

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



А. М. Алимов  
Т. М. Ахметов  
А. Х. Волков  
Н. Р. Касанова



E.LANBOOK.COM

**А. М. АЛИМОВ,  
Т. М. АХМЕТОВ,  
А. Х. ВОЛКОВ,  
Н. Р. КАСАНОВА**

# **ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Учебник*

Издание второе, стереотипное



**ЛАНЬ**

· САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР ·  
· 2022 ·



УДК 574  
ББК 20.1я73

**Э 40** Экологическая химия : учебник для вузов / А. М. Алимов, Т. М. Ахметов, А. Х. Волков, Н. Р. Касанова. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 144 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-507-44213-3

Учебник охватывает химические аспекты основных экологических проблем. В нем рассматриваются химические процессы, протекающие в биосфере, миграции химических веществ и их соединений в природной среде и организме животных.

Учебник предназначен для аспирантов по направлениям (профилям) «Биологические науки», «Ветеринария и зоотехния» и студентов высших учебных заведений.

Подготовлен на кафедре биологической химии, физики и математики ФГБОУ ВО Казанской ГАВМ.

УДК 574  
ББК 20.1я73

Книга награждена дипломом победителя конкурса «Лучшие учебные и научные издания», приуроченного к 90-летию Бурятской государственной сельскохозяйственной академии им. В. Р. Филиппова в 2021 г., в номинации «Лучший учебник».

**Обложка**  
*Ю. В. ГРИГОРЬЕВА*

© Издательство «Лань», 2022  
© Коллектив авторов, 2022  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2022



## ВВЕДЕНИЕ

Вторая половина XX века ознаменовалась глобальным воздействием человека на природу. Действие человека проявилось главным образом в загрязнении и разрушении природных сфер: атмосферы, поверхностных вод, почвы, природных ландшафтов, загрязнении, истощении и исчезновении природных ресурсов. Особенно большое отрицательное влияние использование достижений научно-технического прогресса оказало на животный и растительный мир, что привело к исчезновению различных видов животного и растительного мира, уничтожению лесов, эрозии почвы и урбанизации.

До появления жизни на Земле протекали только геохимические процессы, которые сводились к разрушению первичных минералов под воздействием температурных перепадов и воды с последующей миграцией продуктов разрушения и синтезом новых минеральных образований при участии первичной атмосферы. Химические соединения геохимически были связаны миграционными процессами, происходящими в литосфере, гидросфере и атмосфере, в большой геохимический круговорот (БГК). До зарождения жизни он носил *абиотический* характер, а основными его факторами были энергия Солнца и геохимическое воздействие воды. Возникновение жизни на Земле не только сформировало биосферу, но и привело к новому типу перемещения химических элементов — биогенной миграции, называемой также *биогеохимическим циклом* (БГХЦ). Промышленный этап развития человечества сопровождался настолько интенсивными воздействиями на БГХЦ, что техногенная составляющая стала причиной гибели огромного числа видов флоры и фауны, появления многочисленных заболеваний у людей, животных и других представителей биосферы.

С естественными загрязнениями природа справляется лучше, чем с техногенными. Последние в первую очередь воздействуют на атмосферу и гидросферу, а горнорудная и газонефтяная промышленность, непосредственно воздействуя на литосферу, в конечном итоге отравляет воздушные бассейны промышленных центров, изменяет химический состав рек, озер и Мирового океана в целом. Таким образом, антропогенное воздействие на атмосферу, гидросферу, литосферу и биосферу принимает планетарные масштабы и требует от мирового сообщества активной борьбы за сохранение среды обитания не только человека, но и всего живущего на Земле.

В связи с этим возникла необходимость изучения и охраны природы.

Проблема охраны окружающей среды сложна и многообразна. Она включает как чисто научные, так и экономические, социальные, правовые и эстетические аспекты.

В основе процессов, обуславливающих современное состояние биосферы, лежат химические превращения веществ. Химические аспекты проблемы охраны окружающей среды сформировали новый раздел современной химии, названный экологической химией.

Для оптимального природопользования оценивают экологическое качество среды (в условных единицах). Точкой отсчета для оценки изменений служит некое *фоновое состояние* природной среды, которое не подвержено локальным антропогенным воздействиям. С экологических позиций антропогенное воздействие (тепловое, акустическое, световое, химическое, радиационное) создает помехи, которые повышают фоновое состояние (стандарт). Эти антропогенные помехи, в отличие от естественных, ведут не к отбору, а к угнетению и гибели организмов.

К настоящему времени сформировались специфические области науки о Земле: химия воды, химия почв, химия атмосферы. Все они могут быть объединены под общим названием «химия окружающей среды». Поскольку человек активно вмешивается в метаболизм вещества на планете, добывая, перерабатывая и рассеивая в природе огромные количества вещества (в частности, полезных ископаемых), химические характеристики природных сред коренным образом изменяются. Например, в результате использования человеком природных ресурсов возник особый круговорот вещества — антропогенный. Он является частью естественно происходящих биогеохимических циклов. Обострение экологической ситуации, принявшее во многих районах мира характер кризиса, имеющего тенденцию к расширению и глобализации, привело к выделению из комплекса естественнонаучных дисциплин нового направления в химической науке — экологической химии. *Экология* (от греч. oikos — дом + logos — понятие, учение) — раздел биологии, занимающийся изучением всего комплекса взаимоотношений отдельных организмов или их сообществ с окружающим миром, т. е. средой обитания. *Химия* — наука, изучающая вещества и процессы их превращения, сопровождающиеся изменением состава и структуры.

**Экологическая химия** — наука о химических взаимодействиях между живыми организмами, а также между живой и неживой природой.

Она рассматривает вещества как химические продукты и дает оценку количественному влиянию отдельных веществ на окружающую среду. В основе экологической химии находятся классические разделы общей химии, органической и неорганической, физической и коллоидной и др.

**Предметом исследований** экологической химии являются химические процессы в окружающей среде в связи с изменениями, вносимыми в них деятельностью человека (хозяйственной, военной и иной). Таким образом, в сферу интересов экологической химии попадают те химические процессы в геосферах, которые оказываются под прямым или косвенным влиянием человечества.

Экологическая химия рассматривает химические процессы в биосфере, пути и трансформации химических соединений природного и антропогенного происхождения в атмосфере, гидросфере, литосфере, даёт характеристику основных химических загрязнителей, способов определения уровня загрязнения, предлагает методы защиты и борьбы с загрязнением окружающей среды. Таким образом, оптимизация взаимоотношений человека с окружающей средой базируется на новой комплексной химической науке — экологической химии, которая изучает химию окружающей среды и антропогенное воздействие на неё. Экологическая химия использует положения и законы общей, неорганической, органической, биологической химии, геохимии — химии атмосферы, гидросферы и мезосферы (почва), химических процессов производства разных методов.

Здоровье и благосостояние человека связано с преобразованием окружающей среды в процессе эксплуатации природных ресурсов. В процессе использования природы и её ресурсов человек неизбежно меняет окружающую его среду, причем эти изменения могут иметь как целенаправленный, так и непреднамеренный характер с негативными последствиями в ближайшем или относительно отдаленном будущем. Любые процессы, связанные с производством, характеризуются не только преобразованием ресурсов и получением нужных веществ, но и образованием побочных продуктов, которые называют отходами. Эти побочные продукты в очень многих случаях чужды природной среде и биохимическим процессам, так как эволюция жизни происходила в отсутствие этих веществ или при ничтожно малых их количествах в воздухе, воде и почве. До появления металлургии в природе практически не было свободных металлов и ряда их солей. В результате развития химической промышленности созданы совершенно новые комбинации элементов в виде спецкладагентов, неорганических и органических пестицидов, моющих средств (ПАВ)



и др. Известно высказывание Д. И. Менделеева, что в химии нет отходов, а есть неиспользованное сырьё. Известен также американский афоризм о том, что загрязнение среды — это производственные ресурсы, оказавшиеся не на своем месте. На основе грамотного управления природопользованием и ресурсосбережением можно решать одновременно две задачи: обеспечение неисчерпаемости природных ресурсов (ресурсную) и сохранение качества среды (экологическую).

Проблемы питания и качества питания являются ключевыми для экологической химии. В природных продуктах питания содержатся нежелательные природные составляющие. Три важнейшие продовольственные культуры на земле — рис, пшеница и кукуруза — содержат ингибиторы ферментов протеазы и амилазы, антивитамины, безопорен и г. п., в большинстве своем эти культуры содержат избыток лейцина и недостаток триптофана, что может вызывать болезнь пеллагру. Картофель, наряду с ингибитором протеазы, содержит до 150 идентифицированных соединений, среди них алкалоид соланин, щавелевая кислота, мышьяк, танин, нитраты. Известны случаи смертельного отравления в результате погрешения картофеля, содержащего соланин, замедляющий реакции, катализируемые ферментом холинэстеразой.

Несмотря на наличие в продуктах питания вредных или даже ядовитых веществ, отравления происходят довольно редко, так как эти вещества разлагаются в процессе приготовления пищи. Кроме того, токсичность веществ различной природы не суммируется, вредные воздействия ослабляются многочисленными антагонистическими влияниями (безопасность — в многообразии).

Антропогенные химические вещества, попадающие в продукты питания, могут быть индифферентными, нежелательными или даже вредными. В продуктах питания жестко ограничивается содержание пестицидов, добавок тяжелых металлов, а также многих других посторонних для окружающей среды веществ (консервантов, стабилизаторов, микоотоксинов). Для количественной оценки наличия и содержания этих веществ используются такие понятия, как допустимые значения и предельно допустимая концентрация (ПДК). Различия предельных норм на присутствие остатков пестицидов в продуктах питания в разных странах зависят от характера экономики (импорта/экспорта продовольствия), а также от привычной структуры питания. Для разных культур ПДК одного и того же пестицида различны. Например, ДОК (допустимые остаточные количества, мг/кг) линдана ( $\gamma$  — ГХЦГ) в картофеле — 0,5; в молоке, мясе — 0,005.



В настоящее время в мире к производству сельскохозяйственной продукции предъявляется ряд экологических требований, выполнение которых обязательно для всех членов Всемирной торговой организации. Это ведет к поиску альтернатив традиционному методу ведения агробизнеса. Современный агробизнес должен быть прибыльным, энергосберегающим, экологичным. Для производства экологически безопасной продукции животноводства необходим контроль кормов и рационов на содержание в них тяжелых металлов и других токсикантов. Сегодня экология кормления животных не менее важна, чем экология питания человека.

Существует мнение, что в сельской местности окружающая среда загрязнена в значительно меньшей степени по сравнению с городской и околородской. Действительно, концентрация многих токсических продуктов в воздухе сельской местности в среднем в 10 раз выше, чем над океаном, в то время как в воздухе городском — в 150 раз. Однако современное сельскохозяйственное производство связано со всё увеличивающимся применением химических удобрений и особенно различных пестицидов.

Одной из важнейших характеристик как сельского хозяйства, так и промышленности является распространение производимой продукции. Первичная сельскохозяйственная продукция распределена на большой площади, примерно на 10% суши. Промышленная продукция, включая разработку энергоресурсов и минералов, требует, напротив, пренебрежительно малой части земной поверхности. Все городские районы мира занимают, например, площадь меньше, чем удвоенная территория ФРГ. Произведенные сельхозпродукты, выращиваемые во всем мире, постепенно значительно изменяют, хотя и на ограниченной территории, состав окружающей среды, так как их переработка осуществляется в одном месте — на элеваторах, мельницах и т. д., а их отходы распределяются равномерно, снова возвращаются в почву, что способствует накоплению избытка питательных веществ в водоемах. Совсем иная ситуация имеет место для промышленных продуктов. Они производятся локально и концентрированно в территориально ограниченных районах, однако в процессе распределения потребляются рассеянно по всему миру. Большей частью они используются однократно и в конечном счете в виде отходов вызывают глобальное изменение материального состава окружающей среды. Крупномасштабное сельскохозяйственное содержание скота с этой точки зрения сравнимо по своим последствиям для качества окружающей среды с производством промышленной продукции.



Для того чтобы правильно пользоваться природой, не нанося ущерба ни ей самой, ни человеку как части природы, необходимо знать, как она химически организована, по каким законам существует. Для того чтобы успешно предотвращать неблагоприятное воздействие химических загрязнителей на человека и биосферу в целом, необходимо регламентировать антропогенное воздействие до уровня, исключающего существенные и долгосрочные изменения экосистемы и среды обитания.

В общем виде современная экологическая химия изучает:

- процессы образования и переноса (миграции) загрязнений в природных средах;
- химизм трансформации (превращения) загрязнений в природных средах;
- влияние химических элементов и загрязненных веществ на процессы жизнедеятельности.

Экологическая химия служит теоретическим обоснованием прикладной экологии и решает ряд практических задач:

- прогнозирование поведения химических загрязнений в природной среде под влиянием природных и антропогенных факторов, их воздействия на живые организмы;
- разработка рекомендаций по снижению уровня загрязнения природной среды опасными химическими веществами;
- совершенствование технологий переработки сырья, очистки производственных выбросов и эксплуатационных отходов;
- разработка систем управления уровнем загрязнения и состоянием объектов природной среды.

Особо важной задачей экологической химии является оценка воздействия загрязняющих веществ на природную среду и снижение их до безопасного уровня, а также оценка воздействия загрязнений (токсичности) на живые организмы.



# 1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

## 1.1. Концепции и критерии изучения веществ в окружающей среде

В концепции экологической химии, основанной на изучении химических продуктов, в качестве критериев изменения материального состава окружающей среды можно использовать следующие шесть параметров:

- объем производства;
- области применения;
- распространение в окружающей среде;
- устойчивость и способность к разложению;
- превращения;
- токсические свойства.

На основе этих параметров может быть охарактеризовано значение и дана оценка количественного влияния отдельных веществ на окружающую среду.

**Объем производства** является наиболее доступным критерием, поскольку существуют статистические данные и отчетность по объемам производства того или иного продукта. Однако нет прямой зависимости между объемом производства и вредом, наносимым окружающей среде. Например, бетон, камень, цемент и сталь, объем производства которых в развитых странах составляет более 85% общего объема производства, оказывают химическое воздействие на окружающую среду только в том отношении, что их производство сопровождается вредными выбросами, побочные продукты и отходы поступают в окружающую среду и являются экологически значимыми.

Для поступающих в окружающую среду веществ, которые могут иметь как природное происхождение (продукты жизнедеятельности живых организмов), так и производиться человеком, интересно провести сравнение эмиссии (выделения) их из природных объектов и эмиссии, связанной с деятельностью человека.

В таблице 1 приведены данные по эмиссии отдельных загрязнителей природного и антропогенного происхождения. Из данных видно, что доля веществ, образующихся в результате деятельности человека, составляет значительно менее 50%, за исключением лишь сернистого газа.

**Глобальные эмиссии из природных источников  
и в результате человеческой деятельности**

| Вид эмиссии     | Природные источники, млн т/год | Человеческая деятельность |                 |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------|
|                 |                                | млн т/год                 | % общей эмиссии |
| CO <sub>2</sub> | 600 000                        | 22 000                    | 3,5             |
| CO              | 3800                           | 550                       | 13              |
| Углеводороды    | 2600                           | 90                        | 3               |
| CH <sub>4</sub> | 1600                           | 110                       | 6               |
| NH <sub>3</sub> | 1200                           | 7                         | 0,6             |
| NO <sub>2</sub> | 770                            | 53                        | 6,5             |
| SO <sub>2</sub> | 20                             | 150                       | 88              |

Так, например, угарный газ продуцируется водорослями, а углеводороды — лесной растительностью и микроорганизмами. Антропогенным прямым выделением углеводородов в воздух является использование ископаемого горючего в качестве топлива. Вследствие низкой химической активности метана, а следовательно, длительного срока существования, его содержание в воздухе оценивается в  $4,8 \cdot 10^8$  т, а естественная средняя концентрация в атмосфере составляет  $\approx 1,5$  млн<sup>-1</sup>. Жвачные животные ежегодно прибавляют к этому количеству несколько миллионов тонн, поскольку  $\approx 7\%$  потребляемой энергии выделяется в виде метана.

Подобное сравнение природного и антропогенного перемещения металлов — вследствие эрозии и деятельности горнодобывающей промышленности — дает совершенно иную картину: для одиннадцати металлов (Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, Cu, Ag, Zn) показано, что антропогенное перемещение металлов существенно больше, чем естественная эрозия.

**Области применения** рассматривают как количественный учет использования отдельных химических продуктов на конечной стадии их потребления. Технологическое применение в домашнем хозяйстве, промышленности, сельском хозяйстве, продуктах питания и т. д. определяет направления распространения химических веществ в окружающей среде и является основой для оценки возможных изменений окружающей среды.

Важное значение имеет характер применения, которое может быть закрытым и тем самым контролируемым (т. е. позволяющим в



случае необходимости осуществить уничтожение химического продукта) или открытым (т. е. имеется возможность распространения химического продукта в окружающую среду). Например, пестициды могут быть использованы в сельском хозяйстве или здравоохранении. Применение в сельском хозяйстве можно подразделить на защиту запасов при хранении (зерна, овощей и т. п.) и защиту растений на больших площадях, а в здравоохранении — применение в борьбе против вредных насекомых в зданиях и при противоэпидемических мероприятиях, например при обработке больших площадей против переносчиков малярии.

**Распространение в окружающей среде.** Причиной неконтролируемого глобального и регионального накопления химических продуктов является их тенденция к распространению, т. е. свойство выходить за пределы района их применения и тем самым появляться во всей окружающей среде. Это приводит к их нежелательному накоплению.

Скорость распространения, а именно выход за пределы района применения, зависит от вида применения, насколько оно является открытой или закрытой системой; кроме того, от физико-химических процессов, которые происходят на месте применения, от естественных процессов обмена между районом применения и прилегающей территорией, а также от химической структуры исследуемого вещества. Важной является технология применения. Например, обработка поля пестицидом с земли или с помощью авиации; наносится слой краски на поверхность изделия распылением или просто кистью. За счет таких отличий в технологии применения изменяется количество вещества, поступающее в окружающую среду с места применения.

Важными стадиями, определяющими подвижность и распределение в окружающей среде посторонних веществ, являются перенос между различными природными средами (водой, почвой, воздухом), их потребление и накопление в организмах, а также перенос веществ в этих средах, в частности живыми организмами.

Распределение химических соединений между воздухом, водой и почвой происходит в соответствии с их физико-химическими свойствами, факторы окружающей среды играют здесь решающую роль.

**Перенос почва — вода.** Для всех переходов химических продуктов через границу почва — водная фаза основную роль играют процессы адсорбции. *Адсорбцией* называют связывание молекул или атомов жидкой или газовой фаз на поверхности твердых тел.

Загрязняющие окружающую среду химические соединения адсорбируются в значительной мере на органическом материале почвы



(гумус) и на минеральной фракции, причем эта часть суммарной адсорбции зависит от свойств почвы.

Адсорбция играет основную роль в процессе перемещения химических соединений в почве, а также при испарении из почвы и поглощении растениями.

Адсорбция замедляет массоперенос в почве. Массоперенос растворенных химических веществ является функцией диффузии, конвекции и дисперсии веществ, а также их разложения абиотическими и биотическими реакциями.

*Десорбция* (обратный процесс) — вымывание адсорбированных веществ водой или солевыми растворами. Десорбция адсорбированных веществ никогда не идет до конца, так как может происходить необратимое встраивание загрязняющих веществ в слоистую структуру глинистых минералов или в пустоты гуминовых макромолекул, кроме того, возможно химическое взаимодействие загрязняющих веществ с гуминовыми компонентами почвы с образованием ковалентных связей и их включением в полимерные макромолекулы гуминовых компонентов.

*Диффузия* — процесс, в ходе которого молекулы, атомы или ионы в результате теплового движения перемещаются из области большей концентрации в меньшую. Этот процесс происходит независимо от течения воды. В пористом объеме почвы диффузия идет медленнее, чем в свободной жидкости.

*Конвекция* — принудительное перемещение растворенных веществ потоком воды. Она оценивается как произведение объемного потока воды (скорости фильтрации) и концентрации растворенных веществ в воде.

*Дисперсией* называют перераспределение растворенных веществ в движущейся в порах (почвы) воде, вызванное неоднородностью поля скоростей потока в каждом отдельно взятом объеме воды в поре. Дисперсия в сочетании с конвекцией вносит свой вклад в массоперенос химических веществ в грунтовых водах.

*Перенос воды — воздух.* Переход вещества в природных условиях из водного раствора в атмосферу называют летучестью. Этот процесс осуществляется в результате диффузии, обратный перенос называют *сухим осаждением* в воду; оба понятия относят не к равновесным, а к динамическим процессам.

Наряду с летучестью веществ из воды и их сухого осаждения из атмосферы в воду существуют и другие пути для материального обмена между водой и воздухом, например разбрызгивание ветром воды в море, влажное осаждение и удаление из атмосферы с дождем.



Доля таких путей переноса зависит от географического положения и климатических условий, а также от физико-химических свойств этих веществ.

В миграционных процессах между почвой и воздухом большое значение имеют обменные процессы жидкость — твердая фаза, жидкость — газ и твердая фаза — газ.

**Перенос почва — воздух.** Переход вещества из почвы в атмосферу путем диффузии в природных условиях называют *летучестью из почвы*, а обратный процесс — *сухим осаждением в почву*. Летучесть с влажной поверхности почвы существенно выше, чем с сухой. Химические вещества, которые внесены в толщу почвы, переносятся из более глубоких слоев к обедненному слою. Летучесть химических веществ из почвы в атмосферу зависит от свойств почвы, температуры, скорости ветра. Другим путем уноса вещества из почвы в атмосферу является перенос с пылью (ветровая эрозия), а в обратном направлении — *влажным осаждением* при их вымывании из воздуха дождем.

Так же, как и в случае перехода вода — воздух, доля каждого направления переноса зависит от физико-химических свойств вещества, типа почвы и климатических условий.

**Поступление и накопление в живых организмах.** В принципе, любое химическое вещество поглощается и усваивается живыми организмами. Равновесное состояние или состояние насыщения в процессе усвоения достигается в том случае, если его поступление и выделение из организма происходят с одинаковой скоростью; установившаяся при этом в организме концентрация называется концентрацией насыщения. Если она выше наблюдающейся в окружающей среде или продуктах питания, говорят об аккумуляции (накоплении) в живом организме. Аккумуляция живыми организмами химических элементов (веществ) из окружающей среды является одной из их косвенных функций. Ее характер зависит от вида организма и является одним из важных свойств, определяющих разнообразие живых организмов в биосфере.

Коэффициент аккумуляции означает отношение концентрации веществ в организме к концентрации его в окружающей среде или пище. У наземных животных (в том числе и у человека) биоаккумуляция происходит в основном за счет питания. У наземных высших растений существует несколько путей усвоения и перераспределения химических веществ:

— усвоение корневой системой и перенос в наземную часть растения сокодвижением;

— усвоение листьями летучих химических веществ, выделившихся из почвы;

— усвоение листьями химических веществ из частиц почвы и пыли.

Средняя концентрация в растении представляет собой результат комбинации различных путей поступления в него посторонних веществ.

**Географический и биотический перенос.** После того как произошло распределение поступивших в окружающую среду химических веществ между воздухом, водой и почвой, необходимо проследить их дальнейший перенос на более или менее далекие расстояния в результате действия различных физических факторов. Такой перенос называется *географическим*. Наряду с ним имеется также *биотический* перенос живыми организмами, в которых прошло биологическое накопление вредных веществ. В большинстве случаев географический перенос преобладает над биотическим и осуществляется главным образом через атмосферу и воду.

*Атмосферный перенос* — важнейший путь перемещения химических веществ в окружающей среде. Процессы перемешивания и переноса в тропосфере происходят быстро; обмен между тропосферой и стратосферой длится несколько лет. Атмосферный перенос локального масштаба происходит в течение нескольких минут, регионального — от часов до нескольких суток, а для глобального переноса необходимо время от нескольких суток до нескольких недель. Количественная оценка и прогноз переноса в воздухе на расстояние местного масштаба возможны, если имеется информация о вертикальной структуре атмосферы и господствующих ветрах. Глобальный перенос до полного перемешивания в пределах полушария составляет от 0,5 до 3 месяцев, а перемешивание между полушариями длится примерно один год.

Биотический перенос химических веществ организмами после их потребления и аккумуляирования происходит в результате активного перемещения животных (миграций в места зимовок), а также при передаче по цепи питания. К этому процессу относится и деятельность человека, в особенности если рассматривать хозяйственно важные материалы. Так, например, сельскохозяйственные продукты перемещаются на локальные и региональные расстояния (импорт сельскохозяйственной продукции из стран Африки и Латинской Америки — глобальный перенос).

**Устойчивость и способность к разложению.** Под устойчивостью понимают стойкость органических соединений в окружающей



среде. Различают целевую, желательную и нежелательную устойчивость вредного вещества. Целевая устойчивость химического вещества является предпосылкой для его технологического применения, она должна сохраняться на тот период времени, который совпадает с установленным сроком применения. Так, например, для пластмасс, лаков и красок, используемых в строительстве, желательна как можно большая устойчивость, т. е. минимальные химические изменения под влиянием окружающей среды, а вот поверхностно-активные вещества (ПАВ) должны обладать наименьшей устойчивостью в процессе применения. Разумеется, желательна по возможности высокая устойчивость всех материалов на период их хранения перед применением.

Нежелательная устойчивость различна для неорганических и органических веществ. Все неорганические химические продукты вследствие абсолютной устойчивости их элементов являются нежелательно устойчивыми, если их назначенный срок применения ограничен во времени.

Основным путем полного разложения органических веществ является их биологическая минерализация (т. е. до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и т. п.) в обычной почве и водных средах. Почти всегда она осуществляется определенной группой микроорганизмов, которые оказываются способными включать эти посторонние вещества в метаболические процессы, т. е. использовать их в качестве единственного источника углерода для питания. Полная минерализация субстрата в почве не достигается, всегда имеется остаточная концентрация, величина которой зависит от исходной концентрации. Минерализация органических веществ может происходить также абиотическим путем. Например, пески могут катализировать разложение адсорбированных хлорированных углеводов. Эта реакция идет и в темноте, т. е. не относится к классу фотохимических реакций.

**Превращение** посторонних химических веществ — это изменение их химической структуры под воздействием факторов окружающей среды. Различают абиотические и биотические превращения.

#### *Абиотические превращения*

1. Окислительные процессы с участием молекулярного кислорода (автоокисление)  $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROOH}$

— с участием атомарного кислорода

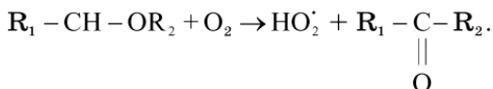


(эпоксидирование циклодиенового инсектицида альдрина до дильдрина);



— с участием озона  $O_3$  (озонолиз). Озон играет в атмосфере особую роль, так как является химически активным компонентом атмосферы. Озон поглощает излучение с  $\lambda \sim 200\text{--}300$  нм. В наибольшей степени он расходуется в реакциях с олефинами,  $NO$  и в незначительном объеме с  $NO_2$ . Озонолиз можно рассматривать как воздействие озона на кратные  $C=C$  связи. Таким образом, при разрыве оба атома углерода в продуктах реакции оказываются «заряжены» кислородом. Так, например, из олефинов в зависимости от их строения получают альдегиды или кетоны и соответственно их производные или продукты последующих реакций окисления, например карбоновые кислоты;

— с участием радикала пероксида водорода  $HO_2\cdot$  (образуется в атмосфере при окислении углеводородов):



В водном растворе пероксид существенно ускоряет фотохимическое разложение органических веществ, поступающих в окружающую среду.

Окислительные реакции в почве катализируются оксидами металлов. К таким реакциям можно отнести абиотическую минерализацию, например песками.

2. Восстановительные процессы. Абиотическое восстановление протекает в анаэробной среде под действием осадочных материалов.

