознательных). Электронный вариант: Смирнова Юлия. Глобальное потепление может уничтожить человечество уже через 30 лет // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 10 июля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/26987.7/4047361/> (Наука).
151. Смирнова Юлия. Пчёлы, кофе и острова: чего нас лишает глобальное потепление // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 25 марта. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/26957.5/4011384/> (Наука).
152. Емельянов Игорь. Климатолог Алексей Кокорин: Мировой океан продолжает нагреваться на градус-два, значит, глобальное потепление идёт! // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 6 июля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/26986/4046459/> (Наука).
153. Кокорин А. О. Хуже всего, что погода пошла вразнос // Комсомольская правда. Ежедневник. 2019. 3–10 июля. № 27-т (26997-т). С. 29 (Комментарий эксперта).
154. Вильфанд Р. М. Странности климата: На Колыме теплее, чем в Анапе // Комсомольская правда. Ежедневник. 2019. 17–24 июля. № 29-т (27003-т). С. 24 (Среда обитания). Электронный вариант: Смирнова Юлия. Приезжайте к нам на Колыму – уже не шутка, а реальность аномального климата // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2019. 13 июля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27002.7/4063784/> (Общество).
155. Смирнова Юлия. Лесные пожары этого лета ускорят глобальное потепление // Комсомольская правда. 2019. 28–29 августа. № 95 (27021). С. 11 (Климат). Электронный вариант: Смирнова Юлия. Лесные пожары и наводнения этого лета ускорят глобальное потепление // Комсомольская правда в Саратове. 2019. 28 августа. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/27021/4084185/> (Наука).
156. В атмосфере тепла и недоверия // Комсомольская правда. 2019. 29 октября. № 121 (27047). С. 6–7 (Я люблю науку).

157. *Колесова Софья*. Между нами тает, льёт // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 6 (Глобальная экономика). Электронный вариант: *Колесова Софья*. Между нами тает, льёт // Союзное вече. 2020. 4 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://souzveche.ru/articles/economy/50621/>; <https://www.souzveche.ru/articles/economy/50621/> (Экономика: интеграция).
158. Комбайн уйдёт на север // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 7 (Конкретно).
159. Виноградная лоза, ты ни в чём не виновата // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 7 (В расход). Электронный вариант: Виноградная лоза, ты ни в чём не виновата // Союзное вече. 2020. 4 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://souzveche.ru/articles/economy/50621/>; <https://www.souzveche.ru/articles/economy/50621/>.
160. В Москве, как в Сочи? // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 7 (Прогноз). Электронный вариант: В Москве, как в Сочи? // Союзное вече. 2020. 4 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://souzveche.ru/articles/economy/50621/>; <https://www.souzveche.ru/articles/economy/50621/> (Прогноз).
161. *Синенков Александр*. Такое случалось и раньше // Союзное вече. 2020. 7–13 февраля. № 5 (886). С. 6 (Мнение). Электронный вариант: *Синенков Александр*. Такое случалось и раньше // Союзное вече. 2020. 4 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://souzveche.ru/articles/economy/50621/>; <https://www.souzveche.ru/articles/economy/50621/> (Экономика: интеграция).
162. *Милкус Александр*. Президент Российской академии наук Александр Сергеев: О причинах глобального потепления и будущих нобелевских лауреатах // Комсомольская правда. 2020. 12–13 февраля. № 15 (27090). С. 10–11 (Беседка «КП»). Электронный вариант: *Милкус Александр*. Президент РАН Александр Сергеев: о причинах глобального потепления, изменениях в Конституции и будущих нобелевских лауреатах // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2020. 11 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27089.5/4161595/> (Наука).
163. *Лаговский Владимир*. К 2100 году Земля станет планетой дураков // Комсомольская правда. Еженедельник. 2020. 22–29 января. № 4-т (27081-т). С. 22 (Клуб любознательных). Электронный вариант: *Лаговский Владимир*. Прогноз учёных: к 2100 году Земля станет планетой дураков // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2019. 24 декабря. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27071/4142134/> (Наука).
164. *Латынина Юлия*. Журналист, экономический обозреватель Юлия Латынина: «Нет глобального потепления – есть глобальная бюрократия» // Комсомольская правда в Саратове. 2010. 18 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/24444.3/608895/> (Экономика).
165. *Вассерман А. М.* Из Солнца в бензобак // Дом книг. Компьютерра PDA N105 (02.04.2011–08.04.2011). 2011. 4 апреля. [Электронный ресурс]. URL: https://dom-knig.com/read_394082-1 (Прочая компьютерная литература. Компьютерра).
166. *Вассерман А. М.* Солнце и ветер нам не помогут, когда закончится нефть // AfterShock, Информационный центр. 2016. 23 мая. [Электронный ресурс]. URL: <https://aftershock.news/?q=node/403242&full>.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

167. *Городницкий А. М.* Конец мифа о глобальном потеплении // REGNUM, Информационное агентство. 2019. 28 сентября. [Электронный ресурс]. URL: <https://regnum.ru/news/polit/2732877.html> (Новости. Политика).
168. *Городницкий А. М.* Глобальный обман глобального потепления // Комсомольская правда. Еженедельник. 2020. 5–12 февраля. № 6-т (27087-т). С. 24–25 (Беседка «КП»). Электронный вариант: *Сазонов Евгений*. Глобальный обман глобального потепления // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2020. 7 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27088.3/4159464/> (Наука).
169. Итальянские учёные опровергают теорию, в продвижение которой вложены миллиарды долларов // Русское Агентство Новостей. Новости мира. 2019. 2 августа. [Электронный ресурс]. URL: <http://новости-мира.ru-an.info/новости/ученые-опровергают-теорию-глобального-потепления-в-продвижение-которой-вложены-миллиарды-долларов/>.
170. *Лаговский Владимир*. 500 учёных заверили ООН: глобального потепления нет, просто на Земле чуть-чуть повышается температура // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2019. 26 октября. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27047.7/4112558/> (Наука).
171. *Милкус Александр, Смирнова Юлия*. Аномально тёплую зиму нам «надышал» Гольфстрим // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2020. 14 февраля. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/daily/27091.4/4163531/> (Наука).
172. Главные поставщики углекислого газа // Комсомольская правда. 2019. 27–28 сентября. № 108 (27034). С. 4 (Источник: открытые данные).
173. *Смирнова Юлия*. По карбоновому следу: Слетал в отпуск – испортил климат? // Комсомольская правда. 2019. 15 октября. № 115 (27041). С. 12 (Клуб любознательных: большая тема). Электронный вариант: *Смирнова Юлия*. «Летать стыдно»: За что «греты тунберг» ополчились на самолёты 2019. 7 октября. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.saratov.kp.ru/daily/27038.5/4103030/> (Общество).
174. Какой транспорт вреднее // Комсомольская правда. 2019. 15 октября. № 115 (27041). С. 12 (По данным Европейского агентства по окружающей среде).
175. Распоряжение Президента Российской Федерации от 17.12.2009 г. О Климатической доктрине Российской Федерации // Администрация Президента России. [Электронный ресурс]. URL: <http://kremlin.ru/acts/bank/30311>; <http://www.kremlin.ru/acts/bank/30311> (Документы).
176. *Космач Д. А., Сергиенко В. И., Дударев О. В., Куриленко А. В., Густафссон О., Семилетов И. П., Шахова Н. Е.* Метан в поверхностных водах окраинных морей Северной Евразии // Доклады Академии наук (Россия). 2015. Т. 465, № 4. С. 441–445.
177. *Мищукова Г. Г., Шакиров Р. Б., Обжиров А. И.* Поток метана на границе вода – атмосфера в Охотском море // Доклады Академии наук (Россия). 2017. Т. 475, № 6. С. 697–701.

178. *Львов Виктор*. Учёные предсказывают метановую катастрофу // Комсомольская правда. 2019. 13–14 декабря. № 141 (27067). С. 8 (Я люблю науку). Электронный вариант: *Акимова Елена*. Учёные предупредили о климатической катастрофе из-за выбросов метана в Арктике // Комсомольская правда. Федеральный выпуск. 2019. 5 декабря. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kp.ru/online/news/3695255/> (Наука).
179. Гипотеза о метангидратном ружье // Википедия, Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Гипотеза_о_метангидратном_ружьё.