Окислительно-восстановительная система  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ , а также связанные с белками порфирины, освобождающиеся при распаде биологических материалов, способны к переносу электронов с восстановленного органического субстрата на вредные вещества, поступившие в окружающую среду.

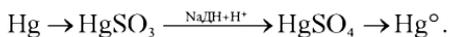
В качестве примера можно упомянуть восстановление нитрогруппы в пентахлорнитробензоле до аминогрупп:



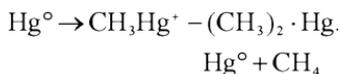
Восстановительное дехлорирование ДДТ и полное дехлорирование и ароматизация линдана до бензола:







Биологическое метилирование происходит во всех организмах, включая человека.



Во всех процессах метилирования участвуют производные витамина В<sub>12</sub>.

В результате лабораторных исследований установлено присоединение метильного радикала к палладию, таллию, свинцу, платине, золоту, олову, хрому, мышьяку, селену, теллуру, сере. В окружающей среде олово метилируется бактериями псевдомонадами. Метилолово действует огравляюще на центральную нервную систему высших организмов.

2. *Органические посторонние вещества.* При ферментативном взаимодействии организмов с органическими посторонними веществами возможны два процесса:

— разложение до неорганических продуктов: CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O, низкомолекулярных органических фрагментов, способных участвовать в природных циклах углерода;

— образование ксенобиотических веществ — метаболитов, которые также являются химическими веществами, посторонними для окружающей среды.

Далее идут вторичные процессы превращений. В конечном счете, могут образоваться вещества, растворимые в воде, у животных такие вещества легко выводятся из организма; если образуются вещества, растворимые в жирах, повышается их способность к накоплению в организмах.

В качестве примера связывания чуждого организму вещества с животными белками можно упомянуть связывание хлорфеноксиксусной кислоты альбумином. В почве посторонние вещества и продукты их превращений связываются, встраиваясь в макромолекулы гумина.

**Природа токсического действия.** Повреждающее (токсическое) воздействие химического элемента или его соединения проявляется на разных структурных уровнях живого организма: молекулярном, уровне живой клетки, отдельных органов, тканей и организма в целом. На молекулярном уровне имеют место процессы ингибирования ферментов, необратимые изменения макромолекул белков и нуклеиновых кислот и, как следствие, нарушение процессов метабо-



лизма. На клеточном уровне происходят изменения структуры и проницаемости мембран. Нарушение нормальной жизнедеятельности клеток вызывает расстройство функций органа, образуемого данными клетками. На уровне организма изменение функционирования органов проявляется характерными признаками отравления организма в виде замедления роста, ослабления репродуктивной функции (способности к самовоспроизведению и размножению), аномальных изменений физиологических параметров, хронических и онкологических заболеваний, преждевременного старения.

Повреждающее воздействие токсического химического соединения (элемента) зависит от единовременной дозы химического вещества и продолжительности поступления его в организм.

Количественная характеристика токсических веществ весьма сложна. О ней судят по результатам воздействия на живой организм, для которого характерна индивидуальная варибельность, то есть в группе животных могут присутствовать более или менее чувствительные. Поэтому изучение этого показателя необходимо проводить на группе животных, а не на единичном объекте. В качестве критериев используют среднелетальные дозы ( $ЛД_{50}$ )<sup>1</sup> и среднелетальные концентрации ( $ЛК_{50}$ )<sup>2</sup>.

На основании экспериментально устанавливаемых на подопытных животных значениях  $ЛД_{50}$  и  $ЛК_{50}$  вычисляют ПДК вредных для живых организмов веществ. Специфика токсического повреждающего действия химических элементов определяется механизмом их воздействия на разных уровнях организма. В связи с этим в токсикологии введены понятия: критический орган, критическая концентрация для клетки и органа, критический эффект. Дозу определяют в весовом количестве вещества в пересчете на 1 кг живой массы объекта (животного).

Иногда учитывают **время полувыведения** ( $t_{0,5}$ ), что означает период времени, в течение которого выводится из организма 1/2 поступившего вещества (яда). Оно может варьировать от нескольких часов до десятков лет у разных веществ.

Поступление жизненно необходимых химических соединений и токсичных веществ в организм человека и животных осуществляется

---

<sup>1</sup> Среднелетальная доза химического вещества — это доза, вызывающая при введении в организм гибель 50% подопытных животных.

<sup>2</sup> Среднелетальная концентрация вещества — это концентрация (мг/л), вызывающая при вдыхании в течение 2 ч гибель 50% подопытных животных.



тремя путями: ингаляционным, через желудочно-кишечный тракт (ЖКТ) и кожные покровы.

Органы, в которых при введении в организм химического вещества наблюдаются критические эффекты, называют органами — мишенями для данного вещества. Знание биохимических основ токсичности химических элементов и устойчивости живых организмов к действию загрязняющих веществ позволяет дать адекватную оценку влияния хозяйственной деятельности общества на природную среду. Для этого необходимо знание принципов и путей миграции, превращения и воздействия загрязняющих веществ на живые организмы и среду их обитания.

Быстрее всего токсичные вещества поступают в организм ингаляционным путем при вдыхании воздуха, загрязненного газообразными и пылеобразными химическими соединениями. Через дыхательные пути токсичные соединения поступают в виде молекул и микрочастиц (аэрозолей). В виде молекул в легкие проникают пары летучих и газообразных веществ (аммиака, оксидов серы и азота, ртути, низших углеводородов, простых эфиров и др.), в виде аэрозолей — большинство химических элементов в форме оксидов, солей, гидроксидов и кислот.

Через ЖКТ поступают токсичные вещества, содержащиеся в пище (кормах) и питьевой воде. В процессе движения пищи по ЖКТ токсичные вещества растворяются и всасываются через стенки кишечника и далее поступают в кровеносную систему. Кровь из ЖКТ вместе с растворенными веществами проходит через печень, где происходит детоксикация токсинов, вырабатываемых болезнетворными бактериями, и частично задерживаются некоторые химические токсиканты. При этом некоторые инородные для организма вещества — токсиканты — подвергаются в печени метаболизму. Метаболиты повреждают печень.

Через кожные покровы проникают в организм те вещества, которые растворяются в жировой составляющей кожных покровов; это прежде всего органические соединения и некоторые неорганические вещества. Чужеродные вещества проникают в организм чаще всего в производственных условиях при непосредственном контакте с загрязняющим веществом.



## 1.2. Классификация и распространенность химических элементов в окружающей среде

*Химический элемент* — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Разновидности одного и того же химического элемента, отличающиеся массой атомов, называются изотопами. Ядра атомов изотопов различаются числом нейтронов.

Среднее относительное содержание данного химического элемента в какой-либо природной системе (звезды, Солнечная система, планеты) называется его распространенностью, или кларком. Содержание элементов выражают в массовых или атомных долях, в процентах.

Космическое вещество состоит примерно на три четверти из водорода и гелия (по массе). В состав земной коры входят 88 химических элементов. Практически отсутствуют короткоживущие технеций, прометий, астат, франций и трансурановые элементы. Основными в земной коре являются восемь элементов: кислород, кремний, алюминий, натрий, железо, кальций, магний, калий. Их общее содержание составляет около 98,5 массовой доли, %. За ними следуют титан, фосфор, водород, марганец. Состав других элементов меньше 0,6 массовой доли, %.

В земной коре преобладают кислородные соединения: силикаты (наиболее распространены) и карбонаты. Менее распространены сульфаты и сульфиды. Ряд элементов встречается в природе в виде простых веществ в самородном состоянии (сера, железо, медь, серебро, золото).

Более 70% известных в настоящее время элементов входят в состав человеческого организма, причем более 99% массы человеческого тела приходится на долю макроэлементов (табл. 2).

Таблица 2

Содержание макроэлементов в организме человека

| Химический элемент | Массовой доли, % | Химический элемент | Массовой доли, % |
|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| Кислород           | 63,0             | Калий              | 0,25             |
| Углерод            | 20,0             | Сера               | 0,10             |
| Водород            | 10,0             | Натрий             | 0,15             |
| Азот               | 3,0              | Хлор               | 0,15             |
| Кальций            | 1,5              | Магний             | 0,04             |
| Фосфор             | 0,1              | Железо             | 0,004            |



*Макроэлементы* — химические элементы, содержание которых в живых организмах составляет от нескольких процентов до 0,01%.

Помимо этих элементов в обмене веществ (метаболизме) активно участвуют *микроэлементы* (содержание в живых организмах составляет менее 0,01%) — бор, алюминий, кремний, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк, мышьяк, селен, бром, стронций, молибден, кадмий, олово, йод и свинец. В среднем из 20 атомов человеческого организма: 13 — атомы водорода, 5 — кислорода и 2 — углерода.

Ультрамикроэлементы — это элементы, содержание которых в организме ниже  $10^{-5}\%$ . К ним относятся ртуть, золото, уран, торий, радий и др.

В. В. Ковальский, исходя из значимости для жизнедеятельности, подразделил химические элементы на: **жизненно необходимые** (незаменимые) — постоянно находятся в организме человека, входят в состав ферментов, гормонов и витаминов (H, O, Ca, N, K, P, Na, S, Mg, Cl, C, I, Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Mo, V) и **примесные** — эти элементы постоянно содержатся в организме животных и человека, биологическая роль их мало выяснена (Ga, Sb, Sr, Br, F, B, Be, Li, Si, Sn, Cs, Al, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Cr, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, U, Se).

Обнаружены в организме человека и животных: Sc, Tl, In, La, Pr, Sm, W, Re, Tb и др. (данные о количестве не выяснены).

### 1.3. Химический экологический фактор

Развитие и существование живых организмов неразрывно связаны с качеством природной среды, в которой они обитают. Природные условия, оказывающие влияние на жизнедеятельность организмов, называют *экологическими факторами*. К важнейшим из них относится *химический фактор*, характеризующий качественно и количественно химический состав среды обитания.

Химический фактор природной среды определяет допустимые изменения химического состава среды, в рамках которого сохраняет жизнедеятельность организма.

Сущность химического экологического фактора вытекает из закона толерантности Шелфорда и основных закономерностей миграции химических загрязнений в природной среде, их поступления в живые организмы. Согласно *закону толерантности*: существование живого организма невозможно при недостатке или избытке конкретного жизненно необходимого химического элемента в среде обитания в доступной для организма форме.



Графическое изображение закона толерантности для  $i$ -го химического элемента приведено на рисунке 1.

### Интервал толерантности

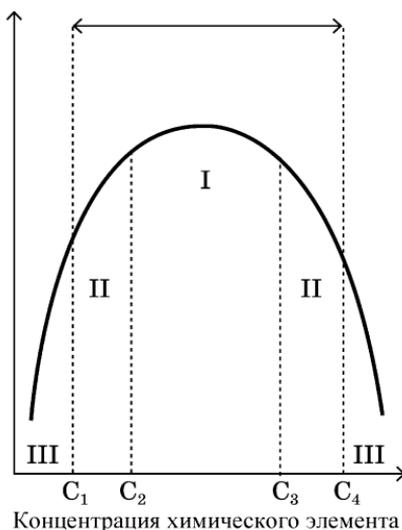


Рис. 1

Зависимость биологической активности организма от концентрации жизненно необходимого химического элемента

Кривая толерантности для жизненно необходимого элемента имеет колоколообразный вид. В зависимости от концентрации ( $C$ ) элемента и соответствующей биологической активности организма выделяют три зоны: оптимума (I), угнетающего (II) и летального (III) действия.

Зона оптимума биологической активности организма находится в интервале концентраций элемента от  $C_2$  до  $C_3$ ; зоны угнетающего действия расположены слева и справа от зоны оптимума и определены интервалами концентраций элемента от  $C_1$  до  $C_2$  и от  $C_3$  до  $C_4$  соответственно; зоны летального действия находятся в интервалах концентраций элемента  $C < C_1$  и  $C > C_4$ . Интервал концентраций химического элемента, расположенный между зонами летального действия (от  $C_1$  до  $C_4$ ), называют *интервалом толерантности*  $i$ -го химического элемента.

Из закона толерантности следует, что отклонение концентрации  $i$ -го жизненно необходимого химического элемента в доступной для живого организма форме как в большую, так и в меньшую сторону от



естественного (фонового) значения в среде обитания, т. е. в окружающей природной среде, недопустимо.

Для химических элементов, которые не относятся к жизненно необходимым, кривая толерантности имеет вид плато с более или менее крутым спуском (рис. 2). Такой вид означает, что отсутствие данного элемента в среде обитания организма или его малые концентрации ( $C < C_1$ ) не отражаются на биологической активности организма (зона I), однако дальнейшее увеличение концентрации, вызванное загрязнением среды обитания данным элементом, начинает угнетать биологическую активность организма (зона II) и приобретает характер летального действия (зона III).

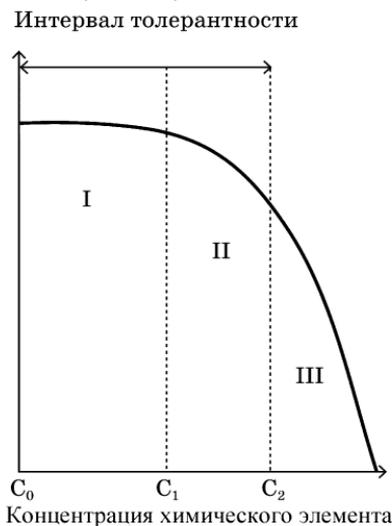


Рис. 2

Зависимость биологической активности организма от концентрации небиогенного химического элемента

Рассмотренный закон толерантности позволяет дать следующее определение: *химическое загрязнение* — такое поступление в природную среду (атмосферу, гидросферу и почву) химических элементов и их соединений, при котором превышаются пороговые, допустимые для живых организмов концентрации, т. е. когда концентрация химического элемента в среде обитания выходит за пределы интервала толерантности. Приведенное определение понятия «химическое загрязнение природной среды» согласуется с принятым нормативным показателем «предельно допустимая концентрация (ПДК)», т. е. официально разрешенным безвредным количеством вещества в объекте (почва, вода,



воздух, корма, продовольственное сырьё и др.). Системы ПДК периодически пересматриваются с учетом накопленных (новых) данных.

## 1.4. Биологическая роль химических элементов

В живых организмах выявлено около 70 элементов, из них около 50 присутствуют постоянно. По количественному содержанию в живой материи биогенные элементы делят на 2 группы: макро- и микроэлементы. Содержание макроэлементов (O, C, H, Ca, K, N, P, S, Mg, Na, Cl, Fe) в организме превышает 0,001%, микроэлементов (Cu, Mn, Zn, Ba, Co и др.) — менее 0,001%. Биологическая роль химических элементов в живом организме чрезвычайно важна.

Главная функция макроэлементов состоит в построении тканей, поддержании постоянства осмотического давления, ионного и кислотно-основного состава.

Микроэлементы, входя в состав ферментов, гормонов, витаминов, биологически активных веществ в качестве комплексообразователей или активаторов, участвуют в обмене веществ, процессах размножения, тканевом дыхании, обезвреживании токсических веществ. Микроэлементы активно влияют на процессы кроветворения, окисления-восстановления, проницаемость сосудов и тканей. Макро- и микроэлементы — кальций, фосфор, фтор, йод, алюминий, кремний — определяют формирование костной и зубной тканей.

Гемсодержащий микроэлемент железо является простатической группой семейства гемопротеидов. Наиболее известным представителем является гемоглобин, который транспортирует кислород от альвеол лёгких к тканям (рис. 3). Гемоглобин состоит из 4 субъединиц, представляющих две идентичные пары типа  $\alpha_2\beta_2$ .

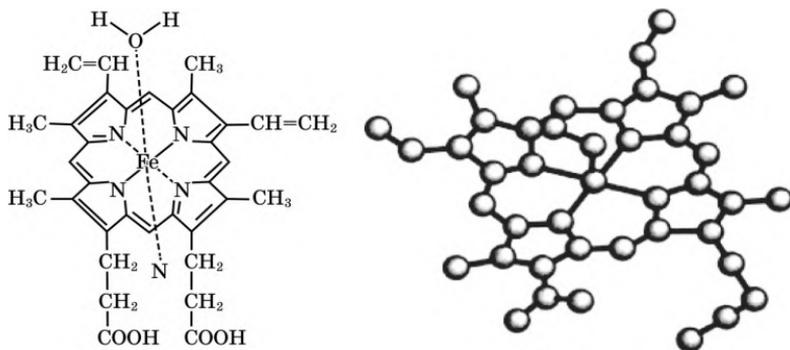


Рис. 3

Молекула гемоглобина



Выявлено немало заболеваний, связанных с недостатком или избыточным накоплением различных микроэлементов. Такого рода закономерности связаны с тем, что в организме человека поддерживается баланс оптимальных концентраций биогенных элементов — химический гомеостаз.

Для живого организма вреден не только недостаток, но и избыток биогенных элементов, так как при этом нарушается химический гомеостаз. Например, при поступлении избытка марганца с пищей в плазме повышается уровень меди (синергизм марганца и меди), а в почках он снижается (антагонизм). Повышение содержания молибдена в продуктах питания приводит к увеличению количества меди в печени. Избыток цинка в пище вызывает угнетение активности железосодержащих ферментов (антагонизм цинка и железа).

Минеральные компоненты, которые в ничтожно малых количествах являются жизненно необходимыми, при более высоких концентрациях становятся токсичными. Биогенные элементы нашли широкое применение в сельском хозяйстве. Добавление в почву незначительных количеств микроэлементов — бора, меди, марганца, цинка, кобальта, молибдена — резко повышает урожайность многих культур.

Оказывается, что микроэлементы, увеличивая активность ферментов в растениях, способствуют синтезу белков, витаминов, нуклеиновых кислот, сахаров и крахмала. Некоторые из химических элементов положительно действуют на фотосинтез, ускоряют рост и развитие растений, созревание семян. Микроэлементы добавляют в корм животным, чтобы удовлетворить потребности организма и повысить их продуктивность.

Основой для изучения свойств элементов и, в частности, их биологической роли является периодический закон Д. И. Менделеева. Физико-химические свойства, а следовательно, их физиологическая и патологическая роль, определяются положением этих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Как правило, с увеличением заряда ядра атомов увеличивается токсичность элементов данной группы и уменьшается их содержание в организме. Уменьшение содержания связано с тем, что многие элементы длинных периодов из-за больших атомных и ионных радиусов, высокого заряда ядра, сложности электронных конфигураций, малой растворимости соединений плохо усваиваются живыми организмами. В организме в значительных количествах содержатся легкие элементы *s*- и *p*-блоков.



К макроэлементам относятся *s*-элементы первого (водород), третьего (натрий, магний) и четвертого (калий, кальций) периодов, а также *p*-элементы второго (углерод, азот, кислород) и третьего (фосфор, сера, хлор) периодов. Все они жизненно необходимы. Большинство остальных *s*- и *p*-элементов первых трех периодов (Li, B, Al, F) физиологически активны. К физиологически активным относят некоторые *s*- и *p*-элементы четвертого и пятого периодов: стронций, мышьяк, селен, бром.

Среди *d*-элементов жизненно необходимы в основном элементы четвертого периода: марганец, железо, цинк, медь, кобальт.

*d*-элементы пятого и шестого периодов, за исключением молибдена, не проявляют выраженной положительной физиологической активности. Молибден же входит в состав ряда окислительно-восстановительных ферментов и играет большую роль в протекании биохимических процессов.

Некоторые *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды) в ничтожных количествах содержатся в организме человека, наличие многих из них пока не установлено. Как правило, они высокотоксичны, образуют устойчивые соединения с комплексонами, полифосфатами, полифенолами, оксикислотами и другими полиидентатными лигандами. Поэтому попадание их в организм может изменить течение многих биохимических реакций.

Сходство и различие биологического действия связаны с электронным строением атомов и ионов. Близкие значения атомных и ионных радиусов, энергий ионизации, координационных чисел, склонность к образованию связей с одними и теми же элементами в молекулах биолигандов обуславливают эффекты замещения элементов в биологических системах. Такое замещение ионов может происходить как с усилением (синергизм), так и с угнетением активности (антагонизм) замещаемого элемента.

Например, *s*-элементы IA-группы склонны образовывать связи с атомом кислорода, все они находятся в растворе в виде гидратированного иона  $\text{Э}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ . Сходство лития с натрием обуславливает их взаимозамещаемость, причем, как правило, они являются синергетиками. Рубидий и цезий по физико-химическим характеристикам сходны с калием, поэтому в организме они могут замещать друг друга.

*s*-элементы IIA-группы входят в состав биомолекул, связываясь через атом кислорода с анионами полифосфатов, фосфатов, карбонатов, карбоновых кислот. Сходство физико-химических характеристик ионов  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  обуславливает их взаимозамещаемость. Это объяс-



няет ингибирование магнийсодержащих ферментов при попадании в организм бериллия, т. е. бериллий — антагонист магния. Кальций по своим свойствам близок к стронцию и барию, поэтому эти ионы могут замещать друг друга в биосистемах. При этом наблюдаются как случаи синергизма, так и антагонизма.

Для *d*-элементов более характерно горизонтальное сходство, чем вертикальное. Ионы двухвалентных марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка имеют сходные физико-химические характеристики: электронную структуру, близкие радиусы ионов, координационные числа 4 и 6, близкое значение констант устойчивости с биолигандами. Перечисленные элементы, за исключением цинка, стимулируют процесс кроветворения. Все они усиливают обмен веществ, влияют на биосинтез. В биосистемах они выступают как в качестве синергетиков, так и антагонистов.

Синергизм *3d*-элементов проявляется в том, что введение в рацион животных солей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  увеличивает продуктивность и повышает качество молока.

Элементы IVA-группы входят в состав биомолекул, связываясь с атомами различных элементов. Углерод образует полимерные гомоцепи и соединяется с водородом, кислородом, азотом, серой, селеном и йодом. Остальные же элементы этой группы образуют преимущественно связи через атом кислорода, а свинец через серу. Различный характер связи элементов этой группы обуславливает практическое отсутствие их взаимозамещаемости, а склонность свинца образовывать связь с атомами серы определяет его токсическое действие (блокирование сульфгидрильных групп ферментов).

*p*-элементы VA-группы также входят в состав биомолекул. Для азота в биомолекулах характерны связи с углеродом и водородом. Фосфор связывается через кислород; мышьяк, сурьма и висмут — через кислород и серу.

Элементы VIA-группы образуют в биомолекулах связи с различными элементами, в том числе и друг с другом. Кислород резко отличается по физико-химическим характеристикам от серы и селена, в то время как эти элементы сходны по свойствам и могут взаимно замещаться в биохимических реакциях, например в процессах белкового обмена. Обычно они выступают в качестве синергистов.

*p*-элементы VIIA-группы — бром и хлор — обычно находятся в организме в виде гидратированных ионов, а фтор и йод — в связанном состоянии. По физико-химическим характеристикам и склонности к координации с биогенными элементами фтор резко отличается от других галогенов, поэтому он мало участвует в замещении ионов



хлора, брома и йода. Три последних элемента близки по свойствам и замещают друг друга в организме. При этом они проявляют как синергизм, так и антагонизм.

Взаимосвязь между физико-химическими характеристиками элементов и их биологическим действием позволяет прогнозировать результат поступления различных соединений этих элементов в организм человека и животных.

Химические элементы поступают в живые организмы из окружающей среды различными путями. Основные пути поступления химических элементов в организмы представлены на рисунке 4.

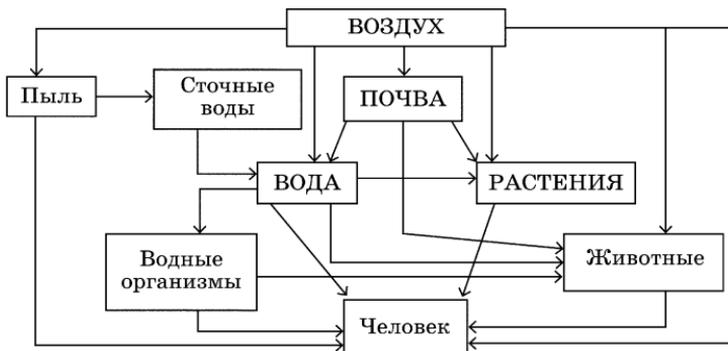


Рис. 4

Пути поступления химических элементов в живые организмы

## Контрольные вопросы

1. Какие стадии определяют подвижность и распределение посторонних веществ в окружающей среде?
2. Какие виды устойчивости вредных веществ вы знаете?
3. Основные абиотические процессы превращения посторонних веществ.
4. Биотические превращения и их результаты.
5. Какова природа токсического действия вредных веществ на живые организмы?
6. Классификация элементов по содержанию в живых организмах.
7. Закон толерантности Шелфорда и его графическое изображение.
8. Биологическая роль химических элементов в живых организмах. Гемоглобин.
9. Пути поступления химических веществ в организм.



## 2. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ГЕОСФЕР ЗЕМЛИ

### 2.1. Геосферы Земли

В результате длительных процессов, происходящих на Земле, она приобрела современное строение. Вокруг тяжелого ядра планеты в конечном итоге сформировалась геосфера Земли. Возникновение *геосфер* — концентрически расположенных слоев, различающихся по химическому составу и агрегатному состоянию, связано с дифференциацией вещества при формировании и в ходе последующей эволюции нашей планеты. С географических позиций выделяют *внутренние и внешние геосферы*. В число первых входит земная кора (5–70 км), мантия (2300 км) и ядро (6372 км), заключающие в себе почти всю массу планеты (от нижней границы Земли на уровне моря). Дифференциация вещества внутренних геосфер и пополнение её продуктами атмосферы, гидросферы и отчасти земной коры продолжают до настоящего времени. Некоторые общие характеристики геосфер приведены в таблице 3. Поверхность планеты, гидросферу, нижний слой атмосферы и верхний слой земной коры объединяют также под названием *географическая оболочка*, которая стала местом возникновения жизни и эволюции разнообразных форм.

Таблица 3

Характеристики геосфер Земли

| Геосферы                      | Расстояние до нижней границы от поверхности Земли на уровне моря, км | Объём, $10^{18} \text{ м}^3$ | Масса, $10^9 \text{ Гт}$ | Доля массы геосферы от массы планеты, % |
|-------------------------------|--|------------------------------|--------------------------|---|
| Атмосфера (до высоты 2000 км) | —  | 1320                         | 0,005                    | $10^{-6}$                               |
| Гидросфера                    | 11,02  | 1,4                          | 1,4                      | 0,02                                    |
| Земная кора                   | 5–70   | 10,2                         | 28,5                     | 0,48                                    |
| Мантия                        | до 2900  | 896,6                        | 4013                     | 67,2                                    |
| Ядро                          | 6371   | 175,2                        | 1934                     | 32,3                                    |

Согласно В. И. Вернадскому, жизнь подчиняет себе другие планетарные процессы, определяя химическое состояние наружной коры нашей планеты. Живые организмы, существующие, стареющие и умирающие в течение сотен миллионов лет, порождают всеобщий



планетарный процесс — миграцию химических элементов, движение земных атомов. Живое вещество рассматривается В. И. Вернадским в качестве носителя свободной энергии в биосфере.

Живые организмы (биота), принимая участие во многих процессах, внесли решающий вклад в преобразование химического состава географической оболочки Земли. Вся область распространения жизни: нижняя атмосфера до высот 6–7 км, вся толща океаносферы, самый верхний слой земной коры с подземными водами, а также области геосфер, в той или иной степени преобразованные деятельностью биоты в предшествующие периоды, называются **биосферой**.

*Биосфера* (от *греч.* биос — жизнь, сфера — шар) — наружная оболочка Земли, область распространения жизни, которая включает все живые организмы и все элементы неживой природы, образующие среду обитания. Биосфера включает нижнюю часть *атмосферы* (азробиосферу), всю гидросферу (гидробиосферу) — океаны, моря, поверхностные воды суши, *террабиосферу* — поверхность самой суши, а также *литосферу* (литобиосферу) — верхние горизонты твердой земной оболочки. Верхней границей биосферы является озоновый слой. Нижней границей биосферы считаются донные отложения океана и верхние горизонты литосферы, подвергающиеся воздействию живых организмов. *Биотические компоненты* биосферы включают растения, животных и микроорганизмы. К биосфере относится человеческое общество. Кроме того, биосфера есть область превращения космической энергии. Согласно В. И. Вернадскому, живое вещество рассматривается как особое проявление термодинамических, физических и химических условий планеты, способное организовать их таким образом, чтобы иметь максимальную во времени и пространстве устойчивость своей структуры. Иначе говоря, биосфера — это геологическая земная оболочка, не только охваченная жизнью, но и структурно ею организованная. На химическом уровне организованности гидросфера, атмосфера и литосфера рассматриваются как сложные химические тела, имеющие свою горизонтальную, вертикальную (пространственную), а также временную структуру.

В основе жизни находится обмен веществ между организмами и средой, заключающийся в ассимиляции, метаболизме и диссимиляции вещества. Все это — химические процессы. Обмен веществом, происходящий на уровне индивидуума, в конечном счёте формирует более сложные и разнонаправленные процессы на уровне экологических систем и биосферы в целом.

Познание механизма «планетарного метаболизма», количественная оценка динамики глобальных биогеохимических циклов и



характеристика их устойчивости по отношению к внешним воздействиям (прежде всего, антропогенным) относятся к важнейшим задачам экологической химии.

## 2.2. Химия атмосферы

### 2.2.1. Общая характеристика атмосферы (состав и тепловой режим)

**Атмосферой** называется газовая оболочка Земли, вращающаяся вместе с ней. Атмосфера состоит из смеси газов, водяных паров и мелких частиц твердых веществ. Основа атмосферы — воздух, представляющий собой смесь газов, в первую очередь азота, кислорода, озона, углекислого газа. С точки зрения химии воздух — это раствор кислорода, диоксида углерода и других газов в азоте. Атмосфера Земли уникальна по содержанию разных газов, в т. ч. инертных. Общая масса атмосферы составляет примерно  $5,15 \cdot 10^{15}$  т. Верхняя её граница лежит на высоте около 1000 км над уровнем моря; выше располагается так называемая корона Земли, простирающаяся на расстояние около 20 тыс. км и состоящая главным образом из водорода и гелия. Атмосфера обладает наименьшей массой из всех других геосфер нашей планеты: она составляет примерно 1/1000 массы гидросферы и около 1/100000 массы земной коры.

Отличительной чертой атмосферы является высокая подвижность. Время вертикального перемешивания в слое толщиной 11 км — 2,5 месяца. Еще одна важная характеристика атмосферы — это постоянство состава главных компонентов и чрезвычайно высокая изменчивость множества малых примесей воздуха.

Благодаря своему составу атмосфера способна регулировать температуру и отражать опасную для живых организмов часть коротковолновой солнечной радиации, что делает возможным существование жизни на земле. Атмосфера определяет погоду и перемешивание воздушных масс. Она является одной из важнейших составляющих круговорота вещества в биосфере. Знание процессов, происходящих в атмосфере, позволяет определить возможный критический порог давления на окружающую воздушную среду с тем, чтобы не допустить нежелательных последствий изменения её состава и функциональных связей с другими составляющими биосферы.

Атмосфера образовалась путем химических и фотохимических процессов, происходящих на земле и под влиянием солнечного излучения. Она хорошо перемешана и постоянна до высоты 100 км (*гомосфера*). Выше (до 800 км) имеет место диффузионное разделение га-



зов с преимущественным преобладанием вначале кислорода, затем гелия и водорода. Этот слой, сильно меняющийся по составу, называется *гетеросферой*.

Основной состав атмосферы (близ земной поверхности) включает четыре газа (табл. 4): азот, кислород, аргон, углекислый газ. Азот постоянен в гомосфере. Фотохимически диссоциирован на больших высотах в *термосфере*. Кислород постоянен в гомосфере. Фотохимически диссоциирован в термосфере, а также в некоторой степени в мезосфере и стратосфере. Аргон постоянен в гомосфере. На больших высотах возрастает благодаря диффузионному разделению.

Таблица 4

**Химический состав сухого воздуха тропосферы**

| Газ             | Содержание, %        |                       | Газ             | Содержание, %                        |                      |
|-----------------|----------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------------------|----------------------|
|                 | массовая доля        | объёмная доля         |                 | массовая доля                        | объёмная доля        |
| N <sub>2</sub>  | 75,52                | 78,09                 | NH <sub>3</sub> | < 10 <sup>-4</sup>                   | < 10 <sup>-6</sup>   |
| O <sub>2</sub>  | 23,15                | 20,95                 | CH <sub>4</sub> | 0,8·10 <sup>-4</sup>                 | 1,4·10 <sup>-5</sup> |
| Ar              | 1,28                 | 0,93                  | H <sub>2</sub>  | 3,5·10 <sup>-6</sup>                 | 5,0·10 <sup>-6</sup> |
| CO <sub>2</sub> | 0,046                | 0,03                  | Xe              | 3,9·10 <sup>-5</sup>                 | 8,0·10 <sup>-5</sup> |
| Ne              | 1,2·10 <sup>-3</sup> | 1,8·10 <sup>-4</sup>  | NO <sub>x</sub> | 8·10 <sup>-5</sup>                   | 5,0·10 <sup>-5</sup> |
| He              | 7,2·10 <sup>-5</sup> | 5,24·10 <sup>-4</sup> | O <sub>3</sub>  | 10 <sup>-5</sup> ...10 <sup>-6</sup> | 2,0·10 <sup>-6</sup> |
| Kr              | 3,3·10 <sup>-4</sup> | 1,0·10 <sup>-4</sup>  | SO <sub>2</sub> | —                                    | < 1·10 <sup>-6</sup> |

Следующие газы являются постоянными в гомосфере, но на больших высотах их концентрации возрастают благодаря диффузионному разделению.

Масса *атмосферы* составляет 9·10<sup>-5</sup>% от массы Земли. В таблице 5 схематически изображено ее строение до высоты 150 км. Выше 150 км примерно до 1000 км простирается экзосфера, ниже — термосфера (110–150 км), мезосфера (70–100 км), стратосфера (30–60 км), и самый нижний слой составляет тропосферу (до 10 км). 90% массы всей атмосферы сосредоточено в слое до 16 км, выше 100 км находится одна миллионная часть всей массы атмосферы.

Источником почти всей энергии на Земле служит Солнце. Основное количество энергии Солнца поступает в виде коротковолновой радиации. Максимальная интенсивность приходится на длину волны 470 нм, т. е. на видимую часть спектра. Земная атмосфера прозрачна для радиации в диапазоне от 320 до 400 нм. При поглощении радиации в этом спектральном диапазоне *подстилающая поверх-*



ность (суша, поверхность океанов) нагревается и, как всякое нагретое тело, в свою очередь излучает в инфракрасном диапазоне. Часть этого излучения поглощается воздухом, в результате чего возникает конвекция — подъем нагретого воздуха. По мере подъема происходит выхолаживание, и, следовательно, должен наблюдаться отрицательный высотный градиент температуры.

Таблица 5

Схема вертикальной структуры атмосферы

|   |  |     |     |     |     |     |     |             |     |     |
|---|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------|-----|-----|
| 150 км<br>140 км<br>130 км<br>120 км<br>110 км      | <b>ГЕТЕРОСФЕРА</b>   |     |     |     |     |     |     | Термосфера  |     |     |
|   |  |     |     |     |     |     |     | Ионосфера   |     |     |
| 100 км<br>90 км<br>80 км<br>70 км<br>60 км<br>50 км | <b>ГОМОСФЕРА</b>   |     |     |     |     |     |     | Мезопауза   |     |     |
|   |  |     |     |     |     |     |     | Мезосфера   |     |     |
|   |  |     |     |     |     |     |     | Стратопауза |     |     |
| 40 км<br>30 км<br>20 км                             | Озоновый экран<br>Максимальная мощность (500 м) озонового слоя на высоте 25 км |     |     |     |     |     |     | Стратосфера |     |     |
|   |  |     |     |     |     |     |     | Тропопауза  |     |     |
| 10 км   | <b>ТРОПОСФЕРА</b>  |     |     |     |     |     |     |             |     |     |
| 0   | 160  | 200 | 240 | 280 | 320 | 360 | 400 | 440         | 480 | 500 |
| Температура, К                                      |  |     |     |     |     |     |     |             |     |     |

Термическая структура атмосферы неоднородна. Нижняя часть — *тропосфера* — достигает высоты 10 км, характеризуется понижением температуры с 280 до 200 К. Выше выделяется *тропопауза* стабильно низкой температурой (до 20 км), за которой следует *стратосфера* (новое повышение температуры до уровня 280 К до высоты 60 км). Выше, до уровня 60–80 км, выделяется стратопауза. *Мезосфера* распространяется до высоты 90 км с понижением температуры до 200 К. За ней следует *мезопауза*, выше которой отмечается новое повышение температуры. Этот значительный скачок температуры определяется областью *термосферы*. Повышение температуры в термосфере (до 130 км и выше) обусловлено поглощением верхней атмосферой Земли энергии Солнца. Температура здесь повышается до 480 К.



Водяные пары являются одним из основных поглотителей теплового излучения как Солнца, так и земной поверхности. Эта малая и переменная по количеству составляющая (от 3 до  $2 \cdot 10^{-5}\%$ ) оказывает решающее влияние на термический режим тропосферы.

Тепловой режим стратосферы определяется в основном содержанием в ней другого компонента — озона. Образование и разрушение озона описывается уравнениями:

- 1)  $O_2 + h\nu \rightarrow 2O$  ( $\lambda < 242$  нм);
- 2)  $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + O$  ( $\lambda < 392$  нм);
- 3)  $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$ ;
- 4)  $O_3 + O \rightarrow 2O_2 + 392\ 180$  кДж.

Как видно из этих уравнений, коротковолновое УФ-излучение Солнца, поглощаемое в процессах (1) и (3), трансформируется в тепловую энергию, выделяющуюся в реакции (4). Выделение тепловой энергии при разрушении озона приводит к изменению знака высотного градиента, называемому температурной инверсией.

Благодаря термическому расслоению атмосферы в верхней и нижней ее частях циркуляция происходит независимо друг от друга.

Как же распределяется энергия, поступающая от солнца? Из 1050 ккал энергии (1 ккал = 4,19 кДж), поступающей ежегодно на единицу площади (1 см<sup>2</sup>) на верхней границе атмосферы, 275 ккал отражается облаками и 75 ккал — подстилающей поверхностью (главным образом ледяными шапками континентов и плавающими льдами). В самой атмосфере молекулами различных газов и частицами аэрозолей поглощается энергия, эквивалентная 250 ккал.

Значительная часть коротковолновой радиации [450 ккал/(см<sup>2</sup>·год)] достигает подстилающей поверхности и поглощается ею. Выделившаяся в результате этого энергия переизлучается в атмосферу в форме более длинноволновой ИК-радиации, а также расходуется на испарение воды и конвективное движение масс воздуха. На долю последних процессов в годовом исчислении приходится в сумме 300 ккал энергии. Вся она в конечном счете идет на разогрев атмосферы, поскольку затраченная на испарение воды теплота выделяется при конденсации. Таким образом, приходная часть теплового баланса атмосферы включает:



|                                       | [в ккал/(см <sup>2</sup> ·год)] |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| Коротковолновое излучение Солнца      | 250                             |
| Конденсация воды                      | 220                             |
| Конвекция                             | 80                              |
| ИК-излучение подстилающей поверхности | 1075                            |
| Итого:                                | 1625                            |

Расходная часть баланса состоит из рассеиваемой в космосе радиации самой атмосферы (625 ккал) и переизлучаемой в направлении подстилающей поверхности энергии (1000 ккал). В сумме это составляет 1625 ккал/(см<sup>2</sup>·год). Более 2/3 из 1450 ккал/см<sup>2</sup>, поглощаемых ежегодно подстилающей поверхностью, поступает из атмосферы. Другими словами, главным источником теплоты для земной поверхности служит атмосфера.

Неравномерность нагревания земной поверхности, зависящая от угла падения солнечных лучей, является основной причиной градиента температуры между высокоширотными (полярными) и экваториальными областями. Наличие такого градиента, а также вращение Земли служат причиной циркуляции атмосферы — сложной системы воздушных течений.

Роль циркуляционных процессов в формировании климатической системы Земли очень велика: благодаря им сглаживаются контрасты температуры, а также усредняется состав основных компонентов воздуха. В обоих полушариях, северном и южном, образуются устойчивые воздушные течения — пассаты с общим направлением от субтропических районов к экватору. По мере нагревания воздух поднимается вверх и на больших высотах поворачивает к полюсам, вновь опускаясь в субтропических широтах. Таким образом, в обоих полушариях формируются замкнутые циркуляционные ячейки, разделенные в районе экватора так называемой внутритропической зоной конвергенции. Ширина её составляет несколько сотен километров, в течение года она перемещается в полушарие, в котором в настоящее время лето. Эта зона характеризуется ослаблением ветра и усилением конвекции и служит препятствием обмену воздушными массами между полушариями.

## 2.2.2. Химические процессы в атмосфере

К особенностям химических процессов в атмосфере можно отнести следующие.



1. Большинство химических реакций инициируется не термически, а фотохимически, то есть при воздействии квантов света, полученных в результате излучения Солнца.

2. Атмосфера Земли — окислительная (за счет содержащегося в воздухе кислорода), в ней преобладают окислительно-восстановительные реакции.

3. Для атмосферных процессов характерны ценные реакции, то есть реакции, протекающие в несколько стадий с участием промежуточных продуктов — реакционно-способных радикалов ( $\text{HO}^\circ$ ,  $\text{CH}_3^\circ$ ,  $\text{O}^\circ$ ,  $\text{NO}^\circ$ ,  $\text{P}^\circ$  и др.).

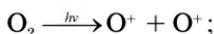
4. В химических и фотохимических превращениях образуются разнообразные неорганические и органические соединения, в ряде случаев токсичные.

5. Продукты реакций могут переноситься на дальние расстояния и длительное время сохраняться в атмосфере (например, в виде аэрозолей).

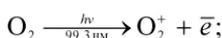
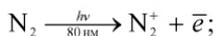
Начинаются химические реакции с высоты 25 км, когда концентрация газов  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  достигает величины  $10^9 \text{ см}^{-3}$  (число частиц газа, содержащихся в  $1 \text{ см}^3$  газовой смеси) и становится заметным поглощение жесткой УФ-составляющей солнечной радиации. Область атмосферы, где происходят химические реакции, часто называются хемосферой.

В атмосфере:

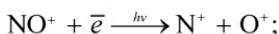
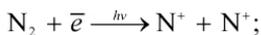
— реакция диссоциации:



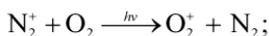
— реакции поглощения:



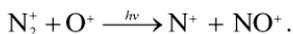
— реакция диссоциативной рекомбинации:



— реакция переноса заряда:



— реакции переноса заряда с разрывом связи (обмен атомов):

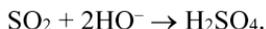
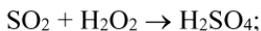
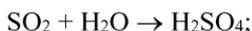
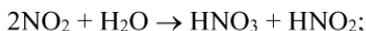


Все эти реакции экзотермические и протекают с участием ионизированных атомов, атомных и молекулярных радикалов.

В атмосфере содержится более 500 органических соединений. Это ациклические, полиядерные ароматические углеводороды и их производные — альдегиды, кетоны, спирты, органические кислоты, эфиры и т. д. В атмосфере Земли содержится также большое количество радикалов органического и неорганического происхождения, или могут быть отдельные атомы, молекулы, группы атомов радикалы  $\text{HO}^\circ$ ,  $\text{HO}_2^\circ$ ,  $\text{R}(\text{CH}_3^\circ, \text{C}_2\text{H}_5^\circ)$  и т. д.

В химических превращениях в тропосфере важную роль играет гидрофильный радикал  $\text{HO}^+$  (время жизни около 1 с) и, в меньшей степени, гидроксипероксидозный радикал  $\text{HO}_2^-$  (время жизни около 1 минуты). Они являются окислителями.

Большую роль в атмосферных химических процессах играет атмосферная влага, так как многие газовые компоненты обладают высокой растворимостью ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$  и др.). Примером химических реакций в каплях является процесс образования дождевой влаги с величиной pH, равной 6:3 (так называемые «кислотные дожди»):



Различные газовые составляющие атмосферы имеют разное время жизни. К долгоживущим (до 10 и более лет) относятся инертные газы, азот, до нескольких лет в атмосфере может находиться  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , до нескольких недель и суток —  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Разное время жизни имеют и твердые частицы, содержащиеся в атмосфере, оно зависит от их размеров и высоты.

Многие из органических и неорганических составляющих атмосферы входят в состав аэрозолей — взвесей твердых и жидких частиц в газообразной среде. Наиболее сильно действуют на организм человека тонкодисперсные аэрозоли с размером частиц меньше 0,1 мкм. Например, сажа (радиус частиц 3–5 нм) не только вредно действует на организм человека и животных, но и, поглощая солнечную и земную радиацию, существенно влияет на термический режим климата планеты.



### 2.2.3. Химические процессы в тропосфере

Тропосфера — нижняя часть атмосферы до высоты 10 км. Она является наиболее перемешивающейся частью атмосферы. В тропосфере температура воздуха с высотой уменьшается в среднем на  $0,5^{\circ}\text{C}$  на 100 м. Область от 20 до 150 км называют **хемосферой**, ибо в ней протекает большинство фотохимических процессов; часть атмосферы от 100 до 400 км называют **ионосферой**, поскольку здесь господствует ионизация, а еще выше — и диссоциация многих компонентов атмосферы.

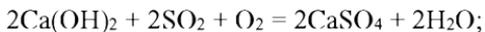
Современная атмосфера сформировалась около 2 млрд лет назад и поддерживается биогенными процессами. За последние 100 лет изменение атмосферы составило по кислороду 0,01–0,02% в сторону уменьшения. Масса кислорода в современной атмосфере составляет  $1,5 \cdot 10^{15}$  т. За последние 50 лет в среднем количество кислорода ежегодно уменьшается на 10 млрд т, и его использовано столько же, сколько за последний миллион лет. Это во многом связано с техногенной деятельностью человека. Так, пробег автомобиля от Москвы до Санкт-Петербурга требует такого объема кислорода, который необходим для дыхания человека в течение года. Действительно, при сжигании 1 л бензина в двигателе внутреннего сгорания расходуется до 1,5 кг кислорода, если углеводородное горючее сгорает до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . К сожалению, часть горючего при переходных режимах работы двигателя сгорает не полностью или окисляется только до  $\text{CO}$ . Автомобильный транспорт служит основным источником загрязнения воздуха больших городов и прилегающих территорий, окисления атмосферного азота, в основном до  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Поскольку на одну весовую часть горючего приходится до 15 весовых частей воздуха, то кроме  $\text{CH}_x$  и  $\text{CO}$  в атмосферу выбрасываются продукты окисления атмосферного азота, в основном  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Некоторые сорта бензина содержат в качестве антидетонационной добавки тетраэтилсвинец  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Поэтому и по сию пору автомобильный выхлоп служит основным источником загрязнения атмосферы свинцом и его соединениями. Дибромэтан и дихлорэтан применяются для получения летучих (при температуре горения бензина) галогенидов свинца (чтобы избежать образования нелетучих соединений, загрязняющих двигатель). Галогениды свинца (II) создают в атмосфере аэрозоли в концентрации 10–50  $\text{мкг}/\text{см}^3$



В промышленных районах и вдоль дорог содержание свинца в 25–30 раз больше, чем в сельской местности.



Твердое топливо, особенно низкосортные каменные угли и некоторые мазуты, при сжигании загрязняет атмосферу оксидами серы  $\text{SO}_x$ , если не использовать химические поглотители. Так, обработка токсичных газов гашеной известью или известняком позволяет поглотить до 90%  $\text{SO}_2$ :



Нарушение кислородного баланса связывают с уменьшением площади «легких планеты», вызванным нерациональной вырубкой лесов Сибири и Южной Америки, загрязнением Мирового океана.

В тропосфере фотохимические процессы ограничены реакцией  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^*$ . Возбужденные молекулы, теряя энергию при столкновении с другими молекулами, повышают температуру тропосферы примерно на  $20^\circ\text{C}$ . Повышение содержания  $\text{CO}_2$  лежит в основе «парникового эффекта».

Атмосфера постоянно пополняется газами биохимического происхождения, образующимися при разложении микроорганизмами продуктов растительного и животного происхождения:  $\text{CH}_4$  и другие углеводороды,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Под воздействием на горные породы высоких температур и давлений в атмосферу поступают газы химического происхождения ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), а также продукты вулканического происхождения и, наконец, газообразные продукты радиоактивного распада ( $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Rn}$ ).

#### **2.2.4. Химические процессы в стратосфере и ионосфере**

В стратосфере фотохимические процессы более разнообразны. Во-первых, это образование озона  $\text{O}_3$ , концентрация которого по сравнению с тропосферой возрастает в 200 раз и достигает  $100 \text{ млн}^{-1}$  ( $\text{млн}^{-1}$  — миллионная доля, определяющая число частиц, приходящихся на миллион частиц).

Озон в тропосфере относится к токсичным газообразным компонентам. ПДК озона в составе воздуха составляет  $10^{-5}$  об.%. Стратосферный озон играет жизненно важную роль в защите живого на Земле от губительной УФ-радиации. Озон сильно поглощает УФ-излучение в диапазоне волн 220–290 нм. Содержание озона начало уменьшаться в результате антропогенной деятельности с начала 1960-х гг.



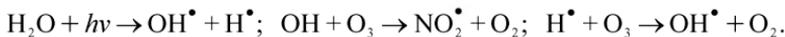
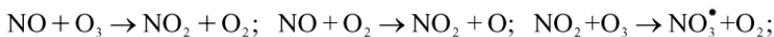
Молекулы  $O_3$  очень неустойчивы, хотя постоянно образуются под действием солнечного излучения в диапазонах 135–176 нм и 240–260 нм по реакциям:



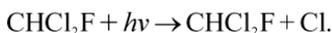
где  $M$  — какая-нибудь третья частица ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ ).

Разрушение озона связано с реакциями  $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$  или  $O_3 \rightarrow O_2 + O$  ( $\nu = 200\text{--}300$  нм). Эти реакции поддерживают динамическое равновесие образования и распада  $O_3$  в естественных условиях. Последняя фотохимическая реакция защищает биосферу от губительного для нее ультрафиолета. Антропогенное воздействие на озоновый слой обусловлено следующими цепными реакциями.

1. Выбросы высотных самолетов и ракет:



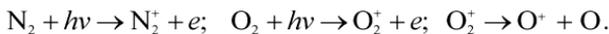
2. Фреоны ( $h\nu = 175\text{--}220$  нм):



Свободные атомы  $Cl$  взаимодействуют с озоном, способствуя разрушению озонового слоя:



В ионосфере на высоте выше 80 км происходят реакции фотоионизации:



Эти молекулярные ионы вступают в ион-молекулярные реакции; переход в основное состояние этих частиц является причиной северных сияний. Эти реакции дополняются еще реакциями перехода возбужденных атомов и молекулярных ионов в основное состояние:  $O^* \rightarrow O + h\nu$  (зеленая и красная области) и  $N_2^+ \rightarrow N_2 + h\nu$  (фиолетовая и синяя области).

### 2.2.5. Загрязнение атмосферы

Мы живем на дне воздушного океана. Воздух окружает нас так же, как вода окружает обитателей водного пространства. Как и другие оболочки планеты, атмосфера служит нам источником жизненно



важных ресурсов и местом размещения огромного количества отходов, представляющих разные химические соединения. Воздухом мы дышим, он нужен нам для жизнедеятельности, работы автомобилей, для получения различных материалов и т. д. Без воздуха человек не проживет и нескольких минут. Каждый из нас делает примерно 14 вдохов за 1 мин. Человек за сутки пропускает через свои легкие не менее 14–15 кг воздуха. Поэтому качество воздуха, которым мы дышим, имеет для каждого из нас первостепенное значение.

Основные компоненты воздуха, который попадает в наши легкие, об. %: азот — 78,09; кислород — 20,94; углекислый газ — 0,033 и т. д. В выдыхаемом воздухе количество азота не меняется, содержание кислорода уменьшается до ~15,8%, а углекислого газа увеличивается до ~4%. Поэтому легко рассчитать, как быстро мы, находясь в закрытом помещении, начинаем повторно использовать воздух; сколько в нем останется кислорода через какое-то время; сколько в нем накопится углекислого газа и т. д. Попробуйте провести аналогичные расчеты для своей комнаты, квартиры и т. д. Быть может, после этого понятия «атмосфера», «воздух», «загрязнение атмосферы» станут для вас более осязаемыми.

Различают естественные и антропогенные источники загрязнения. К естественным относятся: вулканизм, пыльные песчаные бури, захват атмосферой солей морей и океанов, рассеяние пыльцы растений, вызывающей аллергию, естественные пожары лесов. Антропогенное загрязнение атмосферы спровоцировано хозяйственной деятельностью человека. Это загрязнение в первую очередь связано с выбросами сернистого, угарного, углекислого газов, сероводорода, оксидов и диоксидов азота, аммиака, метана. По выбросам различают газы или частицы. По происхождению — неорганические (фтористый водород) или органические примеси (меркаптаны); окислители (озон) или восстановители (сернистый и азотистый ангидриды); радиоактивные (Йод-131) или инертные (пыльца, зола) вещества; тепловое загрязнение (тепло АЭС, ТЭС).

В среднем 60% загрязнения дает автотранспорт, 14% — установки, генерирующие энергию, 17% — промышленность, 9% — теплоэлектроцентрали и установки для сжигания мусора. Громадную долю загрязнения атмосферы дают ВПК и войны.

Загрязнение тропосферы находится в прямой зависимости от урбанизации территории. Доказано, что интенсивность респираторных заболеваний связана не только с сезонными явлениями, но и с содержанием в атмосфере взвешенных частиц и окиси углерода. За-



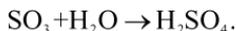
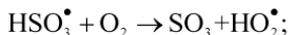
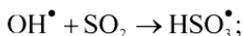
загрязнение воздуха является причиной хронических бронхитов и рака легких.

В нижних слоях атмосферы процессы с участием солнечного излучения и продуктов автомобильных выхлопов обуславливают образование смога. **Смог** — загрязнение воздуха частицами дыма и тумана. Смог начинает развиваться с появлением первичных продуктов, загрязняющих атмосферу, которые сами по себе могут быть неядовитыми и неактивными в химическом отношении.

Различают *смог влажный и сухой* (фотохимический). С 5 по 8 декабря 1952 г. в Лондоне от смога погибло около 4 тысяч человек. Лондонский (влажный) тип смога состоит из соединений сульфатов, аэрозолей и углекислого газа. Происходит резкое увеличение смертности от удушья астматиков. Смог (сухой) лос-анджелесского типа образуется в результате фотохимических реакций, происходящих под действием солнечного излучения, и состоит из органических соединений, оксидов азота, озона и углекислого газа. Вызывает раздражение глаз.

*Кислотные дожди* преимущественно связаны с выбросами в атмосферу сернистого газа, сероводорода, оксида и диоксида азота, углекислого газа. Однако ведущим компонентом, формирующим опасные соединения в атмосфере Земли, является *сернистый газ*, хотя его содержание в тропосфере незначительно и составляет всего  $0,2 \cdot 10^{-9}\%$ . Естественные источники его в тропосфере — преимущественно вулканы. Антропогенный источник сернистого газа — сжигание ископаемого топлива: угля, нефти, мазута, торфа, сланцев.