Химия термосферы (ионосферы)

180. *Данилов А. Д.* Химия ионосферы / Отв. ред. Б. А. Багряцкий. Л.: Гидрометеорологич. изд-во, 1967. 296 с.
181. *Данилов А. Д., Власов М. Н.* Фотохимия ионизованных и возбуждённых частиц в нижней ионосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 192 с.
182. *Брюнелли Б. Е., Намгаладзе А. А.* Физика ионосферы / Отв. ред. Г. С. Иванов-Холодный, М. И. Пудовкин. М.: Наука, 1988. 528 с.

Озон в атмосфере, озоновый слой и его защита. Некоторые аспекты химии озона

183. *Прокофьева И. А.* Атмосферный озон. М.;Л.: Изд-во АН СССР. Ленинградск. отд-ние, 1951. 232 с.
184. Озон в земной атмосфере: Сборник статей / Г. У. Дютш, И. Л. Кофский, Ю. Лондон, К. Прабхакара, С. В. Венкатешваран, Ю. Мур, А. Ю. Крюгер, Р. Д. Рауклиффе, Д. Е. Мелой, Р. М. Фридман, Е. Х. Роджерс, К. Р. Раманатан, Ю. В. Дейв, В. Х. Регенер, Р. Н. Кулькарни, Д. Странц, К. Аллингтон, Б. У. Бовилл, Ф. К. Хейр, У. Л. Годсон. Л.: Гидрометеиздат, 1966. 200 с.
185. *Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями / Отв. ред. Н. М. Эмануэль. М.: Наука, 1974. 322 с.
186. *Кароль И. Л.* Высотные самолёты и стратосфера. Л.: Гидрометеиздат, 1974. 49 с.
187. *Александров Э. Л., Седунов Ю. С.* Человек и стратосферный озон. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 104 с.
188. *Кароль И. Л., Озолин Ю. Э.* Фотохимические реакции с участием озона в стратосфере и их параметры. Обнинск: Всесоюз. научно-исслед. ин-т гидрометеорологич. информации – Мировой центр данных (ВНИИГМИ-МЦД), 1979. 40 с. (Гидрометеорология. Серия: Загрязнение и охрана окружающей среды. Обзорная информация. Вып. 2).
189. *Филиппов Ю. В., Вобликова В. А.* Озонный щит Земли. М.: Знание, 1980. 64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия: Химия. 1980. № 8).
190. *Хргиан А. Х., Кузнецов Г. И.* Проблема наблюдений и исследований атмосферного озона. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1981. 216 с.
191. *Ровинский Ф. Я., Егоров В. И.* Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 184 с.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

192. Данилов А. Д., Кароль И. Л. Атмосферный озон – сенсации и реальность. Л.: Госметеиздат, 1991. 120 с.
193. Александров Э. Л., Израэль Ю. А., Кароль И. Л., Хргиан А. Х. Озонный щит Земли и его измерения. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 288 с.
194. Кароль И. Л. Озонный щит Земли и человек. СПб.: С.-Петербургск. организация общества «Знание» России, 1992. 32 с.
195. Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона / Под ред. В. В. Лунина. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1998. 480 с.
196. Семёнов А. И. Определение концентрации озона в верхних слоях атмосферы // Внелaborаторный химический анализ / Г. С. Аكوпова, Г. Н. Аношин, В. Б. Барановская, Т. О. Баринская, М. Е. Вайсблом, А. А. Васильев, М. В. Герасимов, В. М. Грузнов, М. И. Евгеньев, И. И. Евгеньева, Е. Н. Евланов, Н. К. Зайцев, Ю. А. Золотов, А. А. Карякин, В. А. Кочнев, Б. Е. Лухминский, О. Г. Мальцева, И. Г. Митрофанов, А. Н. Морозов, Е. И. Моросанова, А. Л. Москвин, А. Н. Орлова, О. Ф. Прилуцкий, А. З. Разяпов, Д. С. Родионов, И. В. Рыбальченко, С. И. Светличный, А. И. Семёнов, Е. А. Симонов, А. В. Смирнов, А. В. Соколов, Л. А. Сухорукова, С. Н. Хромов-Борисов, О. Ф. Щеглов; Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 2010. С. 488–501 (Проблемы аналитической химии. Т. 13).
197. Ананьев В. А., Ананьева В. Л. Химические основы современных окислительных технологий на основе озона очистки сточных вод. Кемерово: Изд-во Кемеровск. гос. ун-та, 2012. 148 с.
198. Токарева С. А., Вольнов И. И. Стабилизация концентрированного озона // Успехи химии. 1967. Т. 36, вып. 4. С. 686–692.
199. Меняйло А. Т., Поспелов М. В. Реакции озона с олефинами // Успехи химии. 1967. Т. 36, вып. 4. С. 662–685.
200. Аскаръян Г. А., Батанов Г. М., Бархударов А. Э., Грицинин С. И., Корчагина Е. Г., Косый И. А., Силаков В. П., Тарасова Н. М. Прилипание электронов взрывает молекулы фреона. Новые возможности очистки атмосферы от фреонов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1992. Т. 55, вып. 9. С. 500–504.
201. Аскаръян Г. А., Батанов Г. М., Бархударов А. Э., Грицинин С. И., Корчагина Е. Г., Косый И. А., Силаков В. П., Тарасова Н. М. Свободно-локализованный микроволновый разряд как способ очистки атмосферы от разрушающих озоновый слой примесей // Физика плазмы. 1992. Т. 18, вып. 9. С. 1198–1210.
202. Воронов Г. С. Заштопать озоновую дыру // Химия и жизнь. 1993. № 8. С. 52–55.
203. Разумовский С. Д. Сравнение скоростей реакций озон – алкены и озон – алканы в газовой фазе и растворе // Известия Академии наук. Серия химическая. 1995. № 12. С. 2391–2393.
204. Булгаков Р. Г., Шаритов Г. Л., Бикбаева Г. Г., Шарпова Л. И., Кулешов С. П., Гаврилова А. А., Сафонова Л. А. Окисление ферроцена озоном и хемилюминесценция // Известия Академии наук. Серия химическая. 1995. № 12. С. 2529–2530.

205. Судзуки Х., Ноояма Н., Томару Дж., Мори Т. Твёрдофазное нитрование солей ароматических карбоновых кислот диоксидом азота в присутствии озона. Управление скоростью реакции и соотношением изомеров с помощью ионов металлов // Журнал органической химии. 1996. Т. 32, вып. 2. С. 265–268.
206. Разумовский С. Д. Кинетика реакций озона с ионом гидроксила в водном растворе. Эффекты среды // Журнал физической химии. 1996. Т. 70, № 7. С. 1325–1327.
207. Бенько Е. М., Бокова М. Н., Митрофанова А. Н., Пряхин А. Н., Лунин В. В. Кинетика окисления ионов железа(II) озоном в водных растворах // Журнал физической химии. 1998. Т. 72, № 8. С. 1531–1533.
208. Ноояма Н., Мори Т., Судзуки Х. Киодай-нитрование. Альтернативный электрофильный путь к ароматическим нитросоединениям исходя из триоксида азота // Журнал органической химии. 1998. Т. 34, вып. 11. С. 1591–1601.
209. Ракитина Т. Л., Эннан А. А., Раскола Л. А., Бандурко А. Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными катализаторами // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1999. Т. 42, вып. 4. С. 3–18.
210. Ларин И. К., Невожай Д. В., Спасский А. И., Трофимова Е. М., Туркин Л. Е. Измерение констант скорости реакции монооксида иода с озоном // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, № 4. С. 487–495.
211. Исидоров В. А. «Озоновый кризис» и возможные экологические последствия его разрешения // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). 2001. Т. 45, № 1. С. 43–54.
212. Попович М. П., Лунин В. В. Кинетика образования озона в барьерном электрическом разряде // Журнал физической химии. 2001. Т. 75, № 9. С. 1579–1583.
213. Ларин И. К. Мифы об озоновом слое и климате и современная наука // Химическая физика. 2002. Т. 21, № 4. С. 45–51.
214. Шевкунов С. В. Структура и термическая устойчивость гидратной оболочки ионов хлора в условиях полярной стратосферы. Моделирование методом Монте-Карло // Журнал физической химии. 2002. Т. 76, № 4. С. 583–593.
215. Ларин И. К., Угаров А. А. О росте общего содержания атмосферного озона в 2000–2100 гг. // Химическая физика. 2002. Т. 21, № 5. С. 58–62.
216. Леванов А. В., Кусков И. В., Зосимов А. В., Антипенко Э. Е., Лунин В. В. Кислотный катализ в реакции озона с хлорид-ионом // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44, № 6. С. 810–816.
217. Крисюк Б. Э., Майоров А. В., Попов А. А. Квантовохимическое исследование механизма реакции озона с этиленом // Химическая физика. 2003. Т. 22, № 9. С. 3–9.
218. Никитин И. В. Кислородсодержащие кислоты галогенов HOXal // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 6. С. 662–672.
219. Крисюк Б. Э., Попов А. А. Реакционная способность напряжённой двойной связи. Неэмпирический расчёт реакции озона с *транс*-бутеном // Химическая физика. 2005. Т. 24, № 8. С. 42–48.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