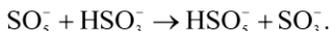
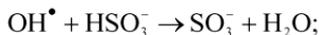
В образовании серной кислоты из диоксида серы в атмосфере участвуют радикалы  $\text{OH}$ , которые присутствуют в атмосфере со средней глобальной и средней годовой концентрацией около  $5 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$  частиц в  $1 \text{ см}^3$ . Радикалы  $\text{OH}^{\bullet}$  образуются в атмосфере за счет фотоллиза озона в УФ-свете в присутствии паров воды. Схемы реакций, ведущих к образованию серной кислоты, следующие:



В дальнейшем серная кислота либо выпадает на поверхность Земли, либо дает соли, реагируя в основном с аммиаком, которые выводятся из атмосферы вместе с дождями и за счет гравитационного оседания. Такой механизм обеспечивает вывод диоксида серы из атмосферы примерно за 12 дней.



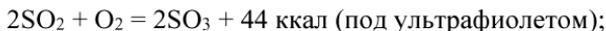
Другой механизм образования серной кислоты связан с окислением  $\text{SO}_2$  в облачных каплях, протекающим также за счет радикала  $\text{OH}^\bullet$ . В этом случае в процессе участвуют ионы  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{SO}_3^-$ , а окислителем выступает кислород, и процесс может носить цепной характер, особенно в урбанизированных районах, где концентрация диоксида серы велика:



Образующийся в последней реакции ион-радикал  $\text{SO}_5^-$  опять вступает в реакцию с кислородом, что и обеспечивает протекание цепных процессов. Наряду с этим процесс окисления диоксида серы в каплях катализируют ионы железа, а одновременное присутствие ионов марганца существенно ускоряет процесс.

Третий механизм окисления диоксида серы кислородом имеет каталитическую природу. Катализ осуществляется на поверхности аэрозольных частиц, прежде всего сажи.

В атмосфере происходят следующие превращения сернистого газа:



или



*Сероводород* образуется под влиянием сульфобактерий в почве и морской воде при гниении органического вещества. Из почвы в атмосферу поступает 68, а из морской воды — 30 млн т сероводорода ежегодно. Основным источником загрязнения атмосферы антропогенного характера являются выбросы нефтехимии. Сероводород в атмосфере окисляется до сернистого газа, и тогда эта добавка идет на формирование кислотных дождей.

*Азот.* В атмосфере, кроме атомарного азота, присутствуют преимущественно оксиды  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Эти соединения образуются в двигателях внутреннего сгорания.  $\text{NO}_2$  — газ желтого цвета с коричневым оттенком — сильно поглощает ультрафиолетовое излучение



Солнца. Эффект фотохимического загрязнения образуется вследствие взаимодействия с сернистым газом, кислородом, углеводородами. Образование азотной кислоты происходит в атмосфере двумя основными путями. Первый путь — реакция радикала  $\text{OH}^\bullet$  с  $\text{NO}_2$ :



Эта реакция происходит днем, так как радикал  $\text{OH}^\bullet$  присутствует в атмосфере в большой концентрации только в дневное время. Существует также и «ночной» механизм образования азотной кислоты, идущий через реакцию с озоном с образованием радикала  $\text{NO}_3$ :



Первая реакция происходит и днем, только радикал  $\text{NO}_3$  очень быстро разлагается солнечным светом, и в дневное время доля этой реакции незначительна.

*Галогены* и их производные образуются в процессе горения. Это  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$ . Они производятся промышленностью. Токсичность их очень высока. Производство алюминия — источник загрязнения фтором, так как в качестве флюса используют криолит ( $\text{Fe}_6\text{AlNa}_3$ ). Уничтожение пластмасс путем сжигания — дополнительный источник загрязнения  $\text{HCl}$  за счет образования группы полихлорных бифенилов.

## Контрольные вопросы

1. Какие газы и в каких количествах относятся к основным компонентам атмосферного воздуха?
2. Как в атмосфере изменяются температура и давление в зависимости от высоты?
3. Перечислите сферы, на которые разделяется атмосфера по температурному признаку.
4. В какой части атмосферы самая низкая температура, какова она?
5. Объясните причину падения температуры с ростом высоты в тропосфере и повышением температуры в стратосфере.
6. Какие вещества входят в состав аэрозолей? Какова роль аэрозолей в атмосферных явлениях?
7. Перечислите особенности химических процессов в атмосфере.



8. Приведите примеры химических процессов в термосфере и стратосфере.

9. Какие компоненты воздуха принимают участие в химических процессах в тропосфере? Приведите уравнения реакций или схемы процессов.

10. Какие химические вещества способствуют разрушению озонового слоя? Приведите схемы процессов.

11. Приведите примеры взаимодействия основных и загрязняющих компонентов атмосферы.

12. Концентрация каких химических веществ изменяется в выдыхаемом нами воздухе? Где и почему это нужно учитывать?

13. Парниковые газы, их экологическая роль и способы борьбы.

14. Кислотные дожди, причины и следствия.

15. Чем обусловлен смог?

## 2.3. Химия гидросферы

### 2.3.1. Общая характеристика гидросферы и её состава

*Гидросфера* — водная оболочка земной поверхности, образованная совокупностью всех водоемов (океаны, моря, реки, озера, болота, подземные воды, ледники и снежный покров), имеющих на Земле. Толщина гидросферы различна на разных участках, но средняя глубина океана составляет 3,8 км, а в отдельных впадинах до 11 км.

Вода — это единственное химическое соединение, которое в природных условиях существует в виде жидкости, твердого вещества (лед) и газа (пары воды). Вода  $H_2O$  — соединение с ковалентным типом химической связи; бесцветная прозрачная жидкость без запаха; обладает рядом аномальных физико-химических свойств:

— высоким поверхностным натяжением и зависящим от него значительным капиллярным поднятием, что обеспечивает питание растений по корневым системам;

— высокими температурами кристаллизации (плавления) и кипения (испарения);

— высокими удельными энтальпиями испарения и плавления (в расчете на 1 г);

— плотностью, большей плотности льда (поэтому лед плавает на поверхности воды и природные водоемы не промерзают до дна).

Эти аномальные свойства воды объясняются образованием водородных связей, которые соединяют молекулы  $H_2O$  в газообразном, жидком и твердом состояниях. Известно около 42 стабильных и не-



стабильных молекулярных структур воды. В кристаллах льда молекулы воды расположены тетраэдрически.

Вода является прекрасным растворителем многих веществ, так как характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 81$ ), ослабляя в 81 раз силы притяжения между частицами веществ (с ионной или ковалентной полярной связью) при растворении их в воде. По этой причине гидросфера представляет собой сложную экосистему с большим разнообразием компонентов.

Огромное значение имеет проблема чистой воды для всего живого на Земле. Почти все биохимические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организмов, сводятся к реакциям в водных растворах. При этом биосфера является огромным фильтром, через который вся масса гидросферы Земли прогоняется не менее двух раз в год.

Природная вода — раствор многих веществ, в том числе солей, газов, а также веществ органического происхождения, некоторые из которых находятся во взвешенном состоянии. В большинстве случаев природная вода имеет атмосферное происхождение (дождевая вода), реже — глубинное (конденсация паров, поднимающихся из недр Земли). Состав грунтовых, озерных, речных, морских и океанских вод изменяется в широких пределах в зависимости от состава почв, пород, растительного мира, с которыми вода контактирует.

Существует несколько классификаций химического состава природных вод. Так, в гидрохимии компоненты химического состава природных вод делят на шесть групп.

1. Главные ионы (макрокомпоненты):  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ . Интересно отметить, что в открытом океане независимо от абсолютной концентрации соотношение между главными компонентами основного солевого состава остается примерно постоянным.

2. Растворенные газы:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  и др. Концентрация газов в воде определяется их парциальными давлениями и законом Генри.

3. Биогенные вещества (продукты жизнедеятельности организмов), главным образом неорганические соединения азота и фосфора. Их концентрация в пресных поверхностных водах изменяется в очень широких пределах: от следовых количеств до 10 мг/л. К биогенным элементам относятся также соединения кремния, находящегося в воде в виде коллоидных или истинно растворенных форм мета- и ортокремниевой кислот ( $H_2SiO_3$  и  $H_4SiO_4$ ), соединения железа (в основном



в форме микроколлоидных гидроксидов железа или органических комплексов).

4. Растворенные органические вещества, т. е. органические формы биогенных элементов. Эта группа включает практически все классы органических соединений. Вещества именно этой группы придают воде запах и цвет.

5. Микроэлементы. В эту группу входят все металлы, кроме главных ионов, а также анионы. Например:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и другие ионы переходных металлов;  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и другие анионы, которые встречаются в природных водоёмах в очень малых концентрациях.

6. Бактерии и микроорганизмы.

Существует и другая классификация, предложенная Л. А. Кульским, основанная на фазовом состоянии и дисперсности примесей, содержащихся в воде. По этой классификации выделяют четыре группы примесей.

1. Образования, попадающие в воду вследствие эрозии слагающих ложе водоема пород и смыва с поверхности почв. Они представляют собой различного рода нерастворимые в воде суспензии, планктон и бактерии, кинетически неустойчивые и находящиеся во взвешенном состоянии из-за гидродинамического воздействия водного потока.

2. Гидрофильные органические и минеральные коллоидные частицы, вымываемые водой из грунтов, а также нерастворимые и недиссоциированные формы гумусовых веществ, детергенты и вирусы, по размерам близкие к коллоидным частицам.

3. Молекулярно-растворимые вещества: органические соединения, растворимые газы и т. п. Между ними под действием сил Ван-дер-Ваальса может происходить образование ассоциатов.

4. Вещества, диссоциирующие на ионы. В результате процесса гидратации кристаллическая структура данных веществ разрушается. Устойчивость образующихся при этом в результате гидролиза гидроксидов металлов прямо пропорциональна их заряду и обратно пропорциональна радиусу.

Человек чаще всего сталкивается с так называемыми поверхностными природными водами. Последние характеризуются большим содержанием нерастворимых веществ и, в частности, органических соединений. Кроме частиц песка и глины, они содержат лесс, илистые вещества, карбонаты, гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды, гидроксиды алюминия, марганца, железа, высокомолекулярные органические примеси гумусового происхождения (иногда в виде органо-минеральных комплексов), планктон и др. Содержание взвешенных



частиц в поверхностных водоисточниках изменяется от нескольких единиц до десятков тысяч миллиграммов в 1 л. Размеры частиц веществ, находящихся во взвешенном состоянии, варьируют от грубодисперсных до коллоидных.

Вода в своих трех состояниях — жидкость, лед и водяные пары — составляет 0,03% массы всего земного шара и 8% массы земной коры и занимает объем 1,4 млрд км<sup>3</sup>. Гидросфера — это глобальная открытая система, а вода — самое распространённое на Земле вещество. Почти 3/4 поверхности земного шара покрыто водой. Подавляющая часть всей воды (~98%) на земном шаре содержится в океанах (океаносфера), которые занимают 71% всей поверхности земного шара. Океанические воды распределены между полушариями неравномерно: в Северном они покрывают 66%, а в Южном — 81% поверхности. Большая часть оставшейся воды образует полярные ледяные шапки и ледники (около 2%). Континентальные пресные воды представляют менее 1% общего объема, в основном это подземные воды (глубинные — 0,38%, поверхностные — 0,30%; озера 0,01%, почвенная влага 0,005%, реки 0,0001%, биосфера 0,00004%). Пресная вода на планете составляет менее 3% общих запасов, из них 75% находится в Арктике и Антарктиде, 20% приходится на подземные воды и только 1% находится в реках, озерах и облаках. Для наших регионов пресная вода является одной из важных проблем. Атмосфера содержит сравнительно мало воды (в виде паров) (0,001%).

Очень малое количество водяных паров проникает из атмосферы в космос, поскольку на высоте около 15 км низкие температуры вызывают их конденсацию и выпадение на более низкие уровни. Очень небольшое количество воды дегазируется в настоящее время из мантии. Исходя из наблюдений, можно предположить, что общий объем воды на земной поверхности мало изменялся в течение геологического времени.

Круговорот между резервуарами воды в гидросфере называется *гидрологическим циклом*. Хотя объем водяных паров, содержащихся в атмосфере, мал (около  $0,013 \cdot 10^6$  км<sup>3</sup>), вода постоянно движется через этот резервуар. Она испаряется с поверхности океанов и суши и переносится с воздушными массами. Несмотря на короткое время пребывания в атмосфере (обычно 10 дней), среднее расстояние водопереноса составляет около 1000 км. Водяные пары затем возвращаются либо в океаны, либо на континенты в виде снега или дождя. Большая часть дождевых осадков, попадающих на континенты, просачивается через отложения и пористые или раздробленные породы, образуя



подземные воды; остальная вода течет по поверхности в виде рек или вновь испаряется в атмосферу.

Быстрый перенос воды в атмосфере обуславливается поступающим солнечным излучением. Почти всё излучение, достигающее коры, идет на испарение жидкой воды и образование атмосферных водяных паров. Энергия, используемая для этого преобразования, которая затем содержится в парах, называется скрытой теплотой испарения. Большая часть из оставшегося излучения поглощается земной корой.

Континентальные воды очень важны для человека, поскольку они являются единственным надежным источником питьевой воды. Химический состав рек, озер и грунтовых вод сильно варьирует и контролируется преимущественно тремя факторами: химией элементов, режимами выветривания и биологическими процессами.

### 2.3.2. Речные и морские воды

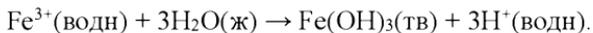
Двадцать крупнейших рек Земли несут около 40% общего континентального стока, из которых на одну Амазонку приходится 15%. Средний химический состав речных вод позволяет выделить три особенности:

1) в растворенном состоянии в химическом составе пресной воды преобладают четыре металла, присутствующие в виде простых катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ );

2) концентрация ионов в растворе низка;

3) ионный состав растворенных веществ в пресной воде принципиально отличается от континентальной коры несмотря на то, что все катионы в речной воде, за исключением некоторого количества натрия и хлора, являются результатом процессов выветривания. Такое различие является результатом того способа, каким ионы металлов взаимодействуют с водой.

Ионы с низким зарядом (+1, +2, -1, -2) обычно растворяются в виде простых катионов или анионов. Такие ионы слабо взаимодействуют с водой, за исключением того, что каждый из них окружен её молекулами. Ионы меньшего размера с более высоким зарядом вступают в реакции с водой, притягивая  $\text{OH}^-$  и образуя незаряженные и нерастворимые гидроксиды, высвобождая в ходе реакции ионы водорода, т. е.



Состав растворенных ионов в пресных водах зависит от варьирующего состава дождевых осадков и сухих атмосферных выпаде-



ний; варьирующих вкладов от реакции выветривания и разложения органического вещества в почвах и породах и различного вовлечения в биологические процессы в почвах.

В среднем содержание солей в океанах составляет 3,5% (в Северной Атлантике 3,79%). В океан поступает 50% всех осадков на земле в виде дождя и стока рек. Наибольшее содержание солей наблюдается в верхних слоях океана, здесь же отмечается самая высокая температура. Соотношение содержания 10 наиболее распространенных элементов (Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, O, Sr) остается примерно одинаковым для всех морей и Мирового океана. Это указывает на устойчивость динамического равновесия между количеством растворенных веществ, поступающих с поверхности континентов в океан, и их осаждением.

Во всем мире запасы пресной воды, как питьевой, так и технической, потенциально составляют лишь 0,6291% всей гидросферы, 0,62% составляют грунтовые воды, из которых половина находится на глубине более 800 м и практически недоступна для использования, поэтому может быть использовано максимум 0,3% гидросферы.

В природной воде прежде всего растворяются газы атмосферы:  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CO_2$  (рис. 5).

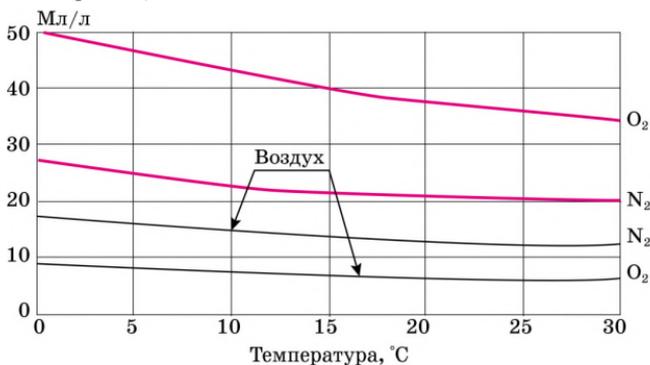


Рис. 5

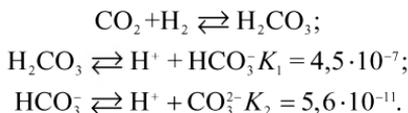
Растворимость газов атмосферы в природных водах

Растворимость кислорода в два раза больше растворимости азота, но из-за большего парциального давления (78%) в природной (дождевой) воде азота растворено в два раза больше, чем кислорода. Минерализация воды приводит к уменьшению растворимости воздуха. Так, при 0°C растворимость кислорода (чистого) составляет 49 мл/л, а в морской воде только 15 мл/л. Необходимое для окисления растворимых в воде веществ количество кислорода называется био-



химической потребностью в кислороде (БПК). Так, чистая вода, вытекающая из-под ледников, имеет БПК  $< 1 \text{ млн}^{-1}$ , пригодная для питья —  $< 5 \text{ млн}^{-1}$ , а канализационная —  $100\text{--}500 \text{ млн}^{-1}$ . Большую проблему создают попадающие в водоемы нитраты и фосфаты, поскольку они при неумелом использовании вызывают заболевание малопроточных водоемов и прудов.

Растворение  $\text{CO}_2$  в воде сопровождается химическим взаимодействием с установлением равновесия:



Другим источником поступления карбонат- и бикарбонат-ионов являются карбонаты:

- 1)  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{ПРСaCO}_3 = 9,4 \cdot 10^{-9}$ ;
- 2)  $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  временная жесткость;
- 3)  $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  устраняется кипячением.

Равновесие, устанавливающееся между  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и бикарбонат-ионом, определяет буферную емкость природных вод, что очень важно для поддержания постоянства в них pH. Известно, что pH почвенных вод может колебаться от 3 до 10. Однако кислотность почв, благоприятных для произрастания растений, мало отличается от  $\text{pH} = 6$ . Морские организмы еще более чувствительны к pH среды обитания. Океаническая вода имеет  $\text{pH} = 8$ , а pH прибрежных вод  $\approx 9$ . При  $\text{pH} < 7,5$  многие морские организмы погибают. При  $\text{pH} < 7,0$  морские организмы уже не в состоянии образовывать карбонатные скелеты.

Следует отметить, что произведение растворимости  $\text{CaCO}_3$  в морской воде при  $20^\circ\text{C}$  более чем в 100 раз превышает таковое в пресной воде из-за влияния других ионов. А произведение концентраций  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$  на глубинах до 1 км превышает  $\text{ПРСaCO}_3$ , что предопределяет способность некоторых морских организмов извлекать растворенный  $\text{CaCO}_3$  для построения раковин и скелетных тканей.

С глубиной концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  снижается, что способствует растворению  $\text{CaCO}_3$ , составляющего основу раковин и скелетных тканей отмерших организмов.

Кроме  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  морская вода содержит катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , определяющие ее *соленость* (S). За величину солености принят вес сухого остатка после упаривания 1 кг морской воды и перевода карбонатов в оксиды, бро-



мидов, иодидов в *хлориды*, а органические вещества при этом сожжены при 480°C. Соленость измеряется в г/кг или промилле (‰). Воды открытого океана имеют среднее значение солености 32–37, в большинстве около 35. В дельтах значения падают до величины ниже 1 по мере приближения к источнику пресной воды. В гиперсоленых средах соленость может превышать соленость морской воды, достигая значения 300 (табл. 6).

Таблица 6

Состав основных ионов в пресной и морской воде (моль/л)

| Ионы                          | Речная вода | Морская вода |
|-------------------------------|-------------|--------------|
| Na <sup>+</sup>               | 0,23        | 470          |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0,14        | 53           |
| K <sup>+</sup>                | 0,03        | 10           |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0,33        | 10           |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0,85        | 2            |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0,09        | 28           |
| Si                            | 0,16        | 0,1          |
| Cl <sup>-</sup>               | 0,16        | 550          |

Запасы главных ионов в морской воде достаточно хорошо сбалансированы (т. е. приход равен расходу). Мировой океан содержит до 10<sup>17</sup> т минерального сырья, включая серебро (5·10<sup>10</sup> т), золото (1,1·10<sup>7</sup> т). Фитопланктон мирового океана продуцирует почти столько же кислорода, что и все зеленые растения суши.

**Морская вода** представляет собой сложный комплекс минеральных и органических компонентов и растворенных газов. Химический состав воды определяется совокупностью геохимических и биологических процессов.

**Солевой состав.** Мировой океан за всё время своего существования служил аккумулятором не только воды, но и приносимых ею с континентов водорастворимых неорганических соединений. Это происходит из-за низкой минерализации испаряющейся воды; большая часть солей, попадающих в атмосферу благодаря ветрам, возвращается в океан вследствие седиментации и вымывается атмосферными осадками. С другой стороны, вода поверхностного континентального стока постоянно привносит в океаны минеральные компоненты. В результате в океане накопилось огромное количество солей — 4,7·10<sup>7</sup> Гт. В сравнении с общим содержанием солей в океанах количество их, вовлекаемое в ежегодный круговорот, относительно не-



лико (5 Гт). Основные составляющие этого круговорота представлены в таблице 7.

Таблица 7

**Солевой баланс океаносферы**

| Составляющие баланса                           | Поток, Гт/год |
|--|---------------|
| <b>Приход</b>                                  |               |
| Речной сток                                    | +3,1          |
| Подземный сток                                 | +1,2          |
| Талые воды полярных льдов                      | +0,03         |
| Эоловый вынос с континентов                    | +0,10         |
| Подводный вулканизм                            | +0,05         |
| Растворение донных осадков                     | +0,3          |
| Растворение взвесей речного стока              | +0,2          |
| <b>Расход</b>                                  |               |
| Осаждение и сорбция донными осадками           | -3,8          |
| Аэрозольный вынос на сушу                      | -0,5          |
| Потери при испарении в полуизолированных морях | -0,6          |

Некоторое превышение приходной части бюджета над расходной связано с продолжающейся дегазацией верхней мантии Земли, а также с постепенным выветриванием горных пород. К этим естественным причинам следует добавить также увеличение эолового (ветрового) выноса и дополнительного поступления с речным стоком минеральных компонентов вследствие антропогенного опустынивания, сведения лесов на огромных территориях и эрозии почв.

По составу минеральных компонентов океанические воды очень однородны. В открытых частях океанов массовое содержание солей в среднем составляет 34,7‰ (в интервале от 32,0 до 37,5‰). Наивысшая соленость наблюдается в тропических широтах, характеризующихся наиболее высоким уровнем испарения.

Между основными химическими элементами морской воды существует довольно строгая связь, выражающаяся законом Дитмара (1884): в воде открытых районов океана соотношение между главными компонентами основного солевого состава постоянно и не зависит от их абсолютных концентраций.

Примерно 99,99% массы растворенных неорганических веществ образовано перечисленными выше элементами, а также Br, F, B и Sr.



Средний химический состав морской воды следующий:

|                   |      |      |                                |      |     |
|-------------------|------|------|--------------------------------|------|-----|
|                   | г/кг | %    |                                | г/кг | %   |
| NaCl              | 27,2 | 77,8 | CaSO <sub>4</sub>              | 1,2  | 3,6 |
| MgCl <sub>2</sub> | 3,8  | 10,9 | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,9  | 2,5 |
| MgSO <sub>4</sub> | 4,7  | 4,7  | CaCO <sub>3</sub>              | 0,1  | 0,3 |

**Растворенные газы.** В отличие от солевого состава содержание растворенных газов в разных частях Мирового океана значительно варьирует. Концентрации в морской воде тех или иных газов зависят от деятельности внутренних источников (продукции и потребления газов морской биотой), температуры и процессов межфазного распределения. Содержание таких инертных газов, как азот и аргон, определяется законом Генри:

$$C_i = k \cdot P_i,$$

где  $C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента в воде;  $P_i$  — парциальное давление этого газа в атмосфере;  $k$  — коэффициент распределения, зависящий от температуры. Растворимость некоторых газов в морской воде с хлорностью (соленостью) 19‰ при давлении 1 атм составляет (%о):

|           | 0°С   | 10°С  | 20°С  | 30°С  |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| Азот      | 18,24 | 14,81 | 12,48 | 11,00 |
| Аргон     | 42,20 | 33,50 | 27,82 | 23,90 |
| Метан     | 43,84 | 36,16 | 28,99 | 22,12 |
| Кислород* | 49,10 | 38,16 | 31,05 | 26,30 |

*Примечание.* \* Растворимость в пресной воде.

Зависимость растворимости азота и кислорода от температуры и солености практически одинакова. Следовательно, по объемному содержанию N<sub>2</sub> можно рассчитать содержание O<sub>2</sub>, пользуясь соотношением Гарвея:

$$O_2 (\%о) = 0,577N_2 (\%о) - 0,22.$$

Концентрации газов, активно участвующих в биотических процессах (CO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S), часто значительно отклоняются от равновесных. Для них, как правило, характерно также весьма неравномерное распределение в толще воды от поверхности до морского дна.



*Диоксид углерода*, являющийся малой составляющей морской воды (вычисленная на основании закона Генри равновесная концентрация его при хлорности 19‰, температуре 20°C и содержании в атмосфере 340 млн<sup>-1</sup> составляет 0,484 мг/л, или 0,25‰), тем не менее коренным образом определяет многие физико-химические и биологические процессы в океаносфере. Этот газ поступает в морскую воду главным образом из атмосферы в результате интенсифицируемого ветровым перемешиванием переноса молекул через поверхностный микрослой.

При растворении часть CO<sub>2</sub> образует угольную кислоту, содержание которой составляет всего лишь 1% от равновесной концентрации CO<sub>2</sub>. Содержание карбонатных компонентов может быть выражено в виде суммы:

$$\sum \text{CO}_2 = [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Продукты диссоциации и взаимодействия с некоторыми другими компонентами воды создают буферную карбонатную систему со слабощелочной (рН 7,6–9,0) реакцией. *Общая щелочность* морской воды (число миллимолей HCl, необходимое для нейтрализации 1 л воды до рН 5,5–5,7) определяется соотношением

$$\text{Alk}_{\text{общ}} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{BCO}_3^-] + [\text{HSiO}_3^-] + \\ + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-].$$

Помимо переноса из атмосферы (а также микробиологического разложения органического вещества) источником неорганического углерода для океаносферы служит речной сток, приносящий карбонаты и силикаты. Поведение последних зависит от содержания в морской воде CO<sub>2</sub>. При достаточно большой концентрации диоксида углерода карбонаты и силикаты кальция растворяются с образованием гидрокарбонатов:



Из приведенных уравнений видно, что Мировой океан может служить буферной системой, регулирующей содержание CO<sub>2</sub> в атмосфере.

Из других соединений углерода в наибольших количествах в морской воде содержится метан. Равновесная концентрация метана в воде с хлорностью 19‰ при 5°C согласно закону распределения равна 8·10<sup>-5</sup>‰. В открытых районах океана поверхностные воды содер-



жат метан в концентрациях, близких (несколько ниже) к равновесным, тогда как во внутренних морях и водах прибрежных районов часто наблюдается превышение равновесных концентраций на 30–80%.

В силу малой растворимости метана морские воды не могут служить стоком этого газа из атмосферы. С другой стороны, океаны не могут играть роль источника метана для атмосферы.

В результате антропогенной деятельности в составе природных вод могут содержаться токсичные загрязняющие вещества: тяжелые металлы, нефтепродукты, хлорорганические соединения, синтетические поверхностно-активные вещества, фенолы и т. д.