220. Джабиев Т. С., Денисов Н. Н., Моисеев Д. Н., Шилов А. Е. Образование озона при восстановлении перманганата калия в серноокислых растворах // Журнал физической химии. 2005. Т. 79, № 11. С. 1976–1981.
221. Шафигов Н. Я., Зимин Ю. С., Герчиков А. Я., Комиссаров В. Д. Кинетика реакции озона с олефинами в водных растворах // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 6. С. 873–876.
222. Леванов А. В., Кусков И. В., Антипенко Э. Е., Лунин В. В. Окисление хлорид-ионов совместным действием озона и перманганат-ионов // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, № 4. С. 653–657.
223. Крисюк Б. Э. Альтернативный механизм первичной стадии реакции озона с этиленом // Химическая физика. 2006. Т. 25, № 6. С. 13–16.
224. Леванов А. В., Кусков И. В., Койайдарова К. Б., Антипенко Э. Е., Лунин В. В. Взаимодействие озона с хлорид-ионами в растворах серной кислоты концентрации до 6 М // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47, № 5. С. 705–708.
225. Ларин И. К., Спасский А. И., Трофимова Е. Н., Туркин Л. Е. Механизм и кинетика реакции иодистого водорода с озоном // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 1. С. 5–11.
226. Ларин И. К. О роли естественных факторов в изменении содержания атмосферного озона в 1979–1990 гг. // Химическая физика. 2007. Т. 26, № 3. С. 51–54.
227. Крисюк Б. Э., Майоров А. В., Попов А. А. Реакция озона с этиленом: согласованное или несогласованное присоединение // Химическая физика. 2007. Т. 26, № 6. С. 16–22.
228. Майоров А. В., Крисюк Б. Э., Попов А. А. Взаимодействие озона с тетрафторэтиленом // Химическая физика. 2007. Т. 26, № 7. С. 22–26.
229. Gordon D. M. Reaction $\text{Cl} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{ClONO}$ and ClNO_2 // The Journal of Physical Chemistry A. 2007. Vol. 111, iss. 29. P. 6772–6780.
230. Высоких Т. А., Мухамедзянова Д. Ф., Ягодковская Т. В., Савилов С. В., Лунин В. В. Взаимодействие CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 с озоном на поверхности льда в стратосферных условиях // Журнал физической химии. 2007. Т. 81, № 11. С. 2046–2050.
231. Майоров А. В., Крисюк Б. Э., Попов А. А. Механизм присоединения озона к ацетилену // Химическая физика. 2008. Т. 27, № 2. С. 62–65.
232. Мидлер А. Озон. Не так он прост, как вы думаете // Эхо планеты. 2008. 22–28 февраля. № 8 (1031). С. 44–46.
233. Миляев В. А., Котельников С. Н. Ядовитый озон: Новая экологическая угроза для России // Экология и жизнь. 2008. № 2 (75). С. 52–56.
234. Денисов Е. Т. Механизмы реакций радикалов с озоном // Химическая физика. 2008. Т. 27, № 2. С. 52–61.
235. Денисова Т. Г. Полярный эффект и геометрия переходного состояния в реакциях озона с С-Н-связями полярных молекул // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, № 3. С. 350–362.
236. Высоких Т. А., Ягодковская Т. В., Савилов С. В., Лунин В. В. Экспериментальное моделирование процессов образования клатратных гидратов озона

- в верхних слоях атмосферы // Журнал физической химии. 2008. Т. 82, № 4. С. 792–795.
237. *Игнатъев А. Н., Пряхин А. Н., Лунин В. В.* Математическое моделирование влияния кислорода, пероксида водорода, фосфат- и карбонат-ионов на кинетику разложения озона в водном растворе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2009. № 6. С. 1069–1077.
238. *Ершов Б. Г., Морозов П. А.* Кинетика разложения озона в воде, влияние pH и температуры // Журнал физической химии. 2009. Т. 83, № 8. С. 1457–1462.
239. *Крисюк Б. Э., Майоров А. В., Мамин Э. А., Попов А. А.* Влияние атомов хлора в хлорзамещённом этилене на скорость и механизм его реакции с озоном // Химическая физика. 2010. Т. 29, № 9. С. 20–28.
240. *Разумовский С. Д., Константинова М. Л., Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Зайцев В. Я.* Механизм и кинетика реакции озона с хлоридом натрия в водных растворах // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 4. С. 517–521.
241. *Крисюк Б. Э., Майоров А. В., Мамин Э. А., Попов А. А.* Влияние атомов хлора в хлорзамещённом этилене на скорость и механизм его реакции с озоном // Химическая физика. 2010. Т. 29, № 9. С. 20–28.
242. *Галашев А. Е., Рахманова О. Р., Новрузова О. А.* Спектральные характеристики кластеров воды при взаимодействии с молекулами озона и ионами брома // Химическая физика. 2011. Т. 30, № 6. С. 7–17.
243. *Крисюк Б. Э., Майоров А. В., Мамин Э. А., Попов А. А.* Влияние деформации двойной связи в хлорэтилене на скорость и механизм реакции с озоном // Химическая физика. 2011. Т. 30, № 6. С. 23–31.
244. *Крисюк Б. Э., Майоров А. В.* Конкуренция согласованного и несогласованного присоединения озона к двойной связи // Химическая физика. 2011. Т. 30, № 9. С. 35–41.
245. *Мамлеева Н. А., Харланов А. Н., Фионов А. В., Лунин В. В.* Озонирование лиственной древесины в присутствии пероксида водорода // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 10. С. 1857–1864.
246. *Крисюк Б. Э., Майоров А. В.* Квантово-химическое исследование первичной стадии присоединения озона к двойной связи этилена // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 6. С. 819–825.
247. *Золотов Ю. А.* Озоновая дыра // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 1. С. 3.
248. *Ларин И. К., Спасский А. И., Трофимова Е. М.* Измерение констант скорости реакций атома хлора с C_3F_7I и CF_3I методом резонансной флуоресценции атомов хлора // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 1. С. 15–20.
249. *Потапенко Э. В.* Каталитическое озонирование алкилнафталинов в уксусной кислоте // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 1. С. 38–43.
250. *Худошин А. Г., Митрофанова А. Н., Лунин В. В.* Превращения и реакционная способность лигнина при озонировании в водной среде // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 3. С. 429–434.
251. *Леванов А. В., Антипенко Э. Е., Лунин В. В.* Первичная стадия реакции озона с хлорид-ионом в водном растворе. Окисление хлорид-иона озоном по механизму переноса атома кислорода // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 3. С. 593–597.