### 2.3.3. Гидрологический режим океаносферы

Гидрологический режим, являющийся важнейшей характеристикой океаносферы, складывается из теплового и водного баланса, а также из общей циркуляции вод. Удельная теплоёмкость воды в четыре раза выше теплоемкости воздуха, поэтому океаны служат крупнейшим аккумулятором поступающей к Земле солнечной радиации. В среднем поглощение её водами Мирового океана составляет ~ 343,4 кДж/(см<sup>2</sup>·год), тогда как для суши оно равно примерно 209,4 кДж/(см<sup>2</sup>·год). Общее теплосодержание Мирового океана составляет  $318 \cdot 10^{22}$  кДж, что почти в 21 раз больше того количества тепловой энергии, которое ежегодно поступает к поверхности Земли от Солнца.

Получаемая океаносферой энергия частично отражается, а остаток расходуется на испарение (около 80%), турбулентный обмен с атмосферой и на теплообмен между поверхностными и глубинными слоями.

| Приход энергии  | Расход энергии                                       |
|---|--|
| Суммарная радиация — 531,8<br>Отражение — 188,4<br>Поглощение — 343,4 | На испарение — 309,9<br>На турбулентный обмен — 33,5 |

Общепланетарная роль турбулентного обмена с атмосферой состоит в сглаживании контрастов климата за счет того, что в низких широтах на континенты поступает относительно холодный воздух, а в высоких широтах с океанов на сушу приходят более теплые воздушные массы. Среднегодовая температура поверхностных вод равна 17,5°C, но в зависимости от широты составляет от 2,9 до 27°C.



Поскольку подавляющая часть солнечной радиации (около 94%) поглощается верхним слоем воды толщиной всего лишь 1 см, с глубиной температура понижается. Контрасты температуры частично сглаживаются при теплообмене между поверхностными и глубинными водами и за счет глубинных течений, несущих теплые воды. Наиболее заметное уменьшение температуры происходит до глубины примерно 400 м; в слое 400–1500 м наблюдается менее крутое уменьшение (до 3–7°C), а ниже 1500 м температура воды почти не изменяется и равна 4°C. Водный баланс складывается из расхода воды при испарении и поступления её с осадками и речным стоком, как это показано ниже (элементы баланса даны в  $10^3 \text{ км}^3/\text{год}$ ):

- испарение — 452;
- осадки — +411;
- поверхностный сток — +41.

Океанические воды находятся в непрерывном движении, что связано с различными факторами: вращением Земли и Луны, атмосферной циркуляцией, землетрясениями и извержениями подводных вулканов и т. п. Одни из них, такие как приливные, охватывают всю массу воды от поверхности до дна; другие (например, ветровые волны) затрагивают лишь верхний слой до глубины 50–60 м. Благодаря этим движениям происходит выравнивание гидрологических и гидрохимических характеристик океанической воды. В сравнении с атмосферой, круговорот в океаносфере происходит гораздо медленнее; время полного перемешивания воды оценивается примерно в 1600 лет.

### 2.3.4. Вода и её свойства

Особенности *гидросферы* определяются особенностями воды: ее физические свойства обусловлены химическим строением.

Вода  $\text{H}_2\text{O}$  на 99,73% состоит из  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ , но в природе встречается еще дейтерий (стабилен)  $^2\text{D}$  и тритий ( $^3\text{T}$ ,  $-\beta$ ), а если принять во внимание, что кроме  $^{16}\text{O}$  есть еще  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ , то в природе встречается девять разновидностей воды.

Жидкая вода имеет максимальную плотность при 4°C ( $1 \text{ г}/\text{см}^3$ ), а переход в твердое состояние, сопровождающийся изменением упаковки молекул, понижает плотность до  $0,9 \text{ г}/\text{см}^3$ . Это обстоятельство (лед плавает) и малая теплопроводность льда во многом способствуют стабилизации процессов в гидросфере.

Все свойства воды обусловлены наличием двух неподеленных электронных пар у атома кислорода, атомные орбитали которого ги-

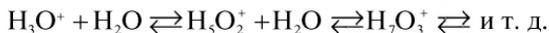


бридизированы по  $sp^3$ -типу, и способностью атомов водорода соседних молекул образовывать с этими неподеленными электронными парами достаточно прочные водородные связи. В результате как жидкая, так и кристаллическая вода (лед) оказываются хорошо структурированными, хотя число локальных нарушений дальнего порядка при плавлении возрастает.

Экспериментально установлено, что протон в воде может быть только гидратированным. Гидратация не исчерпывается реакцией



Последовательно может присоединиться несколько молекул воды:



Исходя из постоянства произведения ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , образующихся при диссоциации  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , важнейшим критерием поддержания жизнеспособности условий в воде и почве является узкий интервал изменений водородного показателя (рН) в пределах 6–9.

**Свойства природных вод и их качество.** Концентрация конкретных примесей в воде характеризует ее свойства, совокупность которых и определяет качество самой воды. Показатели качества воды обычно подразделяют на *физические* (температура, цветность, взвешенные вещества, запах, вкус и др.), *химические* (жесткость, активная реакция, окисляемость, сухой остаток и др.), *биологические* (гидробионты) и *бактериологические* (общее количество бактерий, коли-индекс и др.).

*Жесткость воды* — совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Сумма их концентраций, выраженная в моль/л или моль/кг, называется общей жесткостью. Она складывается из карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости воды. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния (устраняется кипячением), вторая — наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов. Различают воду мягкую (общая жесткость до 2 ммоль/л), средней жесткости (2–10 ммоль/л) и жесткую (более 10 ммоль/л). Например, общая жесткость воды в реках тайги, тундры составляет от 0,1 до 0,2 ммоль/л, а морей, океанов и некоторых подземных водоемов — от 80 до 100 ммоль/л. Верхний предел жесткости в системе водоснабжения составляет 7 ммоль/л (в исключительных случаях до 10 ммоль/л).

*Цветность (окраска)* обычно обусловлена присутствием в природных водах гумусовых и дубильных веществ, белково- и углеводо-



подобных соединений, жиров, органических кислот и других органических соединений. Чаще всего цветность природных вод обусловлена наличием гумусовых веществ. При этом нерастворимые гумусовые вещества почвы в природных водах присутствуют лишь во взвешенном состоянии, а в коллоидном и истинном растворенном обычно находятся гуминовые и некоторые другие кислоты, преимущественно в виде солей щелочных и щелочно-земельных металлов. В поверхностных водах с увеличением жесткости, а в гидрокарбонатных водах — щелочности цветность обычно уменьшается, тогда как мягкие воды с большой щелочностью обычно характеризуются высокой цветностью. Кроме того, окраска воды может быть вызвана присутствием в ней соединений железа, сточных вод некоторых производств или «цветением» водоемов.

*Мутность* характеризуют наличием в воде взвешенных частиц песка, глины, ила, планктона, водорослей и др. Мутность определяют колориметрически; выражают в миллиграммах на литр.

*По водородному показателю* (рН) природные воды обычно классифицируют на кислые (рН 1–3), слабокислые (рН 4–6), нейтральные (рН ~ 7), слабощелочные (рН 8–10) и щелочные (рН 11–14). Значение рН природных вод обычно изменяется в пределах от 6,6 до 8,5, хотя в последнее время в некоторых закрытых водоемах из-за «кислотных дождей» достигается рН 3,5–4,0.

*Сухой остаток* от выпаривания известного объема нефiltrованной воды, высушенный при температуре 100°C до постоянной массы, характеризует содержание в воде в основном примесей неорганического происхождения.

*Хлориды и сульфаты* присутствуют во всех природных водах обычно в виде солей кальция, магния и натрия. Наличие в воде значительных концентраций хлоридов и сульфатов свидетельствует о повышенном сухом остатке такой воды.

*Железо и марганец* в поверхностных водах обычно встречаются в виде коллоидных или тонкодисперсных взвесей.

Преобладающей формой существования железа в поверхностных водах является гидроксид, который может присутствовать в воде в коллоидном состоянии. При  $\text{pH} < 4,5$  железо находится в воде в виде ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Повышение значения рН приводит к окислению железа (II) в железо (III), которое выпадает в осадок.

При наличии в воде катализаторов (ионов меди и марганца и др.) скорость окисления железа (II) в железо (III) растворенным в воде кислородом значительно возрастает. Обычно содержание железа



и марганца в 1 л поверхностных вод не превышает нескольких десятков миллиграммов.

*Окисляемость воды* обусловлена присутствием в ней органических и некоторых легкоокисляющихся неорганических соединений железа (II), сульфитов, сероводорода и др. Существенное повышение окисляемости воды свидетельствует, как правило, об увеличении ее загрязнения, поэтому по окисляемости обычно проводят гигиеническую характеристику водоема.

*Азотосодержащие вещества (ионы аммония, нитриты, нитраты)* чаще всего образуются в природной воде в результате окислительно-восстановительных процессов с участием сероводорода, гумусовых и других веществ либо в результате разложения белковых соединений. Примером первого случая может служить восстановление нитратов железа (III) сероводородом с образованием нитритов. Формы азотосодержащих соединений, присутствующих в природной воде, позволяют, например, судить о времени поступления в водоем сточных вод. Так, присутствие в воде ионов аммония и отсутствие нитритов свидетельствуют о ее недавнем загрязнении.

### **2.3.5. Значение воды для организма**

*У тебя, вода, нет вкуса, ни цвета, ни запаха, тебя невозможно описать, остается лишь тобой наслаждаться, не ведая что ты такое... ты самое большое богатство в мире.*

Антуан де Сент-Экзюпери

Жизнь человека, как и других живых организмов, невозможна без воды. Вода входит в состав клеток и тканей организма. Потеря организмом животного до 10% воды приводит к гяжелым нарушениям обмена веществ, потеря 20–25% — к гибели. Вода нужна человеку для личной гигиены, для приготовления пищи, для питья, а также для получения продуктов питания.

При этом важное значение имеет качество воды. В мировой практике о качестве воды судят по основным (около 100) показателям, с введением в 1998 г. нового стандарта в нашей стране количество показателей приблизилось к зарубежному. Однако реально постоянный контроль качества воды осуществляется по меньшему числу показателей, и по ним вода считается пригодной для питья.

Перед поступлением в сеть водопровода вода проходит все стадии подготовки и очистки по нормирующим показателям. Однако проблема в том, что в настоящее время интенсивно растет не только количество, но и число разновидностей загрязняющих веществ, попа-



дающих в водоемы и реки, из которых осуществляется водозабор. Кроме того, даже достаточно очищенная вода при проходе через систему водопровода вновь загрязняется. Много проблем связано с хлорированием воды. Что же делать? В среднем каждый человек за сутки использует около 400 л воды. Из них на приготовление еды и питье приходится примерно 1%. Вот это количество воды желательно дочистить с помощью надежных фильтров. К тому же, как бы хороши не были эти фильтры, после них воду все же рекомендуется кипятить.

Но у «водной» проблемы есть и другая, менее известная сторона. Связана она с недостаточным содержанием некоторых необходимых для жизни веществ в природной и, как следствие, в питьевой воде. Исследования ученых многих стран показали, что химический состав вод озер и рек существенно зависит от состава минералов, строения земной коры, географического положения водоемов и других факторов. Так, во многих водоемах, расположенных в регионах, ранее занимаемых ледниками, природная вода, как правило, содержит значительно меньше солей, чем наземная вода других областей. В том числе в такой воде содержится существенно меньше солей кальция и магния, необходимых для нормальной жизнедеятельности.

Известно, что для человека существует определенная физиологическая норма, характеризуемая количеством и составом растворенных в воде минеральных солей. Указанная норма, установленная по результатам научных исследований, приводится в виде рекомендаций в документах Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) и в нормативных документах некоторых других ведомств. Анализ данных мировой статистики показывает, что многолетнее употребление, например, питьевой воды, минеральный (солевой) состав которой отличается от оптимального, увеличивает предрасположенность населения данного региона к разным заболеваниям.

Отметим, что отрицательные последствия вызывает как повышенная, так и пониженная минерализация питьевой воды. Однако если первый вопрос достаточно успешно решается на разных стадиях очистки или доочистки воды, а также при ее кипячении, то проблема «мягкой» воды для некоторых регионов пока еще остается открытой.

К таким регионам, в частности, относится Скандинавия, водные бассейны Ладожского и Онежского озер, некоторые районы Канады, Северного Урала. В них минерализация исходной воды, используемой для питья, на порядок ниже оптимальной величины. По данным ВОЗ, у населения этих районов наблюдается повышенный уровень заболеваемости гипертонической болезнью, рахитом, остеохондрозом, ишемической болезнью сердца, а также отмечается повышенное



разрушение зубной эмали, патология беременности у женщин, повышенное камнеобразование, обострение аллергических реакций и некоторые другие негативные последствия. Таким образом, если раньше фактор «мягкой» питьевой воды не привлекал к себе серьезного внимания врачей, экологов, ученых других специальностей, то в последние годы он занял одно из первых мест в ряду так называемых факторов риска. Значимость данного фактора существенно возрастает для больших городов и густонаселенных промышленных районов в условиях напряженной экологической обстановки. Следует отметить проблему недостачи пресной воды. Для многих регионов мира в настоящее время эта проблема является одной из самых важных. Многие страны подошли или подходят к потолку использования своих запасов пресной воды. Например, в США общие запасы пресной воды оцениваются в  $1,6 \cdot 10^{12}$  л, в 1960 г. потребление составило  $1,2 \cdot 10^{12}$  л, к 2000 г., по оценкам, потребление возросло до  $3,6 \cdot 10^{12}$  л. Как видим, необходимо повторное использование имеющихся ресурсов. И это в стране, которая далеко не бедна водными ресурсами. В связи с возрастающими темпами загрязнения гидросферы, особенно пресных вод, эта проблема становится наиболее актуальной. Следует отметить, что состояние гидросферы и качество ее вод определяют безопасность жизнедеятельности каждого человека независимо от места его проживания.

Вода — главный компонент живого вещества, и от того, что и в каких количествах она содержит в своем составе, зависит способность к развитию и выживанию различных видов. Наконец, жизнь возможна только в условиях существования воды в жидком состоянии, способной осуществлять ионообменные реакции в живых организмах. Вода выполняет главную функцию: она несет питание клеткам. Она непосредственно участвует во многих химических реакциях клетки. Так, например, расщепление белков, жиров, углеводов и других веществ происходит в результате химического взаимодействия этих веществ с водой. Вода определяет многие физические свойства клеток — их объем, упругость. Поглощение воды клеткой является следствием различия *осмотического давления* по обе стороны мембраны и может происходить только в том случае, если концентрация солей в воде меньше, чем во внутриклеточной жидкости. Вот почему для живых организмов нужна пресная вода. Для питья людей и большинства животных вода должна содержать не более 5 г/кг растворимых солей, для растений 12 г/кг. Концентрация солей в Мировом океане — 35 г/кг. Человек, который будет пить морскую воду, умрет от обезвоживания организма, так как вода не сможет питать клетку.



Вода находится в тесной взаимосвязи с литосферой и атмосферой и входит в них в качестве обязательного компонента за счет её круговорота. Существует баланс между атмосферными, поверхностными и подземными водами (табл. 8).

Таблица 8

**Распределение водных масс в гидросфере Земли относительно Мирового океана**

| <b>Форма нахождения</b>         | <b>Объем воды, тыс. м<sup>3</sup></b> | <b>% от общего объема</b> |
|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| Подземные воды                  | 60 000                                | 4,0                       |
| Подземные воды активного обмена | 4000                                  | 0,3                       |
| Ледники                         | 24 000                                | 1,7                       |
| Озера                           | 280                                   | 0,02                      |
| Почвенная влага                 | 85                                    | 0,01                      |
| Пары атмосферы                  | 14                                    | 0,001                     |
| Речные воды                     | 1,2                                   | 0,0001                    |
| В том числе пресной воды        | 365,2                                 | 0,03                      |

Содержание воды в разных клетках колеблется, обычно оно составляет около 80% их массы. Высокое содержание воды в клетке — необходимое условие её жизненной активности. Чем выше содержание воды в клетке, тем интенсивнее её жизнедеятельность.

Высокоактивные клетки мозга содержат около 85% воды, а в малоактивных клетках жировой ткани содержание воды не превышает 40%. Известно, что взрослый человек в сутки должен получить 2,5 л воды, столько же вывести из организма — поддерживать водный баланс. Если он нарушается, человек может погибнуть. Например, потеря человеком всего 1–2% воды вызывает жажду, а 5% — повышает температуру тела вследствие нарушения терморегуляции. Возникает сердцебиение, наблюдается мышечная слабость, наконец, возникают галлюцинации. При потере воды 15% и более в организме возникают такие изменения, которые уже могут быть необратимыми. Человек погибнет от обезвоживания. При жаре смерть от дисбаланса воды наступает через 5 суток. На холоде водный дисбаланс наступает при потере 25% воды, так как низкая температура замедляет обменные процессы в организме.

Процесс старения организма идет на фоне его обезвоживания. Эмбрион человека содержит 97% воды, годовалый ребенок — уже 66%, лица в возрасте от 18 до 50 лет — 61%. У женщин уровень обез-



оживания организма может достигать 54%. Критический порог обезвоживания мужчин не может быть ниже 57%.

Биологическая роль воды определяется особенностями её молекулярной структуры, полярностью её молекул, способностью образовывать водородные связи. Этими свойствами объясняется, в частности, высокая удельная теплоемкость воды, что имеет значение для регулирования тепла в клетке. При изменении температуры внешней среды в клетке происходит поглощение или выделение тепла благодаря разрыву или новообразованию водородных связей между молекулами воды. Таким образом, колебания температуры внутри клетки, несмотря на резкие её изменения во внешней среде, смягчаются. Особенности внутримолекулярной структуры воды объясняются и её свойствами как растворителя. В воде растворяются очень многие вещества: соли, различные органические вещества — белки, углеводы и т. д. Вещества растворяются в том случае, если энергия притяжения молекул воды к молекулам вещества оказывается больше, чем энергия притяжения между молекулами воды. Вещества, у которых энергия притяжения к воде высокая и, следовательно, растворимость особенно большая, называют *гидрофильными*. Существует большая группа веществ, трудно или практически нерастворимых в воде. К ним относится большинство неполярных веществ: жиры, липоиды и др. Вещества, у которых энергия притяжения к воде слабая и растворимость соответственно очень низкая, называют *гидрофобными*. Тончайший слой этих веществ входит в состав клеточных мембран, и благодаря этому ограничивается переход воды из наружной среды в клетку и обратно, а также из одних участков клетки в другие.

### 2.3.6. Классификация вод

Классификация вод по уровню минерализации охватывает следующие категории: пресные (минерализация до 1,0 г/кг), солоноватые, минерализованные, соленые (1–35 г/кг), рапа (рассолы, более 35 г/кг).

*Пресные воды* — воды активного обмена в системе биосферы (воды основного потребления в хозяйственной деятельности человека). Обычно для питьевого водоснабжения концентрация солей в воде ограничивается пределом 1 г/л. Концентрация солей в пресных водах горных систем, вблизи ледников может варьировать в пределах 20–200 мг/л. В озере Байкал, крупнейшем пресноводном водоеме мира, концентрация солей в воде составляет 100 мг/л.

*Солоноватые воды* — это поверхностные и подземные воды, содержащие повышенное количество солей и непригодные для питьевого водоснабжения. К соленым относят все морские воды, которые



не рассматриваются в балансе водопотребления, но входят в баланс круговорота воды в биосфере, а также воды некоторых открытых водоемов, подземных источников. Используются в лечебных целях.

*По химическому составу* воду различают сульфатно-натровую, гидрокарбонатно-натровую, хлормagneвную, хлоркальциевую.

*По залеганию* воды бывают поверхностные и подземные. *По температуре* воды бывают холодные и термальные. Термальные — подземные воды, имеющие повышенную температуру. К собственно термальным относятся подземные воды с температурой 37–42°C. Гипертермальными водами называются подземные воды с температурой 42–100°C, воды с температурой выше температуры кипения называют перегретыми. Термальные воды используются не только в курортно-оздоровительных целях, но и в качестве теплоносителя для обогрева жизненных объектов (домов, теплиц).

*Сточные воды* — воды, использованные на бытовые или производственные нужды, обогащенные дополнительными веществами, которые меняют первоначальный состав забранной воды. К сточным водам относятся не только стоки промышленных, сельскохозяйственных предприятий, но и стоки с территорий населенных мест (городов, поселков), транспортных систем, разрабатываемых месторождений полезных ископаемых, стоки обрабатываемых почв и т. д., образующиеся за счет плоскостного смыва атмосферными осадками.

**Классификация стоков.** Различают бытовые, производственные (промышленные), использованные в технологических процессах и сбрасываемые ввиду невозможного последующего использования; дождевые (атмосферные) и талые.

### **2.3.7. Эколого-химические последствия загрязнения природных вод**

Последствия загрязнения вод наиболее опасны, так как вода формирует пищевую цепь организмов, на вершине пирамиды которой стоит человек. Гомогенизация отравляющих веществ в воде оказывает воздействие на все организмы. В отличие от загрязнения атмосферы вода содержит низкие концентрации свободного кислорода. В пресной воде кислорода больше, чем в морской. Холодные моря наиболее насыщены кислородом. Поэтому тепловое загрязнение воды может нанести потрясение всему биоценозу.

Нарушение цикла круговорота воды и стока — важнейший показатель деградации гидросферы. Причиной нарушения круговорота воды и стока является хозяйственная деятельность человека: прежде всего сельское хозяйство и промышленное производство. Но наибо-



лее опасны решения, связанные с вмешательством человека в область стока (строительство гидротехнических сооружений, переброска водных систем), и нарушение гидрогеологического режима поверхностных и подземных вод за счет переиспользования или загрязнения и тех и других. Интенсивное сведение лесов также изменяет круговорот в питании рек и озер. Последние деградируют и исчезают. Нарушается естественный сток. Катастрофические паводки сменяются эрозией почвы и засухой. Все это — плата за нарушение баланса в гидросфере территорий хозяйственного освоения земель.

Различают *естественные* и *антропогенные источники* загрязнения вод. Первые в отличие от вторых сбалансированы процессами самоочищения вод за счет их круговорота в природе. Этим механизмом природа пользуется в течение всей истории существования биосферы. Антропогенное загрязнение (биологическое, химическое, физическое) вод связано с хозяйственной деятельностью человека.

**Биологическое загрязнение.** Загрязняющие факторы: микроорганизмы и способные к брожению органические вещества. Биологическое загрязнение приводит к бактериологическому заражению (инфекционный гепатит, холера, тиф, дизентерия, кишечные инфекции). Источники загрязнения органикой — пищевые предприятия, бани, молочные, сахарные заводы, сыроварни, животноводство, звероводство, птицеводство и т. д.

**Химическое загрязнение.** В этом виде загрязнения участвуют все виды промышленного, сельскохозяйственного производства, транспорт. Растворенные химические соединения, мигрируя, вступают в химические реакции и образуют новые соединения, оказывая отрицательное воздействие на водную, а по пищевым цепям и наземную биоту и человека.

В водных стоках зафиксировано громадное количество загрязняющих веществ. Только контролируемые параметры химического загрязнения оцениваются в сотни наименований. А если учесть, что ежегодно в производство вовлекаются десятки и сотни новых химических соединений, то можно утверждать, что все они рано или поздно оказываются в водных системах.

Промышленные выбросы, попадая в воду, влияют не только на рН, но и на содержание анионов и растворимость газов, приводя иногда к гибели основных видов флоры и фауны в нем. Наиболее опасными загрязнителями являются стронций, кадмий, свинец и особенно ртуть. Последняя может переходить в диметил-ртуть, которая, попадая в организм с пищей (рыбой), воздействует на центральную нервную систему, вызывая психические и другие расстройства (болезнь Минамата).



*Нитраты.* Заражение нитратами происходит путем попадания отработанных газов автомобильного, железнодорожного, водного и космического транспорта, сточных вод, удобрений. Ежегодно в биосфере рассеивается до 10 млн т нитратов в форме NO, NO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>.

*Фосфаты.* Заражение фосфатами происходит за счет моющих средств, удобрений, пестицидов.

*Углеводороды.* Источниками загрязнения являются нефть, газ, транспорт, отопительные системы и т. д.

**Физическое загрязнение** связано со сбросом тепла в воду. Оно приводит к потяжению всего биоценоза в водоеме, так как тепло способствует понижению растворимости кислорода в воде. А это замедляет процесс самоочищения водоемов от растворенных в воде органических соединений.

Минералогический состав пресной воды определяет ее жесткость (устраняемую и постоянную), что требует специальной обработки перед использованием в нагревательных системах для предотвращения образования накипи. Наилучшим решением промышленного водоснабжения является организация замкнутых водооборотных систем, полностью исключаящих сброс в водоемы сточных вод.

В результате загрязнения вод промышленными бытовыми стоками происходит старение водоемов. Смывание с полей органических веществ (пестицидов, гербицидов), азот- и фосфорсодержащих удобрений, сточных вод животноводческих комплексов приводит к избытку питательных веществ в водоемах. В результате усиливается рост сине-зеленых водорослей. Растворенного в воде или полученного в результате обмена с атмосферой кислорода оказывается недостаточно для их аэробного разложения, вследствие чего создаются (прежде всего на дне водоемов) анаэробные (восстановительные) условия. В этом случае происходит частичное разложение биологического материала (образование гниющего ила). В результате вода теряет потребительские качества, водоемы обедняются биологически, а в конечном счете заболачиваются и «умирают». Значительное ускорение этого процесса происходит при повышении температуры воды (снижение растворимости кислорода, ускорение биологических процессов), связанном с работой тепловых электростанций.

Для определения уровня токсичности вод используется индекс токсичности воды ( $t$ ):

$$t = 1/100n,$$

где  $n$  — время (мин), прожитое рыбой в отравленной (загрязненной) воде. Оценка качества водопроводной воды осуществляется по сле-



дующим параметрам: запах, вкус, мутность, илистость, сухой остаток, остаток после прокаливания, электропроводность, жесткость, известковое число, рН, а по органическим веществам — связанный органический углерод.

Несмотря на дополнительную обработку, водопроводная вода может быть по качеству хуже, чем исходная вода, поступающая с глубины 30 м из природного водоема, так как могут быть непредвиденные последствия хлорирования питьевой воды, которое предназначено для повышения гигиенического и бактериологического качеств. В результате хлорирования в воде могут образовываться хлорорганические соединения, т. е. в результате технологического процесса, направленного на улучшение её качества, в воде дополнительно образуются ксенобиотики.

*Последствия загрязнения углеводородами.* Основным источником загрязнения водной среды в этом случае является нефть.

Ежегодно танкерный флот перевозит до 1,5 млрд т нефти, из которых не менее половины добыто на шельфе Мирового океана. Нефтяники начали активно разрабатывать морские месторождения «жидкого золота» в середине XX в. В конце 1990-х гг. из-под воды выкачали примерно четверть общего объема добычи — 0,7–0,9 млрд т. Рост добычи, к сожалению, сопровождается ростом числа аварий. При морской разведке и добыче нефти никак не удастся обойтись без образования искусственных грифонов — выходов нефти из скважины на поверхность.

Однако нефтяники загрязняют море не одной лишь нефтью. При морской добыче углеводородов в воду попадают буровые растворы, пластовые воды, шламы. Пластовые воды — очень соленые, со сложным химическим составом, с остатками сырой нефти, органических кислот, тяжелых металлов и других веществ.

По данным академика Ю. А. Израэля, при разведке и эксплуатации морских месторождений нефти, при её транспортировке по воде в Мировой океан ежегодно попадает от 0,92 до  $2,62 \cdot 10^6$  т нефтепродуктов (более 0,05% их мировой добычи). Если к этому количеству добавить еще от 0,585 до  $3,12 \cdot 10^6$  т из атмосферы и с суши (осадки, бытовые и промышленные стоки, сток рек, захоронение отходов), а также до  $2,5 \cdot 10^6$  т, поступающих сюда естественным путем (просачивание из морского дна), то в сумме Мировой океан получает ежегодно от 1,7 до  $8,8 \cdot 10^6$  т «жидкого золота» (около 0,3% мировой добычи). Много это или мало? Вполне достаточно, если учесть, что только 200 тыс. т нефти способны превратить, например, Балтийское море в биологическую пустыню.



А что происходит с нефтью после её попадания в море? По опыту известно, что через десять минут после разлива тонны нефти на поверхности моря образуется пятно радиусом 50 м и толщиной около 10 мм. Затем пленка становится тоньше (менее 1 мм) и растекается по площади в 12 км<sup>2</sup>. А дальше начинается каскад физических, химических, биологических процессов, активность которых зависит от качества нефти, погоды, места катастрофы и многих других обстоятельств.

На качественном уровне сегодня известно, что первые сутки после аварии до 75% нефти испаряется. От 15 до 17% остается на поверхности в пленочном состоянии. Эти пятна называются сликами, и покрывают они от 1 до 4% поверхности океана. 5–10% сырой нефти превращается в комки — нефтяные агрегаты, 15% растворяется, а 10–30% сорбируется на взвеси и осаждается на дно.

Нефтяное пятно не может распространяться по акватории до бесконечности. При растекании сырой нефти летучие фракции испаряются, а более вязкие тормозят распространение пятна. Уже через полчаса после разлива на поверхности моря не остается летучих соединений, исчезает запах нефти. Остатки переходят в нефтяные агрегаты — смолистые комки размером от миллиметра до полуметра, которые болтаются во внутренних морях от месяца до года, а в открытом океане до нескольких лет. Эти комки состоят из высокомолекулярных тяжелых фракций нефти. Подсчитано, что в Мировом океане их 300 тыс. т. Больше всего агрегатов в Средиземном, Красном морях, в Атлантике у Западной Европы и северо-западного побережья Африки. Часть нефти, растворенной в воде (в основном это низкомолекулярные ароматические соединения — бензол, толуол, ксилол), образует устойчивые эмульсии. После шторма они покрывают море желеобразным ковром шоколадного цвета. Такое обычно наблюдается в теплых водах.

Спустя сутки после попадания нефти в море важное значение приобретают химические процессы — окисление и деструкция. Их скорость зависит от состава нефти: наличие в ней ванадия, например, ускоряет, а соединений серы — замедляет химические превращения. В итоге образуются высокотоксичные, легкорастворимые в воде соединения: фенолы, гидроперекиси, кетоны, альдегиды и т. д.

Наконец, определенная доля нефтепродуктов, оказавшись в воде, достается морским организмам. Многие планктонные виды поглощают эмульгированную нефть, а затем она оседает на дно с их трупами или продуктами жизнедеятельности. Кроме того, некоторые микроорганизмы с помощью набора ферментативных реакций ис-



пользуют компоненты нефти для роста и развития, разрушая их. Количество бактерий и грибов, включающих в своё меню нефтепродукты, в чистой воде не превышающее 0,1–1% от общего числа гидробактерионтов, в зонах нефтяного загрязнения возрастает в 10–100 раз.

С середины прошлого века появилась большая группа органических соединений — поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые создали дополнительную проблему.

Море способно к самоочищению, но его возможности не безграничны.

### **2.3.8. Методы очистки сточных вод**

Выделяют два основных пути очистки сточных вод: разбавление и очистка от загрязнений. Разбавление воды представляет собой паллиативную меру, которая не ликвидирует вредное воздействие сточных вод, а лишь ослабляет его на локальном участке водоема. Основной путь — очистка сточных вод от загрязнений. Методы очистки производственных и бытовых вод можно подразделить на механические, физико-химические, химические, биологические и термические (рис. 6).

Итак, под очисткой понимают удаление из воды определенных веществ. Обезвреживание — это перевод вредных примесей в воде в безвредные или менее вредные. Обеззараживание сточных вод производится для уничтожения в них патогенных микроорганизмов. Выбор метода определяется составом примесей в сточной воде и требованиями к ее очистке.

Механическая очистка вод достаточна только при промышленном оборотном водоснабжении некоторых производств. В большинстве же случаев она лишь подготавливает сточные воды к обработке другими методами. При этом загрязненные воды осветляются на 30–60%, что облегчает эксплуатацию сооружений для дальнейшей очистки.

*Процеживание* — первичная стадия обработки сточных вод для извлечения из них крупных нерастворимых примесей, а также более мелких волокнистых фракций, которые в процессе дальнейшей обработки стоков препятствуют нормальной работе очистного оборудования. Для этого сточные воды пропускают через решетки (сита) и волокнуловители, которые устанавливают перед отстойниками.

*Отстаивание* — удаление из сточных вод взвешенных веществ, которые под действием гравитационных сил оседают на дно отстойника, а под воздействием выталкивающих сил всплывают на его поверхность. Очистку сточных вод отстаиванием осуществляют в пес-



коловках, отстойниках, осветителях и нефтеуловителях. Песколовки, применяемые для выделения из сточных вод тяжелых минеральных примесей (в основном песка), устанавливают перед отстойниками, что упрощает эксплуатацию последних, а также сооружений по обработке осадка. Отстойники делятся на вертикальные и горизонтальные; разновидностью последних являются радиальные.



Рис. 6

Классификация методов защиты водных объектов от загрязнения сточными водами

*Фильтрация* — удаление взвешенного вещества из массы воды путем пропускания ее через слой пористого материала или через сетки с определенным размером отверстий.

*Центрифугирование* — процесс очистки сточных вод в гидроциклонах, которые по своей конструкции могут быть открытыми (безнапорными) и напорными. Принцип действия гидроциклонов основан на сепарации частиц твердой фазы во вращающемся потоке жидкости.



**Физико-химические методы очистки** используют для удаления из сточных вод тонкодисперсных взвешенных частиц (твердых и жидких), растворимых газов, минеральных и органических веществ. Они применяются как самостоятельно, так и в сочетании с механическими и биологическими методами.

*Коагуляция* — процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия с коагулянтами, которые в воде образуют хлопья гидроксидов металлов. Хлопья, обладая способностью улавливать коллоидные и взвешенные частицы и агрегировать их, быстро оседают под действием силы тяжести на дно резервуара. В качестве коагулянтов обычно используют соли алюминия, железа или их смеси.

*Флокуляция* — процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в сточную воду высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами. При этом процесс образования хлопьев гидроксидов алюминия и железа интенсифицируется для повышения скорости их осаждения.

Флотация применяется для очистки производственных сточных вод, содержащих ПАВ, нефть, нефтепродукты, масла, волокнистые частицы.

Различают следующие методы флотационной обработки сточной воды: перенасыщение сточной воды воздухом, механическую флотацию и электрофлотацию.

*Окисление кислородом воздуха* наиболее часто используют для очистки воды от двухвалентного железа путем аэрирования воздуха через сточную воду.

*Озонирование* основано на высокой окислительной способности озона, который при нормальной температуре разрушает многие органические компоненты сточных вод. При этом одновременно сточная вода обесцвечивается, обеззараживается и насыщается кислородом.

**Биохимические методы очистки** применяют для очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод от многих растворенных органических и некоторых неорганических (сероводорода, аммиака, сульфидов, нитритов и др.) веществ. Процесс очистки основан на способности микроорганизмов использовать перечисленные вещества для питания в процессе жизнедеятельности (органические вещества для микроорганизмов являются источником углерода).

Биохимическая очистка сточных вод может протекать в аэробных (биохимическое окисление) и анаэробных (биологическое разложение) условиях.

*Очистка в анаэробных условиях* происходит под действием анаэробных микроорганизмов, в результате чего количество органи-



ческих загрязнителей, содержащихся в сточной воде, уменьшается благодаря превращению их в газы (метан, диоксид углерода) и растворенные соли, а также росту биомассы анаэробных растений.

*Очистка в аэробных условиях* происходит в присутствии растворенного в воде кислорода; она представляет собой модификацию протекающего в природе естественного процесса самоочищения водоемов.

Для биоочистки промышленных сточных вод наиболее распространены процессы с использованием активного ила, проводимые в аэротенках.

Интенсивность и эффективность биологической очистки сточных вод определяются скоростью размножения бактерий. Биологическая очистка загрязненных вод может осуществляться в естественных или искусственных условиях. *В естественных условиях* используют специально подготовленные участки земли (поля орошения и фильтрации) или биологические пруды. Они представляют собой земляные резервуары глубиной 0,5–1 м, в которых происходят те же процессы, что и при самоочищении водоемов.

*Поля орошения* — специально подготовленные земельные участки, используемые одновременно для очистки сточных вод и агрокультурных целей, т. е. для выращивания зерновых и силосных культур, трав, овощей, а также для посадки кустарников и деревьев. Поля фильтрации предназначены только для биологической очистки сточных вод. Поля орошения и биологические пруды располагают на местности, имеющей уклон ступенями, для того чтобы вода самотеком переливалась с одного участка на другой. Очистка от загрязнений происходит в процессе фильтрации вод через почву, в которой задерживаются взвешенные и коллоидные частицы, образуя в порах грунта микробиальную пленку. В глубокие слои почвы проникновение кислорода затруднено, поэтому наиболее сильное окисление происходит в верхних слоях почвы, т. е. на глубине до 0,2–0,4 м.

*Биологические пруды* предназначены для биологической очистки и для очистки сточных вод в комплексе с другими очистными сооружениями. Их выполняют в виде каскада прудов, состоящего из 3–5 ступеней. Различают пруды с естественной и искусственной аэрацией. Глубина прудов с естественной аэрацией, как правило, не превышает 1 м. При искусственной аэрации с помощью механических аэраторов или продувки воздуха через толщу воды глубину прудов увеличивают до 3 м.



## Контрольные вопросы

1. Какими физико-химическими особенностями отличается химическое соединение  $H_2O$ ?
2. Перечислите основные компоненты химического состава природных вод.
3. В чем различие по химическому составу морских, речных и грунтовых вод?
4. Перечислите особенности химических процессов в гидросфере.
5. Напишите уравнения гидролиза  $FeCl_3$  и  $CuSO_4$  по стадиям.
6. Приведите примеры химических процессов в гидросфере.
7. От чего зависят свойства и качество природных вод?
8. Перечислите основные загрязнители гидросферы.
9. Перечислите основные свойства грунтов.
10. Перечислите методы очистки сточных вод.
11. Приведите схему озонирования и основные ее характеристики.
12. В каком случае применяют термические методы очистки и какие виды термической очистки вы знаете?
13. Какие методы очистки применяют для очистки вод от различных солей?
14. Критерии оценки качества воды.
15. Биологическая роль воды.
16. Схемы очистки сточных вод животноводческой фермы.
17. Классификация природных вод.
18. Что означает «поля орошения»?
19. Суть биохимических методов очистки сточных вод.
20. Физико-химический метод очистки вод.

## 2.4. Химия литосферы

### 2.4.1. Общая характеристика литосферы

**Литосфера** (греч. «литос» — камень) — внешняя твердая оболочка земного шара. Толщина литосферы колеблется в пределах 10–100 км; 50 км под дном океана, 50–70 км под материками, 70–80 км под горными массивами; масса литосферы составляет 0,3–0,4% от массы Земли.

Осадочные горные породы образуются в результате переотложения продуктов выветривания и разрушения различных горных по-



род, химического и механического выпадения осадка из воды, жизнедеятельности организмов или всех трёх процессов одновременно.

Верхние слои осадочного подслоя литосферы (до 2–3 км) называют литобиосферой. В этой части литосферы существуют или способны существовать живые организмы или жизнеспособные системы, в основном особые виды анаэробных бактерий. Толщина осадочного слоя может достигать 20 км, ниже расположены гранитный (до 40 км) и базальтовый (ниже 40 км) подслои. Слои расположены неравномерно. Гранит выходит местами на поверхность. Часть литосферы занята водой (Мировой океан), а часть является суши, составляющей около 30% земной поверхности. Самый верхний слой суши покрыт тонким слоем плодородной поверхности — почвой.

Отличительная особенность литосферы от других геосфер заключается в том, что она является постоянным местом обитания человека. Поэтому она в наибольшей степени подвержена антропогенному воздействию из-за эксплуатации поверхностного слоя и недр Земли. При этом максимальному загрязнению и разрушению подвергается почва — самый верхний слой литосферы.

Главными составными частями литосферы являются разного рода химические соединения, а не простые вещества. Этим литосфера отличается от атмосферы, где много простых веществ: кислород, азот, инертные газы. В природе в виде простых веществ встречаются инертные химические элементы (серебро, золото, рублидий, ртуть, медь, свинец и др.).

**Недра Земли** — часть земной коры, в пределах которой возможна добыча полезных ископаемых. В земной коре преобладают восемь элементов (масса в %): кислород (49,13), кремний (26,00), алюминий (7,45), железо (4,2), кальций (3,25), натрий (2,40), калий (2,35), магний (2,35). На долю кислорода приходится почти половина массы земной коры. Распространенность химического элемента с ростом его порядкового номера заметно убывает. Наиболее распространенными являются элементы с порядковыми номерами до 28.

Самыми распространенными изотопами являются:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Они составляют 86,3% массы земной коры.

Все элементы земной коры согласно геохимической классификации делятся на пять групп: литофильные, халькофильные, сидерофильные, атмофильные и биофильные (табл. 9).

*Литофильные элементы* входят в состав силикатных, алюмосиликатных горных пород, образуют сульфатные, карбонатные, фосфатные, боратные и галогенидные минералы.

## Геохимическая классификация элементов

| Литофильные  | Халькофильные   | Сидерофильные  | Атмофильные                        | Биофильные   |
|--|---|--|------------------------------------|--|
| Li, Be, B, O, F, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sc, Mn, V, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Mo, I, Cs, Ba, La, Ln, Ac, Th, U | S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi | C, P, Fe, Co, Ni, Ge, Mo, Ru, Rh, Pb, Sn, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au | H, C, N, O, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn | H, C, N, O, P, S, Na, Mg, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Cl, Br, I, F, Si |

*Халькофильные элементы* образуют многочисленную группу сульфидных и теллуридных минералов. Они могут встречаться в самородном состоянии.

*Сидерофильные элементы* составляют большую часть полиметаллических руд, образуемых многими *d*- и *f*-элементами. Они тесно переменяются с элементами, обнаруживая повышенное сродство к сере, мышьяку, а также фосфору, углероду и азоту.

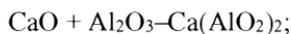
*Атмофильные элементы* составляют основу земной атмосферы. За исключением водорода и углерода, в атмосфере они находятся в виде простых соединений.

*Биофильные элементы* — это так называемые элементы жизни. Они делятся на макробиогенные (H, C, N, O, Cl, Br, S, P, Na, K, Mg, Ca) и микробиогенные (V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, B, Si, Mo, F).

Химические элементы в земной коре находятся, как правило, в связанном состоянии. В самом общем плане минералы — это природные химические соединения или их смеси, представляющие результирующие продукты химических реакций и физических процессов, происходивших или происходящих на Земле.

К минералам относят соли (силикаты, сульфиды, карбонаты и т. д.), воду, кислород, нефть, уголь, золото, серебро и т. п. Возраст минералов может быть от 4,6 млрд лет до одного года и менее (лед в средних широтах). Имея в своем распоряжении около 110 химических элементов, природа за миллиарды лет создала около 2,5 тыс. минералов. Однако человек одержал в этом соревновании убедительную победу. Только в бывшем СССР ежегодно синтезировали до 4 тыс. новых химических соединений. Большинство минералов относится к солям, образующимся из оксидов:





Метаалюминат  
кальция



Метасиликат  
кальция

Образующиеся соли часто входят в состав минералов, объединенных общим названием — алюмосиликаты. Минералы — основа земной коры. Среди них силикаты составляют 75 мас.%, оксиды и гидроксиды — 17 мас.%, карбонаты — 1,7 мас.%, сульфиды — 1,15 мас.%, фосфаты — 0,7 мас.%, галогениды — 0,5 мас.%

На долю органических соединений вместе с нигратами, хрома-тами, вольфраматами, молибдатами и другими солями приходится около 3,35 мас.%

Известны также минералы биологического происхождения, которые формируются в разного рода живых организмах, а также в организме человека. К ним относятся, в частности, почечные камни, образующиеся в почках человека и некоторых животных. Они имеют разный химический состав, например: фосфатные камни —  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; фосфатно-оксалатные —  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; оксалатные  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Другим примером минералов биологического происхождения может служить жемчуг, формирующийся в мантии тела моллюсков и состоящий в основном из карбоната кальция и органических веществ. Образование и рост минералов биологического происхождения определяются не только законами химии и физики, но и биохимическими закономерностями развития живых систем и их составляющих.

Средние значения относительного содержания химических элементов в земной коре и других глобальных и космических системах известный российский геохимик А. Е. Ферсман предложил называть *кларками* в честь ученого, который наметил путь к количественной оценке распространения химических элементов. Анализ значений кларков позволяет понять многие закономерности распределения химических элементов на Земле, в Солнечной системе и доступной нашим наблюдениям части Вселенной.

Наряду с определением кларков, т. е. величины средней концентрации элементов в литосфере в целом, необходимо учитывать их способность концентрироваться и рассеиваться в различных объектах — разных типах горных пород или в однотипных породах. Чтобы количественно оценить неоднородность химических элементов в

земной коре, В. И. Вернадский вывел специальный показатель — *кларк концентрации* ( $A_k$ ). Его численное значение характеризует отклонение содержания элемента в данном объеме от кларка:

$$A_k = A/K,$$

где  $A$  — содержание химического элемента в горной породе, руде, минерале и др.;  $K$  — кларк этого элемента в земной коре.

Если кларк концентрации больше единицы, то это указывает на обогащение элементом, если меньше — на снижение его содержания по сравнению с данными для земной коры в целом.

#### **2.4.2. Почва**

Почва — самый верхний и плодородный слой литосферы, является связующим звеном между всеми оболочками планеты и живыми организмами, играет важную роль в процессах обмена веществ (энергией) между компонентами биосферы. Почва является сферой обитания большого количества живых организмов, и многие химические процессы, происходящие в ней как части литосферы, напрямую связаны с процессами в биосфере. Почва участвует в газовом обмене между атмосферой и земной корой, атмосферой и подземной частью гидросферы. В ней одновременно могут происходить химические, физические и биологические процессы.

Главными почвообразующими организмами являются растения, а также микроорганизмы и животные. Кроме того, в её образовании играют роль состав и структура горных пород, рельеф, местность, а также возраст поверхности и климат. Ещё одним фактором почвообразования стал человек, его хозяйственная деятельность.

Почва служит источником получения 98% продуктов питания человека, которые содержат 88% необходимой ему энергии. Ещё 10% энергии дают пастбища, леса и 2% — Мировой океан. Площадь поверхности Земли составляет 134 млн км<sup>2</sup>, из них только 86 млн км<sup>2</sup> являются продуктивными. Сельскохозяйственные угодья составляют 45 млн км<sup>2</sup>, где обрабатываемая площадь — около 15 млн км<sup>2</sup>.

Почва является трехфазной (образованной из твердо-минерального «скелета», жидкой — почвенный раствор и газовой — почвенный воздух) органо-минеральной полидисперсной, т. е. структурно-гетерогенной, системой. Почву следует рассматривать как особое природное тело, играющее ключевую роль в глобальных биогеохимических процессах. По отношению к литосфере она служит защитным слоем, замедляющим эрозию. С другой стороны, в ней наиболее активно происходит изменение минералогического и гранулометри-

ческого состава подстилающих горных пород. Через почву осуществляется газовый обмен между атмосферой и подземной частью гидросферы. Почва формируется только на суше в результате выветривания верхнего слоя литосферы под воздействием воды, воздуха и живых организмов. Типичная почва состоит из трех горизонтов (А, В и С).

Горизонт **А** — самый верхний и наиболее активный в отношении протекающих в нем химических процессов. В этом горизонте сосредоточена основная часть гумуса, находятся корневые системы растений и обитает основная масса почвенных организмов. В горизонте **В** происходит накопление продуктов окислительно-восстановительных почвенных реакций, различных ионов, оксидов металлов и содержится лишь небольшая часть органических веществ. В горизонте **С** находятся частицы материнской породы, в результате выветривания которой образуются два верхних слоя.

Высокая пористость почвы обеспечивает возможность обмена газами с атмосферой через поры аэрации. Почвенные поры частично заполнены воздухом, частично — водой. Почвенный раствор — это жидкая фаза почвы, её наиболее подвижная, активная и изменчивая часть. Почвенный раствор является основным источником химических элементов питания растений и микроорганизмов почвы. Формирование химического состава почвенного раствора определяется составом пород, образующих почву, растительного опада, атмосферных осадков и техногенной пыли. Биологическая составляющая почвенных экосистем представлена зелеными растениями, микроорганизмами и животными. В почвообразовании основную роль играют лесная и травянистая растительность.

Пористость почвы обуславливает наличие многочисленных экологических ниш для разнообразных организмов. Эти организмы перерабатывают растительные остатки — опад, главным образом в верхних горизонтах почвы. К ним относятся беспозвоночные и микроорганизмы. Биомасса беспозвоночных может достигать 200 т/км<sup>2</sup>, микроорганизмов — почвенных бактерий составляет 20 т/га в природных почвах и 10 т/га в возделываемых почвах.

### **Эколого-химическая характеристика почвы**

1. Неорганические компоненты — кварц (песок), глина (основной компонент глины — каолин —  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), известняк, вода (в гидратной форме, в порах и капиллярах), минералы. Свыше 50% минерального состава почвы образовано кремнеземом ( $\text{SiO}_2$ ), около 1–25% приходится на глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 1–10% — на оксиды железа



( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 0,1–5,0% — на оксиды магния, калия, фосфора, кальция ( $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ).

2. Органические компоненты (от 2 до 20% в болотистых почвах) — негуминовые вещества и гумус. Негуминовые вещества включают не полностью разложившиеся остатки растений и животных — лигнин, целлюлозу, белковые вещества (протеины), жиры, пектины, сахара, полисахариды (т. е. легко разлагаемые вещества), а также конечные продукты обмена веществ растений: воски, смолы, дубильные вещества.

*Гумус* (по Бреди) — комплексная и устойчивая смесь коричневых или темно-коричневых аморфных коллоидных материалов, которые образуются из тканей отмерших организмов — остатков разложившихся растений, животных и микроорганизмов. Гумус определяет плодородие почвы, он служит источником азота, фосфора, серы и микроудобрений для растений, повышает катионообменную емкость, воздухопроницаемость, влагоёмкость почвы.

**Плодородие** — способность почвы удовлетворять потребности растений в воде, воздухе, температуре и т. д., т. е. способствовать их жизнедеятельности.

Гуминовые вещества на 30–90% состоят из ароматических (фенолы, хиноны, бензойные кислоты, азотсодержащие гетероциклы) соединений, остальное — алифатические органические вещества (преимущественно полиэфир).

Почвы, называемые черноземами, содержат максимальное количество гумуса — в среднем около 500 т/га.

Среди гуминовых веществ различают растворимые в щелочных растворах и нерастворимые в них. К первым относят гуминовую, ульминовую, креновую, апокреновую кислоты, ко вторым — гумин и ульмин. Гуминовые кислоты растворяются в водных растворах аммиака, едкого натра, соды и поташа. Если щелочной раствор подкислить, то эти кислоты выпадают в осадок.

Содержание гумуса в различных почвах неодинаково и убывает от поверхности почвы вглубь нее. В почвах большинства типов содержание гумуса не превышает 5%. В черноземах его 8–10%, в болотных почвах — 18–20% (с большими отклонениями от средней величины). Глина и гумус взаимодействуют, образуя прочные частицы, составляющие так называемый глинисто-гумусовый (или почвенно-поглощающий) комплекс ППК. Они называются мицеллами (рис. 7).

Поверхность каждой мицеллы имеет множество отрицательно заряженных участков, которые привлекают к себе положительно заряженные ионы кальция, магния, калия, водорода. Содержание воды



в почве колеблется в зависимости от ряда факторов, в том числе от температуры и осадков. Чем выше концентрация солей в почвенном растворе, тем менее они доступны растению. Однако при повышении концентрации солей мицеллы способны поглощать из раствора часть растворенных ионов. Некоторые из них (железо, фосфорная и угольная кислоты) образуют с твердыми частицами почвы труднорастворимые соединения, в то время как другие — кальций, магний, натрий, калий — лишь притягиваются к поверхности мицеллы, вытесняя другие элементы. Ионы водорода вытесняют из мицеллы другие элементы. Таким образом, мицеллы и образуют поглощающий комплекс. А способность твердой части почвы поглощать различные ионы и соли называется поглотительной способностью.



Рис. 7

Глинисто-гумусовый комплекс (мицелла),  
на поверхности которого находятся отрицательные заряды,  
притягивающие ионы водорода и минеральных веществ

В зависимости от соотношения неорганических компонентов и размера частиц различают песчаные, супесчаные, суглинистые, глинистые, иловатоглинистые и др. виды почв. В зависимости от соотношения фракций изменяются свойства почв, в частности способность удерживать влагу. Наибольшей влагоёмкостью обладают глинистые почвы, при этом они содержат мало газов (слабо аэрированы). Почва представляет собой важнейшую катионообменную систему, при этом катионы, связанные почвенными частицами, переходят в раствор и становятся доступными растениям. По химическому составу и значению рН почвенного раствора различают кислые, щелочные, слабокислые, слабощелочные, нейтральные, а также засоленные почвы.

Почва образуется в результате комплексного влияния факторов среды, поэтому в каждой зоне почвообразовательные процессы осу-



ществляются неодинаково, что приводит к возникновению различных типов почв: серой лесной, подзолистой лесной, черноземной степной, тропического красносёма и т. д. (порядка 70 типов).

Эколого-химическая характеристика почвы определяется важнейшими для практического использования химическими данными, такими как общее содержание органических соединений (гумуса), азота (аммонийного, нитратного и связанного с органикой), связанной угольной кислоты (карбонатов кальция и магния), питательных веществ для растений — кальция, магния, калия, фосфора, микроэлементов, а также способностью к их биологическому усвоению. При определении качества почвы играют роль и более простые характеристики, например механический и фракционный состав, значение pH, сухой вес, влагёмкость, гигроскопичность, объем пор и ионообменная ёмкость и др.

Чаще всего для сельскохозяйственных нужд в почве определяют содержание доступных растениям питательных веществ: азота (N), фосфора ( $P_2O_5$ ) и калия ( $K_2O$ ). Определяют pH почвенного раствора. Для изучения степени засоленности и солевого состава определяют водорастворимые вещества в почвах при помощи водных вытяжек. Определяют количество обменных катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$ , которые могут переходить из твердой фазы в раствор; от содержания их зависит структура, водно-воздушный режим, обеспеченность почвы элементами питания растений. Если в почве много поглощенного натрия, то это признак засоленности. Замена катиона  $Na^+$  на  $Ca^{2+}$  достигается гипсованием почвы, а катиона  $H^+$  ионом  $Ca^{2+}$  — известкованием. Катионы  $Ca^{2+}$  улучшают свойства почвы. Часто определяют физические и водные свойства почвы: влажность, удельный вес, скважность. Эти показатели необходимы для вычисления запаса влаги в почве, дефицита ее, установления поливных норм. Под *влажностью почвы* понимают количество влаги в образце, теряемое им в процессе высушивания до постоянной массы при 105–110°C.

Кроме силикатов, практически нерастворимых в воде, в почве находятся и водорастворимые соли серной, соляной, угольной, азотной, фосфорной кислот. Содержание водорастворимых соединений в почвах выражается долями процента, но значение их для почвообразовательных процессов и жизни растений велико: они представляют собой подвижную и усвояемую часть почвы.