252. Леванов А. В., Антипенко Э. Е., Лунин В. В. Первичная стадия реакции озона с хлорид-ионом в водном растворе. Может ли окисление хлорид-иона озоном происходить по механизму переноса электрона? // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 4. С. 663–668.
253. Еришов Б. Г., Морозов П. А., Гордеев А. В. Влияние ионов серебра и меди на разложение озона в воде // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 12. С. 1930–1934.
254. Крисюк Б. Э., Майоров А. В., Овчинников В. А., Попов А. А. Реакция озона с бутеном: многоконфигурационный расчёт // Химическая физика. 2013. Т. 32, № 1. С. 3–8.
255. Мамлеева Н. А., Харланов А. Н., Лунин В. В. Делигнификация лиственной древесины под воздействием пероксида водорода и озона // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 1. С. 32–39.
256. Строкова Н. Е., Ягодковская Т. В., Савилов С. В., Луховицкая Е. Е., Васильев Е. С., Морозов И. И., Лунин В. В. Моделирование взаимодействия озона с хлороформом и бромформом в условиях, приближённых к стратосферным // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 2. С. 188–195.
257. Булгаков Р. Г., Сабиров Д. Ш., Джемилёв У. М. Окисление фуллеренов озоном // Известия академии наук. Серия химическая. 2013. № 2. С. 308–328.
258. Крисюк Б. Э., Майоров А. В., Мамин Э. А., Попов А. А. Квантово-химическое исследование реакции присоединения озона к ацетилену // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, № 3. С. 303–309.
259. Бенько Е. М., Манисова О. Р., Муравьёва Г. П., Лунин В. В. Структурные изменения древесины при озонировании // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 7. С. 1118–1123.
260. Мамлеева Н. А., Абросимова Г. Е., Харланов А. Н., Лунин В. В. Превращения древесины при озонировании в присутствии пероксида водорода // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 7. С. 1124–1130.
261. Бенько Е. М., Манисова О. Р., Лунин В. В. Влияние озонирования на реакционную способность лигноцеллюлозных субстратов в процессах ферментативного гидролиза в сахара // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 7. С. 1131–1137.
262. Митрофанова А. Н., Худошин А. Г., Лунин В. В. Механизм каталитического озонирования лигнина в присутствии ионов $Mn(II)$ // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 7. С. 1149–1153.
263. Ларин И. К., Кусков М. Л. Механизмы разрушения стратосферного озона. 1. О цепных процессах в стратосфере // Химическая физика. 2013. Т. 32, № 8. С. 76–80.
264. Ларин И. К., Кусков М. Л. Механизмы разрушения стратосферного озона. 2. О длине цепи и скорости разрушения озона в основных стратосферных циклах // Химическая физика. 2013. Т. 32, № 10. С. 72–80.
265. Sun Yanhui, Cao Haijie, Han Dandan, Li Jing, He Maoxia. Atmospheric Ozonolysis Study of Methyl Acrylate and Methyl 3-Methyl Acrylate // Structural Chemistry. 2013. Vol. 24, iss. 5. P. 1451–1460.
266. Куликов Ю. Ю., Фролов В. Л. Влияние искусственно возмущённой ионосферы на мезосферный озон // Химическая физика. 2013. Т. 32, № 11. С. 26–30.

267. Li Jing, Sun Yanhui, Cao Haijie, Han Dandan, He Maoxia. Mechanisms and Kinetics of the Ozonolysis Reaction of *cis*-3-Hexenyl Acetate and *trans*-2-Hexenyl Acetate in Atmosphere: A Theoretical Study // Structural Chemistry. 2014. Vol. 25, iss. 1. P. 71–83.
268. Зеленов В. В., Апарина Е. В., Кашистанов С. А. Захват ClNO_3 на плёночных покрытиях из натуральной морской соли // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 6. С. 83–93.
269. Строкова Н. Е., Савилов С. В., Морозов И. И., Ягодковская Т. В., Лунин В. В. Лабораторное моделирование взаимодействия озона с хлоруксусными кислотами в условиях, приближённых к стратосферным // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 1. С. 33–42.
270. Ларин И. К. О восстановлении озонового слоя в Северном полушарии в XXI веке // Химическая физика. 2015. Т. 34, № 1. С. 80–86.
271. Покаташкин В. И., Дёмин В. С., Людчик А. М. Оптический фильтровый трассовый анализатор приземного озона // Журнал прикладной спектроскопии. 2015. Т. 82, № 1. С. 141–148.
272. Крисюк Б. Э., Майоров А. В., Мамин Э. А., Овчинников В. А., Попов А. А. Механизм первичной стадии присоединения озона к галоидзамещённым этиленам // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56, № 1. С. 82–90.
273. Кутлугильдина Г. Г., Зиннатуллина Д. К., Зимин Ю. С. Кинетика расхода озона в реакции с поливиниловым спиртом // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58, вып. 4. С. 21–25.
274. Бушуев А. С., Колбасюк А. О., Лагутенко М. А., Галстян Г. А. Кинетика и продукты окисления ацетофенона озоновооздушной смесью в среде уксусной кислоты // Журнал общей химии. 2015. Т. 85, вып. 8. С. 1257–1261.
275. Мамлеева Н. А., Ауглов С. А., Харланов А. Н., Базарнова Н. Г., Лунин В. В. ИК-спектры поглощения целлюлозы из озонированной древесины // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 8. С. 1298–1304.
276. Ершов Б. Г., Панич Н. М. Растворимость и разложение озона в растворах серной и хлорной кислот в диапазоне температур от 25 до -70°C // Доклады Академии наук (Россия). 2015. Т. 465, № 2. С. 190–193.
277. Зимин Ю. С., Хайруллина Л. Р., Кутлугильдина Г. Г., Мустафин А. Г. Хемилюминесценция в реакции озона с 6-метилурацилом в водных растворах // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 12. С. 1864–1866.
278. Крисюк Б. Э., Майоров А. В., Попов А. А. Кинетика и механизм присоединения озона к олефинам и диенам // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 3. С. 327–333.
279. Леванов А. В., Максимов И. Б., Исайкина О. Я., Антипенко Э. Е., Лунин В. В. Взаимодействие газообразного озона с кристаллическим бромидом калия // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 7. С. 986–992.
280. Зосимов А. В., Лунин В. В., Самойлович В. Г., Абрамовская Е. А., Манкелевич Ю. А., Поройков А. Ю., Рахимов Т. В., Волошин Д. Г. Нестационарные эффекты в генерации озона барьерным разрядом в смесях N_2/O_2 // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 8. С. 1279–1284.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

281. Ларин И. К., Алоян А. Е., Ермаков А. Н. Хлорная активация нижней стратосферы в средних широтах: влияние на озоновый слой // Химическая физика. 2016. Т. 35, № 9. С. 76–80.
282. Манкелевич Ю. А., Поройков А. Ю., Рахимова Т. В., Волошин Д. Г., Чукаловский А. А., Зосимов А. В., Лунин В. В., Самойлович В. Г. Образование и гибель озона в озонаторах в N_2/O_2 -смесьях // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 9. С. 1421–1427.
283. Шилов В. П., Гоголев А. В., Федосеев А. М., Еришов Б. Г. Механизм окисления Pu^{VI} озоном и другими реагентами в щелочных растворах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 10. С. 2351–2354.
284. Мамлеева М. А., Лунин В. В. Физико-химические закономерности поглощения озона древесиной // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 11. С. 1626–1633.
285. Ларин И. К. О вкладе O_x , NO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x -циклов в разрушение стратосферного озона в XXI веке // Химическая физика. 2017. Т. 36, № 1. С. 90–96.
286. Ларин И. К. Нечётный кислород и его атмосферное время жизни // Химическая физика. 2017. Т. 36, № 3. С. 87–91.
287. Белякова Т. И., Ларин И. К., Мессинева Н. А., Спасский А. И., Трофимова Е. М. Кинетика и механизм фотолиза CF_2ClBr под действием света с длиной волны 253.7 нм // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58, № 2. С. 115–121.
288. Бенько Е. М., Манисова О. Р., Лунин В. В. Влияние влажности на взаимодействие лигноцеллюлозных материалов с озоном // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 7. С. 1117–1123.
289. Кожевников В. Н., Еланский Н. Ф., Моисеенко К. Б. Вариации содержания озона и двуокиси азота в поле орографических волн над Приполярным Уралом // Доклады Академии наук (Россия). 2017. Т. 475, № 6. С. 691–696.
290. Озоновая дыра // Википедия, Свободная энциклопедия. URL: https://ru.wikipedia.org/Озоновая_дыра.

**Оксид азота(II) как стартер фотохимического смога
и NO-физиология**

291. Зеленин К. Н. Оксид азота(II): новые возможности давно известной молекулы // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 10 (23). С. 105–110.

Оксид азота(I) и его влияние на окружающую среду

292. Денисова К. О., Ильин А. А., Румянцев Р. Н., Ильин А. П., Волкова А. В. Закись азота: получение, применение, защита окружающей среды // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). 2017. Т. 61, № 2. С. 46–54.

Кислотные дожди и борьба с ними

293. Израэль Ю. А., Назаров И. М., Прессман А. Я., Ровинский Ф. Я., Рябошапко А. Г., Филиппова Л. М. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 270 с.
294. Кислотные выпадения: Долговременные тенденции / Р. Б. Хьюзар, Р. С. Брэдли, Дж. Трайонис, Дж. Стенслэнд, Д. М. Веллдейл, Г. Оулерт, А. Г. Джонсон, С. Б. Маклафлин, Дж. Р. Крамер, А. У. Андрен, Р. А. Смит, Р. Б. Александер, Т. А. Хейнз, Д. Ф. Чарльз, С. А. Нортон, Предисл. Дж. Х. Гибсона. Л.: Гидрометеоздат, 1990. 440 с.
295. Заиков Г. Е., Маслов С. А., Рубайло В. Л. Кислотные дожди и окружающая среда. М.: Химия, 1991. 140 с.
296. Пурмаль А. П. Сколько кислоты в капле дождя? // Химия и жизнь. 2001. № 2. С. 18–21.
297. Бажин Н. М. Кислотные дожди // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 7 (68). С. 47–52.