Количество водорастворимых веществ в почве определяют методом водных вытяжек, так как хлорид и карбонат натрия, растворимые сульфаты полностью переходят в водную вытяжку, а средне- и труднорастворимые соли (гипс, карбонаты кальция магния и др.) —



частично. Из катионов в ней присутствуют  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , а из анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

В водных вытяжках из подзолистых, дерновоподзолистых и серых лесных почв водорастворимых веществ мало, преобладает органическая часть над минеральной, реакция кислая. В водных вытяжках из черноземов равное количество минеральных и органических веществ, реакция нейтральная, преобладают  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .

В водных вытяжках из сероземов, бурых, каштановых почв, а также солончаков и солонцов минеральных веществ больше, чем органических, реакция щелочная, среди солей присутствуют хлориды, сульфаты и гидрокарбонаты, что служит признаком засоленности. Засоленные почвы содержат в верхнем горизонте 2% солей и более. Различают засоление хлоридное, сульфатное и смешанное (хлоридно-сульфатное или сульфатно-хлоридное), а по составу катионов — натриевое, магниевое и кальциевое. Наиболее вредна для растений сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (в количестве 0,005% вызывает их гибель), а также  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{MgCl}_2$ . Менее вредны  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , карбонаты кальция и магния ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) считаются безвредными для растений.

Большинство культур лучше растет на нейтральной или слабокислой почве. Особенно страдают от высокой кислотности клевер, горох, капуста, свекла, лен, пшеница и ячмень. При сильной и очень сильной кислотности в почве гибнут клубеньковые и азотфиксирующие бактерии.

Известкование усиливает жизнедеятельность полезных микроорганизмов, улучшает структуру почвы, её водно-физические свойства. Дозу извести определяют, исходя из кислотности и механического состава почвы.

### **2.4.3. Антропогенное и техногенное воздействие на литосферу**

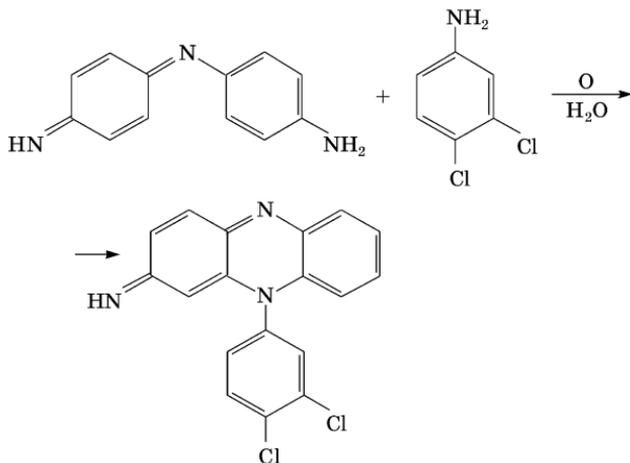
В результате антропогенной деятельности в почве возрастает содержание металлов — Pb, Hg, Cd, Cu, Zn, Fe и др. Это происходит за счет выхлопных газов автомобилей, в результате внесения компостных удобрений, пестицидов, минеральных удобрений, с дождевой водой.

Посторонние органические химические вещества перераспределяются в почве, претерпевают различные изменения, образуя растворимые и нерастворимые (метаболиты) ксенобиотики. Растворимые



фракции могут вымываться из почвы в водоемы, поглощаться растениями. Нерастворимые формы, находящиеся в почве, могут: включаться в слоистую структуру глинистых минералов; включаться в пустоты гуминовых макромолекул; образовывать ковалентные связи с макромолекулами и встраиваться в гуминовую макромолекулу.

Такие реакции могут катализироваться внеклеточными ферментами грибов.



Так как за длительный период связанные остатки химических веществ в почве в процессе микробиологического разложения и длительного превращения гуминовых материалов могут снова освобождаться в небольших количествах и тем самым становиться биологически активными по отношению к растениям, они требуют постоянного контроля. До тех пор, пока они не минерализуются или не войдут в углеродный обмен веществ, их следует рассматривать как посторонние для окружающей среды вещества.

Антропогенная деятельность приводит к заметному воздействию на некоторые участки литосферы, включая высочайшие горные вершины. Это приводит к эрозии и засорению почв, перераспределению минерального сырья при горнопромышленной деятельности. Особую опасность представляет добыча, производство и переработка радиоактивных материалов. Под воздействием сельскохозяйственной и промышленной деятельности эрозия почвы происходит в 100–1000 раз быстрее, чем в природных условиях. За последние годы потеряно 2 млрд га плодородных земель, что составляет более четверти сельскохозяйственных угодий. Города, дороги, промышленные со-



оружения уже вывели из землепользования 50 млн га (площадь Франции).

Выделяют не менее шести типов антропогенно-технических воздействий, которые могут вызвать разного уровня ухудшение почв, в том числе:

- 1) водную и ветровую эрозию;
- 2) засоление, подщелачивание, подкисление;
- 3) заболачивание;
- 4) физическую деградацию, включая уплотнение и коркообразование;
- 5) разрушение и отчуждение почвы при строительстве, добыче полезных ископаемых;
- 6) химическое загрязнение почв.

Охрана почв заключается в том, чтобы предотвратить или свести к минимуму все виды разрушения почв и/или почвенного покрова.

Большую проблему создает химическое загрязнение почв, которое может быть вызвано следующими причинами:

- атмосферным переносом загрязняющих веществ (тяжелые металлы, кислые дожди, фтор, мышьяк, пестициды);
- сельскохозяйственным загрязнением (удобрения, пестициды);
- наземным загрязнением (отвалы крупнотоннажных производств, отвалы топливно-энергетических комплексов);
- загрязнением нефтью и нефтепродуктами.

**Тяжелые металлы.** Этот вид загрязняющих веществ начали изучать одним из первых. К тяжелым металлам обычно относят элементы, которые имеют атомную массу более 50. Они поступают в почву преимущественно из атмосферы с выбросами промышленных предприятий, а свинец — с выхлопными газами автомобилей. Описаны случаи, когда большие количества тяжелых металлов попадали в почву с оросительными водами, если выше водозабора в реки сбрасывались сточные воды промышленных предприятий. Наиболее типичные тяжелые металлы — свинец, кадмий, ртуть, цинк, молибден, никель, кобальт, олово, титан, медь, ванадий.

Если почвы загрязнены тяжёлыми металлами и радионуклидами, то очистить их практически невозможно. Пока известен единственный путь: засеять такие почвы быстрорастущими культурами, дающими большую зеленую массу; такие культуры извлекают из почвы токсичные элементы, а затем собранный урожай подлежит уничтожению. Но это довольно длительная и дорогостоящая процедура.

**Кислотные дожди.** Выпадение дождей или других атмосферных осадков с высокой кислотностью — обычный результат выброса



в атмосферу продуктов сжигания топлива (угля), а также выбросов металлургических и химических заводов. В составе таких выбросов много диоксида серы и/или оксидов азота; при взаимодействии с водяными парами атмосферы они образуют серную и азотную кислоты. Действие кислых дождей на почвы неоднозначно: в северных таежных зонах они увеличивают вредную кислотность почв, способствуют повышению содержания в них растворимых соединений токсичных элементов — свинца, алюминия. При этом усиливается и разложение почвенных минералов. Реальный путь борьбы с подкислением почв — установка на заводских трубах фильтров, перехватывающих оксиды серы и азота. Для борьбы с подкислением почв можно использовать также известкование.

Многие местные органические отходы, такие как гидролизный лигнин, птичий помет, свиной навоз, можно превратить или в хороший компост, или в так называемый биогумус (вермикомпост). В основе последнего способа лежит быстрая переработка органических отходов некоторыми гибридами красных земляных червей, так называемая вермикультура (от *лат.* *vermis* — червь). Черви пропускают через кишечник все растительные остатки, превращая их в чернотеподобную массу, очень плодородную, практически без запаха, в которой содержится много гуминовых кислот.

**Нефть и нефтепродукты.** Нефтяное загрязнение почв относится к числу наиболее опасных, поскольку оно принципиально изменяет свойства почв, а очистка от нефти очень сильно затруднена. Нефть попадает в почву при заданных обстоятельствах: при разведке и добыче нефти, авариях на нефтепроводах, при авариях речных и морских нефтеналивных судов. Различные углеводороды попадают в почву на нефтебазах, бензозаправках и т. п. Последствия для почв, вызванные нефтезагрязнением, можно без преувеличения назвать чрезвычайными.

**Минеральные удобрения.** Успехи современного сельского хозяйства связывают с применением минеральных удобрений. По химическому составу их подразделяют на азотные, фосфорные, калийные и смешанного типа (сложные).

В идеале для сохранности почвенных экосистем на поля необходимо вносить такое количество биогенных элементов, которое эквивалентно количеству, извлеченному растениями из почвы.

Однако на практике выполнить это условие достаточно трудно. Избыточное внесение азотных удобрений приводит к накоплению нитритов в почве и повышенному содержанию их в растениях (овощах, фруктах). В организме человека нитрат-ионы восстанавливаются



в нитрит-ионы, которые способствуют превращению гемоглобина в метогемоглобин. Последний, в отличие от гемоглобина, не способен транспортировать кислород. Кроме того, в желудочно-кишечном тракте человека нитриты могут реагировать с аминами и образовывать нитрозамины, являющиеся канцерогенными веществами.

Природопреобразующая деятельность вызывает экологически опасное перераспределение вещества Земли — извлечение из недр и переработку огромного количества минерального сырья и углеводородного (твердого, жидкого и газообразного) топлива. При транспортировке, эксплуатации и переработке теряется значительная часть добытого. Так, при добыче каменного угля извлекается на поверхность огромное количество пустой породы, складываемой в терриконы. Большинство терриконов, содержащих и каменноугольные включения, тлеющие. На одну тонну калийного и фосфатного удобрения приходится соответственно 4 и 4,25 т отходов.

Кроме удобрений, большую проблему представляют *пестициды*, которые все без исключения являются ядами широкого спектра действия.

Обычно пестициды подразделяют на *инсектициды* — химические средства для борьбы с вредными насекомыми, *фунгициды* — с грибковыми заболеваниями растений, *гербициды* — химические вещества, применяемые для избирательного или полного уничтожения растительности.

Установлено, что до 97–99% инсектицидов и фунгицидов, а также от 60 до 95% гербицидов даже при строгом соблюдении всех правил попадают в почву, воздух и водоемы. Накапливаясь в окружающей среде, они по пищевой цепочкам в природных экосистемах могут многократно увеличивать свою концентрацию в ряде организмов растительного и животного происхождения. Например, в тканях некоторых рыб и птиц их концентрация достигала значений в десятки и даже сотни тысяч раз больших, чем в начале пищевой цепи.

В мире ежегодно регистрируется около полумиллиона случаев отравления людей пестицидами. Например, на своем участке необходимо не только узнать их химический состав, но и на основе полученной информации решить, когда, в каком виде и каких количества их применять, нет ли им заменителей и т. д. Помните: «Познание без размышления — бессмысленно. Размышление без познания — опасно».

Промышленные и бытовые отходы являются глобальными проблемами современного состояния взаимоотношений человек — природа. Техногенная цивилизация находится у опасной черты, переход через которую грозит самому существованию на Земле человека



как части природы. Поэтому перед человечеством стоит задача оптимизации техногенного преобразования природных систем и на начальном этапе — создания природосберегающих технологий, в частности малоотходных производств, в которых отходы одного производства служат сырьем для другого. Основными принципами таких технологий должны быть комплексная переработка сырья и энергосбережение, замкнутые водо- и газооборотные системы, рациональное кооперирование, минимизация отходов и исключение неконтролируемых выбросов. Все это требует больших затрат и пока доступно только немногим промышленно развитым странам.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое земная кора, литосфера, литобиосфера?
2. Какие основные элементы входят в состав земной коры?
3. Что такое минералы? Какими минералами образована земная кора?
4. Приведите примеры химических реакций образования силикатов и алюмосиликатов кальция и магния.
5. Какие компоненты (органические и неорганические) входят в состав почв?
6. Почва (педосфера), ее характеристика и экологическая роль.
7. Гумус, его состав и роль в плодородии почвы.
8. Какие химические процессы происходят в литосфере?
9. Приведите примеры химических реакций в почвах, протекающих с участием микроорганизмов (денитрификации, нитрофикации, сульфатации).
10. Какие опасности представляет повышение содержания нитратов и фосфатов в почве?
11. Что такое эрозия и засоление почв? Какие соли наиболее вредны для растений?
12. Назовите химические соединения, входящие в состав удобрений.
13. Что можно сделать для уменьшения негативного влияния удобрений и пестицидов на человека?
14. Роль антропогенного воздействия на плодородие почв.
15. Основные загрязнители почвы.
16. Способы борьбы с загрязнением почв.
17. Как происходит закисление почвы и какие существуют меры борьбы?



### **3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

#### **3.1. Характеристики кислотно-основных свойств среды**

Всю совокупность процессов, которые происходят с веществом при попадании его в окружающую среду, можно условно разделить на физические процессы массопереноса, или процессы миграции, и химические (включая биохимические) превращения, или процессы трансформации веществ.

Миграция веществ в пределах одной среды может происходить по механизму диффузии, переноса речными и атмосферными течениями, выщелачивания почвы, седиментации взвешенных в воде или атмосфере дисперсных частиц. Перенос веществ в сопредельные среды связан с процессами испарения, растворения и осаждения труднорастворимых соединений, соосаждения, сорбции — десорбции растворенных веществ на твердых частицах почвы или на границе вода — атмосфера, а также с характерным для почв процессом ионного обмена. Процессы миграции не приводят к полному самоочищению окружающей среды от поллютантов, так как снижение общего их содержания не происходит. Происходит лишь перераспределение веществ между компонентами экосистем или между отдельными средами.

Полное самоочищение окружающей среды может происходить лишь в результате химических и биохимических превращений, приводящих к разложению поллютантов до нетоксичных веществ.

Из всевозможных превращений загрязняющих веществ в окружающей среде можно выделить три типа превращений:

- 1) фотохимические процессы;
- 2) биохимические превращения;
- 3) химические реакции (гидролиз, окисление-восстановление, реакции с участием свободных радикалов и т. д.).

Большинство из названных процессов миграции и трансформации веществ в окружающей среде в значительной степени зависит от физико-химических свойств окружающей среды, важнейшими из которых являются кислотно-основные и окислительно-восстановительные.



Существует два способа оценки кислотно-основных свойств природных вод и почв. Первый из них заключается в том, что общий уровень кислотности (щелочности) находят титрованием проб воды или почвенных вытяжек раствором щелочи (кислоты). Результаты титрования указывают на общее содержание компонентов, способных реагировать основаниями (или кислотами). Определяемый этим способом показатель называется кислотностью (щелочностью). Второй способ характеристики кислотно-основных свойств заключается в измерении рН воды или почвенного раствора, т. е. в определении их степени кислотности. Величина рН является некоторой обобщенной функцией общего содержания способных к диссоциации водородных ионов, степени диссоциации соответствующих водородсодержащих соединений и ионной силы раствора.

### **3.1.1. Кислотно-основные равновесия в гидросфере**

Определение степени кислотности природных вод позволяет решать следующие вопросы:

- 1) характеризовать формы нахождения в природных водах слабых кислот: угольной, сероводородной, борной;
- 2) оценивать степень насыщенности воды слабыми основаниями.

Протоны и гидроксид-ионы присутствуют в природных водах всегда, так как они возникают при диссоциации воды. Дополнительным источником ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в природных водах являются разнообразные реакции растворенных электролитов и газов. И хотя абсолютное содержание этих ионов в природных водах по сравнению с другими ионами ничтожно ( $pH$  природных вод редко выходит за пределы интервала  $4 < pH < 9$ ), роль их в природных растворах чрезвычайно велика,  $pH$  природных вод зависит от содержания следующих природных компонентов:

- 1) диоксида углерода и различных форм угольной кислоты;
- 2) органических гуминовых кислот;
- 3) солей тяжелых металлов, подверженных гидролизу.

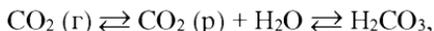
Роль других слабых кислот ( $H_2SiO_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $H_2S$ ) из-за малых концентраций и низких констант диссоциации ничтожна и имеет значение лишь в особых условиях. На величину  $pH$  может повлиять загрязнение воды промышленными стоками, которые могут содержать сильные кислоты и основания.

Для большинства природных вод величина  $pH$  зависит главным образом от соотношения концентраций угольной кислоты и её ионов, образующих вместе карбонатную систему. Угольная кислота присут-



стует в природных водах в четырех формах:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ .

В контакте с водой углекислый газ растворяется до наступления равновесия:



при котором в воде содержится примерно 99%  $\text{CO}_2$  и около 1%  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Обычно встречающиеся виды природных вод кроме небольшого количества свободной угольной кислоты содержат в основном гидрокарбонат-ионы, образующиеся в результате диссоциации гидрокарбонатов кальция и магния. Поэтому pH этих вод определяется соотношением свободной углекислоты и гидрокарбонат-иона и лежит в области 5–8,3 единиц pH. Содержание свободной углекислоты колеблется под влиянием среды. Оно убывает вследствие интенсивно протекающего фотосинтеза и возрастает за счет биохимического разложения органических веществ, а избыточные количества исчезают при взаимодействии воды с атмосферой. Вследствие этого pH поверхностных вод подвержен сезонным и суточным колебаниям: уменьшается ночью (зимой) и увеличивается днем (летом).

На величину pH оказывают влияние и некоторые другие биохимические процессы, протекающие в природных водах (табл. 10).

Таблица 10

**Биологические реакции, влияющие на pH в природных водных системах**

| Процесс                            | Реакции   | Изменение pH  |
|------------------------------------|---|---------------|
| Фотосинтез                         | $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$  | Увеличивается |
| Дыхание и биохимическое разложение | $6\text{HCO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 + 6\text{OH}^-$                    | Уменьшается   |
| Ферментация метана                 | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{CH}_4$   | Уменьшается   |
| Нитрификация                       | $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$  | Уменьшается   |
| Денитрификация                     | $5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 24\text{NO}_3^- + 24\text{H}^+ \rightarrow \rightarrow 30\text{CO}_2 + 12\text{N}_2 + 42\text{H}_2\text{O}$ | Увеличивается |
| Окисление сульфидов                | $\text{NS}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$   | Уменьшается   |
| Восстановление сульфидов           | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ \rightarrow \rightarrow 6\text{CO}_2 + \text{HS} + 6\text{H}_2\text{O}$      | Увеличивается |



Оптимальной с точки зрения существования водных организмов является область рН, в которой сосуществуют гидрокарбонат-ион и свободная углекислота. В этих формах углерод легко усваивается водными организмами.

Если рН системы сильно меняется (увеличивается), то доступность углерода может сильно снизиться. Это приведет к истощению водной флоры и к нарушению биологического круговорота углерода.

Сильное закисление вод также нежелательно, так как при этом углерод находится преимущественно в виде свободной углекислоты, а большие количества свободной  $\text{CO}_2$  вредны для растений (они угнетают фотосинтез из-за блокировки ферментных процессов, усиливающихся при низких рН) и животных (при больших концентрациях  $\text{CO}_2$  падает эффективность использования кислорода, растворенного в воде). Кроме того, в кислой среде возрастает растворимость широко распространенного соединения алюминия — гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Переходящие при этом в раствор ионы алюминия, как известно, обладают высокой токсичностью по отношению ко многим видам водных организмов и человеку.

Щелочность воды обусловлена:

- сильными основаниями, полностью диссоциирующими в разбавленных растворах ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и др.);
- слабыми основаниями (аммиак, анилин);
- анионами слабых кислот ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^+$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HS}^{2-}$ , анионами слабых гуминовых кислот), гидролизующимися с образованием гидроксид-ионов.

Экспериментально щелочность определяется титрованием воды раствором сильной кислоты, обычно  $\text{HCl}$ . Количество кислоты, израсходованное при титровании, представляет *общую щелочность воды*.

В природных водах ( $\text{pH} < 8,3$ ) щелочность определяется главным образом гидрокарбонатами металлов. Наличие растворимых карбонатов повышает значение  $\text{pH} > 8,3$  (такие значения  $\text{pH}$  воды могут быть связаны и с антропогенным загрязнением вод щелочами). Та часть общей щелочности, которая соответствует количеству кислоты, нужному для понижения  $\text{pH}$  до 8,3, называется *свободной щелочностью воды*. Для определения свободной щелочности исследуемую воду титруют кислотой по фенолфталеину или до  $\text{pH} 8,3$ .

Кислотность воды обусловлена:

- сильными кислотами, полностью диссоциирующими в разбавленных растворах с образованием  $\text{H}^+$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
- слабыми кислотами ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , гуминовые кислоты);

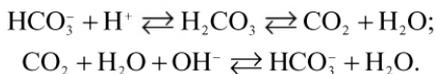


— катионами слабых оснований ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , органических оснований), так как их соли гидролизуются с образованием протонов.

Экспериментально общую кислотность определяют как количество щелочи, пошедшее на титрование пробы воды потенциометрическим методом до рН 8,3 или с индикатором (например, фенолфталеином). Если рН анализируемой воды больше 8,3, то её кислотность равна нулю.

В поверхностных водах кислотность в большинстве случаев зависит только от содержания растворенного диоксида углерода. Если рН природной воды опускается ниже 4,5, то в такой воде содержатся свободные сильные кислоты (попавшие со сточными водами или образовавшиеся в результате гидролиза солей  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$ ).

Компоненты кислотности и щелочности природных вод играют важную роль в поддержании постоянной реакции среды в водоеме. Подобно компонентам карбонатного буфера они способны противостоять резким изменениям рН при попадании в воду небольших количеств сильных кислот и щелочей. При этом нейтрализация кислот будет приводить к образованию слабодиссоциирующей угольной кислоты, а нейтрализация щелочей — к её щелочному гидролизу.



Следовательно, буферные свойства природных вод обусловлены карбонатным равновесием. Буферность вод противостоит резким суточным и сезонным колебаниям рН за счет биохимических процессов, причем тем в большей степени, чем выше содержание карбонатных форм. Например, в жесткой пресной воде перепады рН намного меньше, чем в мягкой, так как в ней больше соединений, выполняющих буферную роль ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Особенно важна роль кислотно-основной буферности в свете проблемы закисления поверхностных водоемов кислыми осадками. На первом этапе, несмотря на поступление кислых осадков, компоненты буферности (в данном случае важна щелочность) нейтрализуют избыточные протоны и рН практически не меняется. Однако если буферная емкость превышена (щелочность упала до величины менее 0,1 моль/л), то в период поступления кислых вод возможны кратковременные уменьшения величины рН, которые могут приобрести постоянный характер на последующих этапах закисления.



### **Влияние pH на гидролиз солей металлов и растворимость гидроксидов.**

Поступление в водные объекты солей металлов, подверженных гидролизу, влияет на кислотно-основные свойства природных вод (изменяет pH, кислотность). С другой стороны, величина pH, обусловленная совокупным действием всех кислотообразующих компонентов, определяет степень гидролиза.

Гидролизу принадлежит важная роль в процессе самоочищения природных вод от тяжелых металлов. Такой механизм самоочищения характерен для железа, алюминия, марганца, частично меди. Металлы (никель, кобальт, свинец, цинк и др.), присутствующие в природных водах в малых концентрациях, в виде труднорастворимых гидроксидов, как правило, не осаждаются, так как из-за недостаточно щелочной реакции произведение растворимости их гидроксидов не достигается (табл. 11). В этом случае самоочищение может происходить за счет осаждения рассматриваемых металлов с гидроксидами железа и марганца.

Таблица 11

**Произведения растворимости некоторых гидроксидов**

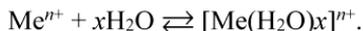
| <b>Осаждаемая форма</b>  | <b>Произведение растворимости</b>                                     | <b>Осаждаемая форма</b>   | <b>Произведение растворимости</b>   |
|--|---|---|---|
| Al(OH) <sub>3</sub><br>(Al <sup>3+</sup> , 3OH <sup>-</sup> )<br>(AlOH <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )  | 1·10 <sup>-32</sup><br>1·10 <sup>-23</sup>                            | Fe(OH) <sub>2</sub><br>(Fe <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(FeOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )   | 8·10 <sup>-16</sup><br>3·10 <sup>-10</sup>  |
| CaCO <sub>3</sub>  | 3,8·10 <sup>-9</sup>  | Fe(OH) <sub>3</sub> (Fe <sup>3+</sup> , 3OH <sup>-</sup> )  | 6,3·10 <sup>-38</sup>   |
| Cd(OH) <sub>2</sub><br>(Cd <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(свежеосажденная)<br>Cd(OH) <sub>2</sub> (Cd <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(после старения) | 2,2·10 <sup>-14</sup><br>5,9·10 <sup>-15</sup>                        | Mn(OH) <sub>2</sub> (Mn <sup>2+</sup> ,<br>2OH <sup>-</sup> )<br>(MnOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )<br>Mn(OH) <sub>3</sub><br>Mn(OH) <sub>4</sub> | 1,9·10 <sup>-13</sup><br>1,5·10 <sup>-9</sup><br>1·10 <sup>-36</sup><br>1·10 <sup>-56</sup> |
| Co(OH) <sub>2</sub><br>Co(OH) <sub>3</sub>   | 1,6·10 <sup>-15</sup><br>4·10 <sup>-45</sup>                          | Ni(OH) <sub>2</sub>   | 2·10 <sup>-15</sup>   |
| Cr(OH) <sub>2</sub><br>Cr(OH) <sub>3</sub> (Cr <sup>3+</sup> , 3OH <sup>-</sup> )<br>(CrOH <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )  | 1·10 <sup>-17</sup><br>6,3·10 <sup>-31</sup><br>7,9·10 <sup>-21</sup> | Pb(OH) <sub>2</sub><br>(Pb <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(PbOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )   | 5·10 <sup>-16</sup><br>6,3·10 <sup>-9</sup>   |
| Cu(OH) <sub>2</sub> (Cu <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(CuOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )   | 2,2·10 <sup>-20</sup><br>2,2·10 <sup>-13</sup>                        | Zn(OH) <sub>2</sub> (Zn <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(ZnOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )  | 1,2·10 <sup>-17</sup><br>3·10 <sup>-13</sup>  |

Итак, образование труднорастворимых гидроксидов снижает миграционную способность металлов и содержание в воде раствори-



мых форм. Поэтому важной характеристикой миграционной способности элемента является рН начала выпадения гидроксида.

В общем случае под гидролизом понимают реакции обменного разложения между водой и соответствующим соединением. Гидролиз солей, диссоциирующих в водном растворе на ионы, рассматривают как результат поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Напомним, что ионы всех металлов в растворе гидратированы, т. е. существуют в виде катионных аква-комплексов, образованных за счет донорно-акцепторного взаимодействия:



По отношению к гидролизу, т. е. по поляризующему действию на координированные молекулы воды, все катионы можно разделить на две группы:

1) катионы со слабым поляризующим действием, образующие сильные основания (катионы щелочных металлов и щелочно-земельных металлов), гидролизу не подвергаются.

2) катионы со значительным поляризующим действием, образующие слабые основания, вызывают обратимое разложение молекул воды с образованием гидроксокомплексов. Например:



Для упрощения записи координированные молекулы воды, как правило, опускают:



Подобно  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , амфотерными свойствами обладают также гидроксиды  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Sn}(\text{II})$  и др.

Рассмотрение процессов гидролиза и растворения труднорастворимых гидроксидов металлов приводит к выводу о том, что причиной ничтожных содержаний металлов-микрокомпонентов в природных водах является не их малая распространенность в природе, так как некоторые микроэлементы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) содержатся в земной коре в больших количествах, а их очень слабая миграционная способность, ограниченная процессами гидролиза.

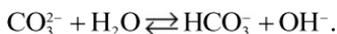
От значения рН воды практически не зависит поведение в гидросфере элементов I группы — типичных щелочных металлов, не подвергающихся гидролизу. В связи с этим щелочные металлы подвижны в широком диапазоне рН и могут интенсивно мигрировать как в кислой, так и нейтральной и щелочной средах.