Химия гидросферы

298. Вольф И. В., Ткаченко Н. И. Химия и микробиология природных и сточных вод. Л.: Изд-во Ленинградск. ун-та, 1973. 239 с.
299. Израэль Ю. А., Цыбань А. В. Проблемы мониторинга экологических последствий загрязнения океана. Л.: Гидрометеоздат, 1981. 60 с. (Новости и проблемы науки. Контроль природной среды).
300. Химия промышленных сточных вод / Под ред. А. Дж. Рубина. М.: Химия, 1983. 360 с.
301. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
302. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / Отв. ред. А. М. Никаноров. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 271 с.
303. Секи Х. Органические вещества в водных экосистемах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 200 с.
304. Израэль Ю. А., Цыбань А. В. Антропогенная экология океана. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 528 с.
305. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г. Химия и жизнь воды. Кишинёв: Картя молдавянеке, 1990. 128 с.
306. Домрачёв Г. А., Селивановский Д. А., Стунжас П. А., Диденкулов И. Н., Родыгин Ю. Л., Вакс В. Л. Эффективность образования пероксида водорода и радикалов воды в природе. Нижний Новгород, 2000. 39 с. (Препринт № 537 / Ин-т прикл. физики РАН). [Электронный ресурс]. URL: <http://www.iapras.ru/staff/img/GLOBprep.doc>.
307. Моросанова Е. И. Оперативный анализ воды // Внелабораторный химический анализ / Г. С. Аكوпова, Г. Н. Аношин, В. Б. Барановская, Т. О. Баринская, М. Е. Вайсблум, А. А. Васильев, М. В. Герасимов, В. М. Грузнов, М. И. Евгеньев, И. И. Евгеньева, Е. Н. Евланов, Н. К. Зайцев, Ю. А. Золотов, А. А. Карякин, В. А. Кочнев, Б. Е. Лухминский, О. Г. Мальцева,

- И. Г. Митрофанов, А. Н. Морозов, Е. И. Моросанова, А. Л. Москвин, А. Н. Орлова, О. Ф. Прилуцкий, А. З. Разяпов, Д. С. Родионов, И. В. Рыбальченко, С. И. Светличный, А. И. Семёнов, Е. А. Симонов, А. В. Смирнов, А. В. Соколов, Л. А. Сухорукова, С. Н. Хромов-Борисов, О. Ф. Щеглов; Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 2010. С. 502–515 (Проблемы аналитической химии. Т. 13).
308. Будников Г. К. Тяжёлые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 5 (30). С. 23–29.
309. Гуриков Ю. В., Бондаренко Н. Ф. Природная вода как окислительная среда // Журнал физической химии. 2001. Т. 75, № 7. С. 1221–1224.
310. Золотов Ю. А. У воды две формы. И их, вероятно, можно разделить // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59, № 3. С. 229.
311. Гиричева Н. И., Ищенко А. А., Юсупов В. И., Баграташвили В. Н., Гиричев Г. В. Структура и энергетика метановых гидратов // Известия высших учебных заведений. Химия. Химическая технология. 2014. Т. 57, вып. 9. С. 3–9.
312. Гиричева Н. И., Ищенко И. А., Юсупов В. И., Баграташвили В. Н., Гиричев Г. В. Электронное строение метановых гидратов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, вып. 10. С. 13–19.
313. Файзуллин М. З., Виноградов А. Р., Скоков В. Н., Коверда В. П. Формирование газового гидрата при кристаллизации аморфного льда, насыщенного этаном // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, № 10. С. 1517–1522.
314. Гиричев Г. В. Колебательные спектры метановых гидратов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, вып. 12. С. 17–25.
315. Мельниченко Н. А. Эффекты гидратации ионов в водных растворах сильных электролитов по данным ПМР-релаксации // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, № 12. С. 1932–1938.
316. Мельников В. П., Поденко Л. С., Нестеров А. Н., Драчук А. О., Молокитина Н. С., Решетников А. М. Диссоциация газовых гидратов, полученных из метана и «сухой воды», при температуре ниже 273 К // Доклады Академии наук (Россия). 2015. Т. 461, № 2. С. 184–188.
317. Запорожец Е. П., Шостак Н. А. Расчёт параметров образования и диссоциации гидратов газообразных углеводородов // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 4. С. 638–643.
318. Иванова И. К., Семёнов М. Е., Корякина В. В., Шиц Е. Ю., Рожин И. И. Исследование процессов образования и разложения гидратов природного газа в системах промысловые асфальтосмолопарафиновые отложения/вода // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, вып. 6. С. 870–878.
319. Накоряков В. Е., Мисюра С. Я. Кинетика диссоциации гидрата метана // Доклады академии наук (Россия). 2015. Т. 464, № 6. С. 693–695.
320. Банару А. М., Словохотов Ю. Л. Кристаллогидраты органических соединений // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56, № 5. С. 1024–1040.

Химия литосферы

321. *Птицын А. Б., Абрамова В. А., Маркович Т. И., Эпова Е. С.* Геохимия криогенных зон окисления / Отв. ред. В. П. Мельников. Новосибирск: Наука. Сибирск. изд. фирма РАН, 2009. 88 с.
322. *Розен О. М., Аббясов А. А., Злобин В. Л.* Из чего состояли первые осадки в истории Земли и как они образовались 4.28 млрд лет назад? // Доклады Академии наук (Россия). 2015. Т. 465, № 2. С. 198–202.

Химические элементы и соединения в биосфере

323. *Орлов Д. С.* Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2 (15). С. 56–63.
324. *Леменовский Д. А.* Соединения металлов в живой природе // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 9 (22). С. 48–53.
325. *Орлов Д. С.* Микроэлементы в почвах и живых организмах. Соросовский образовательный журнал. 1998. № 1 (26). С. 61–68.
326. *Кукушкин Ю. Н.* Химические элементы в организме человека. Соросовский образовательный журнал. 1998. № 5 (30). С. 54–58.
327. *Протасова Н. А., Беляев А. Б.* Химические элементы в жизни растений. Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 3 (64). С. 25–32.
328. *Алексеев В. А.* Основные факторы накопления химических элементов организмами. Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 8 (69). С. 20–24.

Круговорот веществ, роль микроорганизмов в окружающей среде

329. *Гусев М. В.* Биология синезелёных водорослей: Лекции. М.: Изд-во Москвск. гос. ун-та, 1968. 102 с.
330. *Заварзин Г. А.* Литотрофные микроорганизмы / Отв. ред. А. А. Имшенецкий. М.: Наука, 1972. 324 с.
331. *Заварзин Г. А.* Водородные бактерии и карбоксидобактерии / Отв. ред. А. А. Имшенецкий. М.: Наука, 1978. 204 с.
332. *Гусев М. В., Никитина К. А.* Цианобактерии (Физиология и метаболизм). М.: Наука, 1979. 228 с.
333. *Заварзин Г. А.* Бактерии и состав атмосферы / Отв. ред. А. А. Имшенецкий. М.: Наука, 1984. 199 с. (АН СССР. Серия: Человек и окружающая среда).
334. *Гусев М. В., Минеева Л. А.* Микробиология. М.: Изд. центр «Академия», 2003. 464 с.
335. *Громов Б. В.* Цианобактерии в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 9 (10). С. 33–39.
336. *Климов В. В.* Окисление воды и выделение молекулярного кислорода при фотосинтезе. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11 (12). С. 9–12.
337. *Розанов А. Ю.* Цианобактерии и, возможно, низшие грибы в метеоритах // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11 (12). С. 61–65.

Реакции окисления-восстановления в окружающей среде

338. *Грабович М. Ю.* Участие прокариот в круговороте серы // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 12 (49). С. 16–20.
339. *Караетян Н. В.* Фотосистема 1 цианобактерий // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований. 2003. № 3 (33). С. 5–22.
340. *Кизильштейн Л. Я.* Шунгиты – самые древние скопления органики // Химия и жизнь – XXI век. 2006. № 9. С. 56–60.
341. *Резник Н. Л.* Цианобактерии производят нанотрубки // Наука и жизнь. 2007. № 4. С. 140–141.
342. *Лось Д. А.* Как чувствуют стресс цианобактерии // Химия и жизнь – XXI век. 2007. № 7. С. 32–35.
343. *Золотов Ю. А.* Идентификация микроорганизмов аналитическими методами // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 3. С. 227.

Фотосинтез и фотодыхание

344. *Рабинович Е.* Фотосинтез. М.: ИЛ, 1951. Т. 1. 648 с.
345. *Рабинович Е.* Фотосинтез. М.: ИЛ, 1953. Т. 2. 652 с.
346. *Рабинович Е.* Фотосинтез. М.: ИЛ, 1959. Т. 3. 936 с.
347. *Теренин А. Н.* Фотохимия хлорофилла и фотосинтез: Доложено на шестом ежегодном Баховском чтении 17 марта 1950 г. / Отв. ред. А. И. Опарин. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 24 с.
348. *Ничипорович А. А.* Световое и углеродное питание растений – фотосинтез. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 288 с.
349. *Ничипорович А. А.* Результаты изучения продуктов фотосинтеза в зависимости от условий его осуществления с применением меченых атомов: Доклады, представленные СССР на международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. М., 1955. 19 с.
350. *Теренин А. Н.* Превращения энергии света. М.: Знание, 1957. 23 с.
351. *Виноградов А. П.* Изотопы кислорода и фотосинтез. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 34 с.
352. *Кондратьева Е. Н.* Фотосинтезирующие бактерии / Отв. ред. В. Н. Шапошников. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 316 с.
353. *Тарчевский И. А.* Фотосинтез и засуха. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1964. 198 с.
354. *Ничипорович А. А.* КПД зелёного листа. М.: Знание, 1964. 46 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия: Биология и медицина. 1964. № 14).
355. *Ничипорович А. А.* Фотосинтез и урожай. М.: Знание, 1966. 48 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия: Сельское хозяйство. 1966. № 15).
356. Проблемы биофотохимии. I симпозиум. Секция биофизики. Москва, 1–6 июня, 1970: Тезисы докладов / Отв. ред. А. Б. Рубин. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 75 с.
357. *Тарчевский И. А.* Основы фотосинтеза. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1971. 294 с.
358. *Кондратьева Е. Н.* Фотосинтезирующие бактерии и бактериальный фотосинтез. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. 76 с.

359. Проблемы биофотохимии / Отв. ред. А. Б. Рубин, В. Д. Самуилов // Труды Московского общества испытателей природы. 1973. Т. 49. Отдел биологический. Секция биофизики. М.: Наука, 1973. 284 с.
360. Проблемы биофотохимии. Выездная сессия межкафедрального координационного Совета МГУ по биофотонике. Пущино-на-Оке, 9–14 декабря, 1974: Тезисы докладов / Отв. ред. А. Б. Рубин, В. Д. Самуилов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. 34 с.
361. *Красновский А. А.* Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы: Доклад на двадцать девятом ежегодном Баховском чтении 19 марта 1973 г. / Отв. ред. А. И. Опарин. М.: Наука, 1974. 65 с.
362. Биофизика фотосинтеза / Ф. Ф. Литвин, А. Ю. Борисов, В. Н. Годик, А. Б. Рубин, Т. Е. Кренделева, Е. Н. Кондратьева, И. Г. Доман; Под ред. А. Б. Рубина. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975. 224 с.
363. *Тарчевский И. А.* Основы фотосинтеза. М.: Высшая школа, 1977. 255 с.
364. *Рубин Б. А., Гавриленко В. Ф.* Биохимия и физиология фотосинтеза. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. 326 с.
365. *Чернавская Н. М., Чернавский Д. С.* Туннельный транспорт электронов в фотосинтезе. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. 175 с.
366. *Комиссаров Г. Г.* Химия и физика фотосинтеза. М.: Знание, 1980. 64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия: Химия. 1980. № 2).
367. Фотосинтез, дыхание и органические кислоты / Ред. коллегия: А. А. Землянухин (науч. ред.), В. В. Полевой (науч. ред.), Б. Ф. Иванов (зам. науч. ред.), В. А. Иванова (зам. науч. ред.), Д. П. Викторов, Г. С. Эрдели, В. В. Чурикова. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 1980. 164 с.
368. *Ходасевич Э. В.* Фотосинтетический аппарат хвойных (Онтогенетический аспект) / Ред. М. Н. Гончарик. Минск: Наука и техника, 1982. 199 с.
369. *Кахнович Л. В., Ходоренко Л. А., Петренко А. В., Малашевич А. В., Смирнова Л. Ф., Якимович Н. А.* Фотосинтетический аппарат и факторы его регуляции / Под ред. Л. В. Кахнович. Минск: Изд-во Белорусск. гос. ун-та им. В. И. Ленина, 1983. 160 с.
370. *Клейтон Р.* Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели. М.: Мир, 1984. 350 с.
371. *Веденов А. А.* Фотосинтез. М.: Знание, 1984. 64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия: Физика. 1984. № 2).
372. Лазеры и фотосинтез / А. Ю. Борисов, А. П. Разживин, В. А. Шувалов, А. С. Пискарькас, Р. И. Ротомскис; Науч. ред. М. Г. Гольдфельд // Итоги науки и техники. Серия: Биофизика. М.: ВИНТИ АН СССР, 1986. Т. 19. 244 с.
373. *Рубин А. Б., Кононенко А. А., Пащенко В. З., Гуляев Б. А., Чаморовский С. К.* Молекулярные механизмы трансформации энергии в первичных процессах фотосинтеза / Науч. ред. М. Г. Гольдфельд // Итоги науки и техники. Серия: Биофизика. М.: ВИНТИ АН СССР, 1987. Т. 20. 251 с.
374. *Рубин А. Б., Кононенко А. А., Шайтан К. В.* Электронно-конформационные взаимодействия в первичных процессах фотосинтеза / Науч. ред. М. Г. Гольдфельд // Итоги науки и техники. Серия: Биофизика. М.: ВИНТИ АН СССР, 1987. Т. 21. 162 с.

375. Рубин А. Б., Кононенко А. А., Пащенко В. З., Чаморовский С. К., Венедиктов П. С. Принципы регуляции и модельные системы первичных процессов фотосинтеза / Науч. ред. М. Г. Гольдфельд // Итоги науки и техники. Серия: Биофизика. М.: ВИНТИ АН СССР, 1987. Т. 22. 210 с.
376. Фотосинтез / Д. Орт, Говинджи, Дж. Уитмарш, К. А. Рейт, С. Каплан, Ч. Дж. Арнтцен, Ж. Бретон, А. Вермеглио, М. И. Окамура, Г. Фехер, Н. Нельсон, Л. Л. Шипман, Р. М. Пирлстайн, В. В. Парсон, Б. Ке, У. Крамер, Э. Крафтс, Т. Ж. Выджинский, Й. Иноу, К. Сибата; Под ред. Говинджи. М.: Мир, 1987. Т. 1. 728 с.
377. Фотосинтез / Д. Орт, Б. А. Меландри, В. Юнге, Дж. Бэз Джексон, В. А. Саундерс, Д. Е. Буэтоу, Дж. А. Бассэм, Б. Б. Бьюкенен, Дж. А. Бери, У. Дж. С. Даунтон, Р. М. Джиффорд, К. Л. Д. Дженкинс; Под ред. Говинджи. М.: Мир, 1987. Т. 2. 460 с.
378. Ясников А. А., Вовк А. И., Узиенко А. Б., Волкова Н. В., Канивец Н. П., Марковский А. Л., Мельниченко И. В. Фотосинтез. Химические модели и механизмы / Отв. ред. В. М. Черкасов. Киев: Наукова думка, 1989. 228 с.
379. Кондратьева Е. Н., Максимова И. В., Самуилов В. Д. Фототрофные микроорганизмы. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1989. 376 с.
380. Комиссаров Г. Г. Фотосинтез: физико-химический подход. М.: Едиториал УРСС, 2003. 224 с.
381. Журнал Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева. 1986. Т. 31, № 6. Номер посвящён физико-химическим и прикладным проблемам фотосинтеза.
382. Климов В. В. Фотосинтез и биосфера // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 8 (9). С. 6–13.
383. Чиков В. И. Фотодыхание // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11 (12). С. 2–8.
384. Климов В. В. Окисление воды и выделение молекулярного кислорода при фотосинтезе // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11 (12). С. 9–12.
385. Рубин А. Б. Первичные процессы фотосинтеза // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 10 (23). С. 79–84.
386. Иванов А. И., Михайлова В. А., Феськов С. В. Спиновый катализ электронного переноса в фотосинтетическом центре. Простая динамическая модель // Журнал физической химии. 1998. Т. 72, № 11. С. 2027–2034.
387. Климов В. В. Углекислота как субстрат и кофактор фотосинтеза // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 4 (41). С. 23–27.
388. Тихонов А. Н. Защитные механизмы фотосинтеза // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 11 (48). С. 16–21.
389. Ерёмин В. В., Глебов И. О., Разорёнова С. С., Белов А. С., Юрков И. И. Femтосекундная динамика переноса электрона в модифицированном реакционном центре фотосинтеза: квантовый, классический и кинетический анализы // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, № 7. С. 1219–1226.

390. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). 2007. Т. 51, № 1. Достижения биохимической физики.
391. Маракушев С. А., Белоногова О. В. Термодинамические факторы естественного отбора в автокаталитических химических системах // Доклады Академии наук (Россия). 2012. Т. 444, № 1. С. 92–97.
392. Ерёмин В. В., Белов А. С. Структура и свойства фотосинтетических антенн: природные и искусственные комплексы // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 7. С. 662–674.
393. Яковлев А. Г., Шувалов В. А. Обратимое разделение зарядов в реакционных центрах фотосинтеза: классическая модель // Доклады Академии наук (Россия). 2013. Т. 450, № 3. С. 352–356.
394. Хренова М. Г., Поляков И. В., Григоренко Б. Л., Немухин А. В. Молекулярная модель светособирающего комплекса LH1 фотосинтетического центра бактерий *Thermochromatium tepidum* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2013. Т. 54, № 2. С. 78–80.
395. Комиссаров Г. Г., Лобанов А. В., Неврова О. В., Кононихин А. С., Попов И. А., Пеков С. И., Николаев Е. Н. Новый шаг на пути к искусственному фотосинтезу: фотогенерация органических веществ в системе неорганический углерод – пероксид водорода – фталоцианин // Доклады Академии наук (Россия). 2013. Т. 453, № 4. С. 406–409.
396. Хренова М. Г., Никифоров А. А., Андрийченко Н. Н., Миронов В. А., Немухин А. В. Механизм реакции в бактериальном рецепторе синего цвета BLUF по результатам моделирования методом метадинамики // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2014. Т. 55, № 4. С. 195–198.
397. Хренова М. Г., Немухин А. В., Григоренко Б. Л., Московский А. А. Оптические переходы в светособирающих комплексах бактериальных фотосинтетических центров // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2014. Т. 55, № 4. С. 199–202.
398. Немухин А. В., Хренова М. Г., Поляков И. В., Григоренко Б. Л., Московский А. А. Компьютерное моделирование компонентов фоторецепторных систем // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 8. С. 1703–1709.
399. Маракушев С. А., Белоногова О. В. Естественный отбор в сопряжённых автокаталитических модулях карбоновых и фосфорных кислот // Доклады Академии наук (Россия). 2014. Т. 458, № 3. С. 295–301.
400. Лобанов А. В., Кобзев Г. И., Давыдов К. С., Комиссаров Г. Г. Генерация активных форм кислорода при фотосенсибилизации синглетного кислорода хлорофиллом и его аналогами // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 6. С. 3–9.
401. Жуков А. В., Белоненко М. Б., Палий М., Конобеева Н. Н. Об эволюции запутанности в фотосинтезирующих системах // Химическая физика. 2015. Т. 34, № 2. С. 3–8.
402. Порхун В. И., Аристова Ю. В., Литинская Н. Н. Исследование моделей первичного переноса зарядов при фотосинтезе с помощью эффектов хи-

мической поляризации ядер // Журнал общей химии. 2016. Т. 86, вып. 9. 1581–1582.

403. Порхун В. И., Аристова Ю. В., Шаркевич И. В. Фотовзаимодействие замещённых бензохинонов с гетероциклическими соединениями // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 7. С. 1237–1238.

Фотокаatalитическое преобразование солнечной энергии

404. Варфоломеев С. Д. Конверсия энергии биокаталитическими системами. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1981. 256 с.
405. Ельцов А. В., Брень В. А., Герасименко Ю. Е., Дитц Ф., Захс Э. Р., Клемм Д., Клемм Э., Кузьменко М. В., Кузьмин М. Г., Любарская А. Э., Минкин В. И., Мостославский М. А., Ортман В., Палуи Г. Д., Поняев А. И., Тимме Г., Фангхенель Э. Органические фотохромы / Под ред. и с предисл. А. В. Ельцова. Л.: Химия. Ленинградск. отд-ние, 1982. 288 с.
406. Фотокаatalитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 1. Химические и биологические методы / К. И. Замаараев, В. Н. Пармон, Р. Б. Ахмедов, М. А. Берченко, Ю. В. Плесков, В. М. Арутюнян, А. А. Красновский, С. Д. Варфоломеев, Е. С. Панцхава, И. В. Березин, Т. С. Джабиев, А. Е. Шилов; Отв. ред. К. И. Замаараев; Авторы предисл. К. И. Замаараев, В. Н. Пармон. Новосибирск. Наука. Сибирск. отд-ние, 1985. 200 с.
407. Фотокаatalитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 2. Молекулярные системы для разложения воды / К. И. Замаараев, В. Н. Пармон, Е. Н. Савинов, Е. Р. Савинова, Г. Л. Елизарова, С. В. Лымарь; Отв. ред. и автор предисл. К. И. Замаараев. Новосибирск. Наука. Сибирск. отд-ние, 1985. 258 с.
408. Фотокаatalитическое преобразование солнечной энергии: Тезисы докладов II Всесоюзной конференции. Л., 13–16 апреля, 1987 / Отв. ред. С. В. Лымарь. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1987. 259 с.
409. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. М.: Химия, 1990. 176 с.
410. Фотокаatalитическое преобразование солнечной энергии: Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы: Сборник науч. трудов / В. Н. Пармон, К. И. Замаараев, В. Я. Шафирович, С. В. Лымарь, А. Е. Шилов, К. И. Замаараев, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, Б. Н. Шелимов, В. Б. Казанский, Ю. А. Груздков, Е. Н. Савинов, Л. Л. Макарашин, В. М. Арутюнян, Т. А. Вардапетян, А. В. Вартамян, Ю. И. Аристов; Отв. ред. К. И. Замаараев, В. Н. Пармон; Авторы предисл. В. Н. Пармон, К. И. Замаараев. Новосибирск. Наука. Сибирск. отд-ние, 1991. 358 с.
411. Артемьев Ю. М., Рябчук В. К. Введение в гетерогенный фотокаatalиз. СПб.: Изд-во С.-Петербургск. ун-та, 1999. 304 с.
412. Шапошиников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиз В. Е. Модифицированные фталяцианины и их структурные аналоги / Под ред. О. И. Койфмана. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.
413. Балашев К. П. Фотокаatalитическое преобразование солнечной энергии // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 8 (33). С. 58–64.

414. Балашев К. П. Что такое супрамолекулярная фотохимия // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 9 (34). С. 52–60.
415. Флид В. Р. Химические преобразователи солнечной энергии // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 9 (46). С. 33–37.
416. Zhang Guoliang, Pan Kai, Zhou Wei, Qu Yang, Pan Qingjing, Jiang Baojiang, Tian Guohui, Wang Guofeng, Xie Ying, Dong Youzhen, Miao Xiaohuan, Tian Chungui. Anatase TiO₂ Pillar – Nanoparticle Composite Fabricated by Layer-by-Layer Assembly for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells // Dalton Transactions. 2012. № 41. P. 12683–12689.
417. Астахова Т. Ю., Лихачёв В. Н., Виноградов Г. А. Перенос энергии и заряда в биологических системах на большие расстояния // Химическая физика. 2012. Т. 31, № 12. С. 45–55.
418. Джабиев Т. С., Шилов А. Е. Биомиметическая утилизация солнечной энергии // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 12. С. 1146–1158.
419. Поляков И. В., Московский А. А., Хренова М. Г., Немухин А. В. Квантово-химические расчёты компонентов солнечных элементов, сенсibilизированных красителем // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2013. Т. 54, № 2. С. 75–77.
420. Хренова М. Г., Поляков И. В., Григоренко Б. Л., Немухин А. В. Молекулярная модель светособирающего комплекса LH1 фотосинтетического центра бактерий *Thermochromatium tepidum* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2013. Т. 54, № 2. С. 78–80.
421. Cherevatskaya M., König B. Гетерогенные фотокатализаторы в органическом синтезе // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 3. С. 183–195.
422. Вербицкий Е. В., Слепухин П. А., Субботина Ю. О., Валова М. С., Щепочкин А. В., Чепракова Е. М., Русинов Г. Л., Чарушин В. Н. 2-Амино-5-(тет-арил-6-(2-тиенил)-3-цианопиридины в качестве органических красителей для сенсibilизированных красителями солнечных батарей: синтез, квантово-химические расчёты, спектральные и электрохимические свойства // Химия гетероциклических соединений. 2014. № 6. С. 883–896.
423. Хренова М. Г., Никифоров А. А., Андрийченко Н. Н., Миронов В. А., Немухин А. В. Механизм реакции в бактериальном рецепторе синего цвета BLUF по результатам моделирования методом метадинамики // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2014. Т. 55, № 4. С. 195–198.
424. Хренова М. Г., Немухин А. В., Григоренко Б. Л., Московский А. А. Оптические переходы в светособирающих комплексах бактериальных фотосинтетических центров // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2014. Т. 55, № 4. С. 199–202.
425. Немухин А. В., Хренова М. Г., Поляков И. В., Григоренко Б. Л., Московский А. А. Компьютерное моделирование компонентов фоторецепторных систем // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 8. С. 1703–1709.
426. Анаников В. П., Хемчян Л. Л., Иванова Ю. В., Бухтияров В. И., Сорокин А. М., Просвирун И. П., Вацадзе С. З., Медведько А. В., Нуриев В. Н., Дильман А. Д., Левин В. В., Коптюг И. В., Ковтунов К. В., Живонитко В. В.,

- Лихолобов В. А., Романенко А. В., Симонов П. А., Ненайденко В. Г., Шматова О. И., Музалевский В. М., Нечаев М. С., Асаченко А. Ф., Морозов О. С., Джеваков П. Б., Осипов С. Н., Воробьёва Д. В., Топчий М. А., Зотова М. А., Пономаренко С. А., Борцев О. В., Лупоносов Ю. Н., Ремпель А. А., Валеева А. А., Стахеев А. Ю., Турова О. В., Машиковский И. С., Сысолятин С. В., Малыхин В. В., Бухтиярова Г. А., Терентьев А. О., Крылов И. Б. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 10. С. 885–985.
427. Козицкий А. В., Строук А. Л., Кучмий С. Я. Фотоэлектрохимические свойства солнечной ячейки на основе гетероструктур FTO/ZnO/CdS (фотоанод) и FTO/ZnO/Cu_xS (противоэлектрод), сформированных с применением фотокаталитических методов // Теоретическая и экспериментальная химия. 2015. Т. 51, № 4. С. 199–205.
428. Кеишов М. Л., Куклин С. А., Кочуров В. С., Радычев Н. А., Сие Чжиян (Xie Zhiyuan), Хохлов А. Р. Новые узкозонные сопряжённые полимеры на основе производных бензотритиофена для солнечных фотоэлементов с объёмным гетеропереходом // Доклады Академии наук (Россия). 2015. Т. 464. № 4. С. 427–432.
429. Раевская А. Е., Алонцева В. В., Козицкий А. В., Строук А. Л., Джаган В. Н., Цан Д. Р. Т. (Zahn D. R. T.). Фотоэлектрохимические свойства наногетероструктур диоксида титана с низкоразмерными частицами селенида кадмия // Теоретическая и экспериментальная химия. 2016. Т. 52, № 3. С. 152–162.
430. Кеишов М. Л., Куклин С. А., Бузин М. И., Годовский Д. Ю., Хохлов А. Р. Синтез и фотофизические свойства полупроводниковых молекул D₁AD₂AD₁-структуры на основе производных хиноксалина и дитиеносилола для органических солнечных фотоэлементов // Доклады Академии наук (Россия). 2016. Т. 469, № 3. С. 319–323.
431. Князева Е. А., Ракитин О. А. Влияние структурных факторов и фотовольтаические свойства сенсibilизированных красителем солнечных ячеек // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 10. С. 1146–1183.
432. Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. Влияние изомерии полиметиновых красителей на фотовольтаические свойства карбазол- и тиофенсодержащих полимерных композитов // Теоретическая и экспериментальная химия. 2016. Т. 52, № 6. С. 331–335.
433. Швалагин В. В., Гродзюк Г. Я., Андриюшина Н. С., Гранчак В. М., Кучмий С. Я., Скорик Н. А. Фотокаталитическая активность слоистых KNb₃O₈ и K₃H₃Nb_{10,8}O₃₀ // Теоретическая и экспериментальная химия. 2016. Т. 52, № 6. С. 337–341.
434. Цатурян А. Я., Щербаков И. Н., Швыдко Т. В., Коган В. А. Квантово-химическое исследование строения и спектральных свойств комплексов железа(II) и рутения(II) на основе производных полипиридина – сенсibilизаторов для DSSC // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 1. С. 23–29.

-
435. *Ракитин В. В., Новиков Г. Ф.* Солнечные преобразователи третьего поколения на основе четверных соединений меди со структурой кестерита // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 2. С. 99–112.
436. *Серигов Т. М., Ибраев Н. Х., Нураджди Н., Савилов С. В., Лунин В. В.* Влияние свойств поверхности пористых плёнок диоксида титана на характеристики солнечных фотоэлементов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 4. С. 614–621.
437. *Князева Е. А., Чмовж Т. Н., Устименко О. О., Чхетиани Г. Р., Палева И. С., Константинова Л. С., Михальченко Л. В., Ракитин О. А.* Реакции кросс-сочетания Судзуки 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина – путь к новым компонентам солнечных батарей // Химия гетероциклических соединений. 2017. Т. 53, № 5. С. 608–614.
438. *Пустовалов В. К., Астафьева Л. Г.* Спектральные свойства наножидкостей с однородными и двухслойными наночастицами для эффективного поглощения солнечного излучения // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123, № 1. С. 146–151.

Оглавление

Введение	6
Глава 1. История формирования природных сфер. Биосфера	14
Глава 2. Окислительно-восстановительные реакции в атмосфере	16
2.1. Строение и состав атмосферы. Концепция устойчивого развития. Нормативные документы Российской Федерации, предусматривающие охрану окружающей среды и обеспечение устойчивого развития. Парниковый эффект. Гипотезы глобального потепления и глобального похолодания	16
2.2. Гипотеза о метангидратном ружье	55
2.3. Химические реакции в термосфере (ионосфере)	61
2.4. Некоторые аспекты химии стратосферы. Образование и разложение озона. Нулевой, водородный, азотный, хлорный, бромный циклы озона. Способы разрушения фреонов в стратосфере	63
2.5. Обрыв цепи в процессах, вызывающих разложение озона	81
2.6. Озоновая дыра над Антарктидой. «Димерный цикл» озона и его роль в распаде O_3	82
2.7. Химические реакции в тропосфере. Кислотные дожди. Смог	87
2.8. Оксид азота(II) как стартер фотохимического смога и NO-физиология	96
2.9. Оксид азота(I) в окружающей среде	105
2.10. Тропосферный озон. Аварийно химически опасные и вредные вещества, классы опасности. Предельно допустимая концентрация	107
2.11. Делигнификация растительного сырья с использованием озона . .	126
Глава 3. Окислительно-восстановительные реакции в гидросфере . . .	130
3.1. Состав гидросферы. Внутриводоёмный круговорот пероксида водорода и редокс-состояние водной среды. Сине-зелёные водоросли (цианобактерии)	130
3.2. Химические процессы с участием железобактерий в гидросфере .	145

Глава 4. Роль окислительно-восстановительных реакций в химическом выщелачивании элементов из минералов. Гумусовые вещества	157
Глава 5. Основные тенденции развития биотехнологии. Биогаз. Биотехнологические методы добычи и переработки минерального сырья. Синтез-газ	170
Глава 6. Альтернативные и возобновляемые ресурсы как сырьё для химии и энергетики на основе метанола	183
Глава 7. Окислительно-восстановительные биогеохимические функции живого вещества в литосфере	192
Глава 8. Окислительно-восстановительные реакции в почвенных экосистемах	195
Вопросы для самостоятельной работы и контроля знаний	199
Список цитируемых источников	208
Список рекомендуемых источников	222

ISBN 978-5-00171-032-5



Учебное издание

**Панкратов Алексей Николаевич,
Учаева Инна Михайловна**

**РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Издательство «Перо»

109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 15, ком. 536

Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36

Подписано в печать 26.03.2020. Формат 60 × 84¹/₁₆.

Усл. печ. л. 14.93 (16.00). Уч.-изд. л. 15.37. Тираж 400. Заказ № 232.

Отпечатано в типографии «Амирит»

410004, Саратов, ул. Чернышевского, д. 88, литер У