При попадании в воду солей металлов гидролизу могут подвергаться и анионы. Чем больше отрицательный заряд и меньше размер аниона, тем более он склонен к гидролизу. В зависимости от основности аниона, возможны следующие случаи:

1) анионы сильных кислот не вызывают заметного разложения молекул воды;

2) гидролизу подвержены кислотные остатки слабых и средней силы кислот ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и т. д.), например



В результате гидролиза среда становится щелочной, чем слабее кислота, тем гидролиз протекает интенсивнее. Суммарный эффект гидролиза соли определяется природой входящих в её состав катиона и аниона.

### 3.1.2. Виды и способы оценки почвенной кислотности

Изучение кислотно-основных свойств почвы необходимо в различных целях:

1) при генетических исследованиях значение pH почв или почвенных растворов позволяет определить направление многих элементарных процессов: растворения или осаждения гидроокисей, вероятности разложения почвенных минералов;

2) показатели реакции среды являются важнейшими классификационными признаками почв;

3) кислотно-основные свойства определяют формы нахождения многих веществ в почве. От этого зависит их адсорбционная способность, а значит, подвижность и условия миграции их в почвенном профиле;

4) кислотно-основные условия влияют на степень опасности для почвы токсических органических веществ, определяя скорость их деградации до нетоксичных продуктов;

5) от величины pH зависит подвижность и доступность практически всех элементов питания. Так, в кислых почвах ощущается недостаток кальция. Усвояемость фосфора максимальна при pH 6,5, снижаясь как в более кислой, так и в щелочной среде. Только в сильнощелочных почвах растворимость фосфатов вновь нарастает. Кобальт, цинк и медь наиболее подвижны и обладают большей миграционной способностью в почвах с кислой и слабокислой реакцией среды, с повышением pH они образуют труднорастворимые соединения;

6) в кислых почвах повышается концентрация токсичных для растений ионов:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ , что снижает продуктивность расте-



ний. При кислой реакции среды в анаэробных условиях почвенные микроорганизмы восстанавливают недоступные растениям формы марганца, переводя их в доступные формы;

7) реакция почв относится к числу наиболее важных показателей пригодности почв для выращивания различных сельскохозяйственных культур. Растения очень чувствительны к реакции среды, и оптимальный диапазон рН бывает сравнительно узким. Например, для картофеля оптимальное рН 5, допустимое рН 4–8; для пшеницы оптимальное рН 6–7, допустимое рН 5–8; для ржи оптимальное рН 5–6, допустимое рН 4–7; для клевера оптимальное рН 6–6,5, допустимое рН 5–8 и т. д.

Искусственно изменяя кислотность почвы в процессе химических и агрохимических мероприятий, можно добиться создания оптимальных условий роста и развития растений, а также дезактивировать загрязняющие почву вещества путем перевода их в малоподвижные соединения.

Кислотно-основные свойства почв можно охарактеризовать общим уровнем кислотности (щелочности), определяемым титрованием, а также величиной рН почвенных паст, суспензий и вытяжек, т. е. степенью их кислотности.

В подзолистых, дерново-подзолистых, красноземах и других кислых почвах компонентами, обуславливающими кислотность, могут быть:

— свободные минеральные кислоты (главным образом это угольная кислота);

— свободные низкомолекулярные органические кислоты;

— растворимые высокомолекулярные гумусовые вещества с кислыми функциональными группами;

— гидролитически кислые минеральные соединения (особенно соединения железа и алюминия);

— компоненты почвенного поглощающего комплекса (ППК), если в составе поглощенных катионов находятся ионы водорода, алюминия, железа.

Щелочность определяется содержанием:

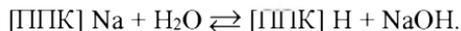
— гидролитически щелочных солей, преимущественно карбонатов и гидрокарбонатов щелочных, щелочноземельных металлов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ), которые в результате гидролиза в почвенном растворе дают слабые кислоты и сильные основания, определяющие щелочную реакцию водной вытяжки;



— гидролитически щелочных солей кремниевой и органических кислот;

— ионов натрия в поглощенном состоянии.

В последнем случае щелочность проявляется как результат взаимодействия твердых фаз почвы с водой:



В зависимости от степени кислотности различают кислые, нейтральные и щелочные почвы:

|              |        |                |        |
|--------------|--------|----------------|--------|
| Сильнокислые | pH 3–4 | Нейтральные    | pH 7   |
| Кислые       | pH 4–5 | Щелочные       | pH 7–8 |
| Слабокислые  | pH 5–6 | Сильнощелочные | pH 8–9 |

Кислая среда бывает в подзолистых, серых лесных почвах, торфяно-болотных почвах.

Щелочная реакция встречается в почвах сухих степей, полупустынь и пустынь. Нейтральная и щелочная реакция имеется у черноземов.

В зависимости от состояния ионов водорода в почве различают: 1) актуальную кислотность; 2) потенциальную кислотность, которая подразделяется на обменную и гидролитическую.

*Актуальная (активная) кислотность* — это кислотность почвенного раствора, обусловленная растворенными в ней кислыми компонентами, действующая непосредственно на корневую систему растений и почвенные микроорганизмы. Важнейшим компонентом, обуславливающим её, является угольная кислота. Большое значение ее связано с тем, что содержание  $\text{CO}_2$  в почвенном воздухе (от десятых долей процента до 15–20% по объему) существенно превышает долю  $\text{CO}_2$  в атмосферном воздухе (0,03%). За счет  $\text{CO}_2$  кислотность почвенного раствора может повыситься до величин (pH 4), характерных для наиболее кислых почв.

Гидролитически кислые соли, например соли железа и алюминия, также вносят вклад в формирование актуальной кислотности, так как при взаимодействии с почвенной влагой они гидролизуются с образованием сильной кислоты и слабого основания. При этом их кислотные свойства соизмеримы с кислотными свойствами таких кислот, как уксусная и угольная.

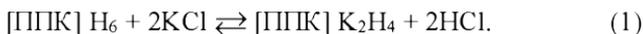


Определение актуальной кислотности почвы необходимо для выяснения воздействия на почву разных форм, доз и сочетаний удобрений, а также подбора культур в севооборотах.

*Потенциальная (скрытая) кислотность* проявляется в результате взаимодействия почвы с растворами солей или оснований. Носителями потенциальной кислотности являются ионы  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ , находящиеся в твердой фазе почвы в обменно-поглощенном состоянии, но подкисляющие почвенный раствор в результате обменных реакций при увеличении в нем концентрации электролитов (например, при внесении в почву удобрений).

По способу определения потенциальной кислотности различают обменную и гидролитическую кислотности.

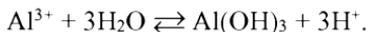
*Обменная кислотность* обусловлена присутствием в почвенном поглощающем комплексе ионов водорода и алюминия. При обработке почвы раствором нейтральной соли, обычно хлорида калия, ионы  $K^+$  замещают ионы  $H^+$  (1):



В почвенном растворе они образуют свободную кислоту. Но хлорид калия вытесняет из почвенного комплекса и ионы алюминия (2):

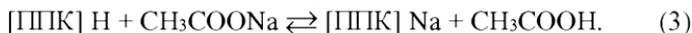


Хлорид алюминия гидролизует, и в почвенном растворе появляются новые ионы водорода:



Об обменной кислотности судят по pH солевой ( $KCl$ ) вытяжки из почвы. Почвы, солевые вытяжки из которых имеют pH 4,5 и ниже, считаются сильнокислыми, известкование их — первоочередное мероприятие.

*Гидролитическая кислотность* проявляется, когда почву обрабатывают солями, имеющими благодаря гидролизу щелочную реакцию (например,  $CH_3COONa$ ). Они вытесняют ионы водорода, наиболее прочно связанные с почвенным поглощающим комплексом (3):



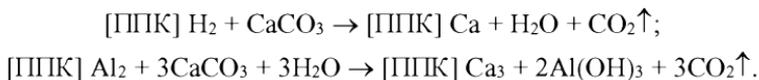
Гидролитическая кислотность обычно больше, чем обменная, что объясняется более полным протеканием последней реакции (3) по сравнению с (1), так как вытесненные из ППК ионы  $H^+$  связываются в слабодиссоциирующую уксусную кислоту.



Алюминий также участвует в формировании гидролитической кислотности, но поскольку рН почвенного раствора приходится на область минимальной растворимости гидроксида алюминия, то после вытеснения  $Al^{3+}$  из ППК он полностью выпадает в осадок:



Почвенная кислотность сказывается на свойствах и плодородии почв. Для снижения почвенной кислотности проводят известкование почв, причем лучшим мелиорантом является углекислая известь:

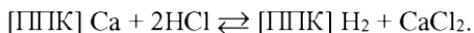


Известкование создает благоприятные условия для деятельности микроорганизмов, способствует улучшению структуры и буферности почв, насыщает ППК кальцием, а приземный слой воздуха — углекислым газом, необходимым для фотосинтеза. Известкование имеет и природоохранное значение: ведет к ограничению подвижности, а следовательно, к снижению токсического действия Cd, Ni, Cu, Mn, Co, Pb, Zn, As на растения.

Точное количество извести, необходимое для доведения реакции почв до нужного уровня, находят по кривым буферности почв — кривым зависимости рН почвенной суспензии от количества добавленной к ней кислоты или щелочи.

*Буферность почвы* называют способность жидкой и твердой фаз почвы противостоять изменению реакции среды (рН) при взаимодействии почвы с кислотой или щелочью, а также при увеличении или уменьшении влажности.

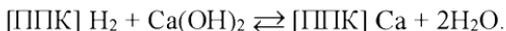
Буферность почвы имеет большое практическое значение. Малобуферные почвы имеют неустойчивую реакцию среды, быстро и значительно изменяющуюся при выпадении дождей, поливах, внесении удобрений и других воздействиях. Буферность почв можно улучшить путем внесения органических или минеральных коллоидов и ила. Буферное действие против смещения реакции в кислую сторону оказывают прежде всего поглощенные основания (Ca, Mg, Na и др.). Если внести в почву кислоту, то протоны будут обмениваться с катионами ППК: водород перейдет в поглощенное состояние, а в растворе образуется нейтральная соль. Поэтому реакция почвенного раствора изменится мало.



При этом чем больше ёмкость поглощения почвы и чем выше степень насыщенности ее основаниями (Ca, Mg, Na), тем сильнее выражены её буферные свойства.

Кислые почвы, например подзолистые, обладают хорошей буферностью по отношению к щелочам и плохой буферностью по отношению к кислотам. Слабо противостоят подщелачиванию песчаные почвы, так как у них небольшая абсолютная величина кислотности.

Буферное действие почвы против смещения реакции в щелочную сторону также связано с ППК, а именно с обменной и гидролитической кислотностью. Чем выше кислотность почвы, тем лучше в ней будет связываться щелочь, а следовательно, тем больше будет ее буферное действие против изменения реакции в сторону подщелачивания.



### **3.2. Окислительно-восстановительные условия существования веществ в окружающей среде**

Изучение окислительно-восстановительных свойств природных вод и почв необходимо для понимания процессов, происходящих в этих средах, по двум причинам.

1. Окисленные и восстановленные формы вещества могут существенно различаться по биологическим и экологическим свойствам. Например, окисление ионов аммония в нитрат-ионы в почвенных растворах значительно изменяет режим питания растений.

2. Вещества, содержащие один и тот же элемент в различных степенях окисления, обладают разными физико-химическими свойствами, что влияет на их трансформацию и миграционную способность. Так, большинство соединений Fe(II) хорошо растворимо в воде, а соли Fe(III) легко гидролизуются и выпадают в осадок в виде основных солей и гидроксида. Поэтому среда, в которой железо существует в форме Fe(II), благоприятствует его миграции.

Природные воды и почвы содержат в себе более или менее сложные смеси соединений, содержащих элементы в различных степенях окисления. Совокупность разновалентных ионов и нейтральных молекул одного и того же элемента является отдельной окислительно-восстановительной системой. Сосуществование в воде или почве ряда таких систем должно приводить к установлению подвижного равновесия, которое и обуславливает окислительно-восстановительное состояние среды.



Количественно оно характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП), измеренным по отношению к стандартному водородному электроду (СВЭ) и обозначаемым как  $Eh$  среды. Другой характеристикой является величина отрицательного логарифма активности электронов в растворе  $p\bar{e}$ :

$$p\bar{e} = -\lg(a_{\bar{e}}),$$

хотя свободные электроны в растворе не существуют.

Концепция  $p\bar{e}$  была разработана специально для описания окислительно-восстановительных процессов в гидросфере. Она позволяет проводить аналогию с кислотно-основными свойствами природных вод и величиной рН как показателем активности протонов.

Окислительно-восстановительные условия в природных средах (вода, почва) можно изучать двумя методами:

- 1) путем прямого потенциометрического измерения окислительно-восстановительного потенциала;
- 2) путем количественного определения содержания в среде обих членов какой-либо окислительно-восстановительной системы (например, системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) с последующим расчетом величины ОВП по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{n \cdot F} \lg \frac{\text{произведение активностей окисленных форм}}{\text{произведение активностей восстановительных форм}} =$$

$$= E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{n \cdot F} \lg \frac{\Pi a^{\alpha}}{\Pi a^{red}},$$

где  $E$  — ОВП системы, В;  $E^0$  — стандартный потенциал;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $T$  — абсолютная температура, К;  $F$  — число Фарадея, Кл·моль<sup>-1</sup>.

При  $T = 298$  К, введя численные значения констант, получим:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\Pi a^{\alpha}}{\Pi a^{red}}.$$

Величины  $p\bar{e}$  и  $Eh$  связаны между собой зависимостью:

$$Eh = 0,059 p\bar{e} \text{ или } p\bar{e} = 16,92 \cdot Eh \text{ (при } 25^{\circ}\text{C)}.$$

### 3.2.1. Окислительно-восстановительные процессы в природных водах

Большинство процессов, протекающих в гидросфере, имеет окислительно-восстановительную природу, поэтому гидросфера чрезвычайно богата различными окислительно-восстановительными системами. В поверхностных водах из-за наличия в них кислорода пре-



обладают процессы окисления, в подземных водах в условиях анаэробного разложения основными могут стать восстановительные процессы.

Величина  $p\bar{e}$  характеризует количественные соотношения между окисленными (ox) и восстановленными (red) формами каждой отдельной редокс-системы.

$$p\bar{e} = p\bar{e}^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{Pa^{ox}}{Pa^{red}}, \quad (4)$$

где  $p\bar{e}^0 = 16,92E^0$  (при  $25^\circ\text{C}$ ).

Многие из важных окислительно-восстановительных систем включают переходы как электронов, так и протонов. Поэтому для точного описания таких систем необходимо учитывать зависимость между  $p\bar{e}$  и pH среды. Рассмотрим эту зависимость на примере окислительно-восстановительного состояния воды.

Вода может окисляться:



или восстанавливаться:



Данные реакции определяют пределы изменения  $p\bar{e}$  в воде и, соответственно, пределы устойчивости воды.

Перепишем эти уравнения в виде:



В соответствии с уравнением (4)

$$p\bar{e} = p\bar{e}^0 + \lg(p\text{O}_2^{1/4} a\text{H}^+). \quad (8)$$

В качестве граничных условий при описании пределов устойчивости воды обычно принимают давление кислорода и давление водорода равными 1 атм.

Для реакции (7) ( $p\bar{e}^0 = +20,75$ ) уравнение запишется в виде  $p\bar{e} = 20,75 - \text{pH}$ .

Зависимость  $p\bar{e}$  – pH для восстановительной границы устойчивости воды можно получить, если уравнение (6) переписать в виде:

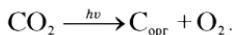
$$\begin{aligned} \text{H}^+ + \bar{e} &\rightarrow 1/2\text{H}_2; \\ p\bar{e} &= p\bar{e}^0 + \lg a_{\text{H}^+}; \quad p\bar{e}^0 = 0,00; \\ p\bar{e} &= -\text{pH}. \end{aligned}$$



В природных водах потенциалзадающих систем немного:  $O_2/H_2O$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , минеральные соединения серы, присутствующие в водах в виде  $S^{2-}$  ( $HS^-$ ,  $H_2S$ ), в молекулярной форме  $S_2$  и наиболее окисленной форме в виде анионов  $SO_4^{2-}$ .

Органические вещества в природных водах также выполняют роль потенциалзадающих веществ. Многие из них обладают восстановительными свойствами и могут существенно снизить  $Eh$  воды. Наибольшее влияние на окислительно-восстановительный режим природных вод будут оказывать процессы, изменяющие соотношение окисленной и восстановленной форм этих систем. К таким процессам относятся фотосинтез и бактериальное разложение органического вещества.

При фотосинтезе энергия Солнца используется для образования первичной органической материи:

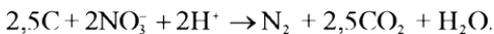


В отсутствие фотосинтеза кислород атмосферы непрерывно расходовался бы на окисление органического вещества вплоть до полного исчезновения свободного  $O_2$ .

В анаэробных условиях (когда молекулярного кислорода нет или он израсходован) разложение органического вещества продолжается в виде серии реакций, которые сопровождаются последовательным снижением значений  $pE$ .

Рассмотрим наиболее важные из них.

1. Денитрификация — это процесс превращения нитрата (важного питательного элемента) в биологически инертный молекулярный азот. При этом бактерии используют кислород нитратов для окисления органического вещества:



2. В ходе восстановления сульфатов бактерии используют для окисления органического вещества кислород сульфатных ионов, образуя в качестве продукта жизнедеятельности сульфидные формы:



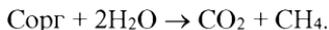
Образующийся  $H_2S$  токсичен для большинства компонентов флоры и фауны. При наличии в водах соединений железа будут образовываться сульфиды, изменяя цвет воды от красновато-коричневого до черного или серого.

3. Процесс бактериальной ферментации можно представить следующим уравнением:



[органическое вещество А] → [органическое вещество В] + CO<sub>2</sub>.

Простейшей реакцией этого типа является образование метана:



Обычно природные воды характеризуются определенной буферностью в отношении редокс-процессов, так как в них всегда присутствуют соединения, способные окисляться или восстанавливаться, что препятствует значительным изменениям  $p\bar{e}$  при добавлении небольших количеств сильно окисляющих или восстанавливающих веществ.

### 3.2.2. Окислительно-восстановительные свойства почв

Почву можно рассматривать как сложную окислительно-восстановительную систему. Окислительные процессы характерны для превращения органического вещества в почве. Так, в почве возможно окисление тирозина и других ароматических аминокислот в меланины; окисление смол и соединений непредельного ряда; окисление дубильных веществ, сахаров, аминокислот, белков и других соединений, входящих в состав растительных остатков. Гумификация — в целом процесс окислительный.

Большинство реакций окисления органических веществ почвы относится к группе необратимых.

Обратимыми реакциями являются широко развитые в почве реакции окисления и восстановления железа ( $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ), марганца ( $\text{Mn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ ), азота ( $\text{N}^{5+} \rightleftharpoons \text{N}^{3+}$ ). В почве происходит окисление и восстановление кислорода ( $\text{O} \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$ ) и водорода ( $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+$ ), серы ( $\text{S}^{6+} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$ ). Поскольку большая часть этих реакций имеет биохимическую природу и теснейшим образом связана с проявлением микробиологических процессов, то, естественно, интенсивность последних в почве непосредственно влияет и на развитие окислительно-восстановительных процессов.

Основным окислителем в почве выступает молекулярный кислород. Поэтому развитие окислительно-восстановительных процессов в почвах тесно связано с условиями вариации и, следовательно, зависит от свойств почвы, определяющих состояние газообмена, и прежде всего от влажности.

Окислительно-восстановительные реакции в почве протекают в сложной обстановке, они осуществляются в гетерогенной многофазной среде, а участвующие в реакции вещества часто представлены



труднорастворимыми соединениями; наряду с многочисленными обратимыми редокс-системами в почвах всегда присутствуют вещества, способные окисляться или восстанавливаться необратимо. Всё это несколько ограничивает возможности термодинамического анализа естественных почв. Действительно, уравнение Нернста справедливо лишь для обратимых окислительно-восстановительных реакций и его не всегда можно (или даже нельзя) применять к таким сложным и неравновесным системам, какими являются почвы.

Однако для количественной характеристики окислительно-восстановительного состояния почвы всё же пользуются понятием окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), или, точнее, *Eh* почвы, который отражает суммарный эффект разнообразных окислительно-восстановительных систем почвы в данный момент.

Экспериментально измеренный ОВП почвы несёт полезную информацию: уровень ОВП отражает преобладание процессов окисления или восстановления, протекающих в почве, или преобладающее содержание в нём различных форм соединений. Так, чем выше ОВП, тем больше её окислительная способность. Кроме того, в уравнение Нернста входит стандартный потенциал  $E^0$ , который позволяет определять направление реакций даже в том случае, если они протекают в гетерогенной почвенной среде.

Основными *потенциалзадающими системами* в автоморфных почвах являются кислород, растворенный в почвенном растворе, продукты жизнедеятельности почвенной микрофлоры и вода. Почти все почвенные реакции, за исключением окисления на контакте сухая почва — почвенный воздух, происходят в водной среде, а сама вода может выступать как в качестве окислителя  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ , так и в качестве восстановителя  $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$ . Можно охарактеризовать верхнюю и нижнюю границы устойчивости воды в единицах *Eh*:

— верхняя, или окислительная, граница устойчивости воды описывается уравнением:

$$Eh = 1,23 - 0,058 \text{ рН};$$

— нижняя, или восстановительная, граница определяется уравнением:

$$Eh = 0,058 \text{ рН}.$$

В насыщенной газообразным водородом среде при рН 7 величина ОВП равна  $-0,41$  В. Давление водорода в природных почвенных



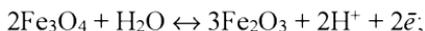
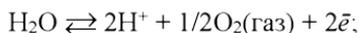
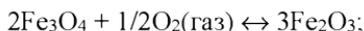
образованиях обычно весьма невелико, поэтому нижняя граница ОВП при рН 7 несколько повышается (до  $-0,30 \dots -0,35$  В).

Окислительно-восстановительное разложение воды происходит крайне медленно. Но присутствующие в почве высокодисперсные глинистые минералы и оксиды, обладающие каталитической активностью, могут ускорить этот процесс. Распаду воды может способствовать и бактериальная микрофлора. Следовательно, вода в почвах служит своеобразным окислительно-восстановительным буфером с очень большой ёмкостью, ограничивающим диапазон встречающихся в почвах ОВП величинами  $+0,8 \dots -0,3$  В (при рН 7).

Этот диапазон характерен и для почв; потенциалы выше  $+0,8$  и ниже  $-0,3$  В практически не встречаются ни в природных почвах, ни в лабораторных экспериментах, если, конечно, в почву не были внесены большие дозы сильных окислителей или восстановителей.

Другие присутствующие в почвах окислительно-восстановительные пары слабо влияют на уровень ОВП. Таковы:  $\text{Fe}^{3+} \text{ — } \text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{4+} \text{ — } \text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{CO}_2 \text{ — } \text{CH}_4$ ;  $\text{Cu}^{2+} \text{ — } \text{Cu}^+$ ;  $\text{NO}_2^- \text{ — } \text{NO}_3^-$ , концентрации компонентов которых в почвенных растворах очень малы.

Существенно изменить уровень ОВП почвы может высокое содержание водных окислов железа. Например, окисление магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  протекает сопряженно с разложением воды:



$$Eh = 0,221 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3]^3 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}_3\text{O}_4]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 0,221 - 0,058 \text{ рН},$$

так как активности воды и твердых фаз равны единице.

В малобуферных средах, какими являются большинство почв, основную роль играет система  $\text{H}_2\text{O} \text{ — } \text{O}_2 \text{ — } \text{H}^+$ , и верхний предел возможных величин  $Eh$  определяется растворимостью кислорода в почвенном растворе.

В природных почвах с преобладанием анаэробных условий решающее значение приобретают продукты жизнедеятельности микроорганизмов: восстановленные соединения, в том числе и водород; нижний предел возможных значений  $Eh$  определяется их накоплением.

Окислительно-восстановительные потенциалы  $Eh$  лежат в основе классификаций окислительно-восстановительных режимов почв. Первоначально почвы подразделялись на две большие группы: с пре-



обладанием окислительных условий и с преобладанием восстановительных.

Классификация окислительно-восстановительных режимов почв полезна для сельского хозяйства. Большинство растений развивается нормально при значениях ОВП в пределах 200–700 мВ. Этот диапазон целесообразно разделить на более узкие интервалы, благоприятные для развития отдельных культур. Шкала ОВП для черноземов и некоторых других видов почв выглядит следующим образом:

| Характер процессов           | ОВП, мВ |
|------------------------------|---------|
| Интенсивно восстановительные | < +200  |
| Умеренно восстановительные   | 200–300 |
| Слабовосстановительные       | 300–400 |
| Слабоокислительные           | 400–500 |
| Умеренно окислительные       | 500–600 |
| Интенсивно окислительные     | > 600   |

Такая градация необходима для регулирования окислительного режима используемых почв и для правильного выбора культур, выращиваемых на почвах с различной окислительно-восстановительной обстановкой.

*Окислительная (восстановительная) ёмкость почвы* отвечает максимальному количеству восстановителя (окислителя) в моль/100 г почвы, которое может быть связано с почвой. Для нахождения ёмкости необходимо обеспечить полное превращение окисленных (восстановленных) компонентов почвы в восстановленную (окисленную) форму. Многие составные части почв (первичные и вторичные минералы, гумусовые вещества) представлены соединениями разных степеней устойчивости. Некоторые из них трудно разлагаются даже в наиболее жестких условиях.

Способность почв противостоять изменению ОВП при действии различных факторов, нарушающих сложившееся ОВ-равновесие, называется *окислительно-восстановительной буферностью*. В обратимых ОВ-системах буферность характеризуется устойчивостью ОВП при добавлении к системе новых порций окислителя или восстановителя и выражается величиной  $dX/dEh$ , где  $dX$  — количество молей окислителя или восстановителя, которое необходимо добавить к системе для изменения ОВП на величину  $dEh$ . Чем больше величина буферности, тем больше надо добавить реагента для смещения ОВП на условно выбранную единицу. Буферность ОВ-системы мак-



симална, если активности окисленной и восстановленной форм системы равны:  $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}}$ .

В почвах большая часть окислительно-восстановительных компонентов представлена твердыми фазами, активность которых постоянна и равна единице. В реакциях с участием твердых фаз почва будет проявлять высокую буферность до тех пор, пока эти компоненты полностью не прореагируют.

Понятие буферности используется в более широком смысле как способность противостоять изменению ОВП при любых внешних воздействиях: влажности, температуры, реакции среды, органических удобрений (динамическая буферность).

Окислительное и умеренно-окислительное состояние малогумусовых почв формируется в значительной степени за счет абиогических факторов в результате взаимодействия почвенного раствора с почвенным воздухом и частичного растворения некоторых присутствующих в почве окислительно-восстановительных пар. Развитие восстановительных процессов обычно связано с деятельностью микроорганизмов и существенно зависит от условий среды: влажности, аэрации, температуры, наличия органического вещества.

1. Аэрация. Содержание кислорода в почвенном воздухе и почвенном растворе является важнейшим фактором нормального развития окислительных процессов в почве. Концентрацию кислорода в почвенном воздухе 2,5–5% можно рассматривать как рубеж, соответствующий равновесию между процессами окисления и восстановления, между аэробными и анаэробными условиями в гумусовых горизонтах почв.

2. Влажность. С динамикой влажности тесно связаны условия аэрации почвы. При избыточном увлажнении или даже затоплении почв замедляется воздухообмен, увеличивается дефицит кислорода, что приводит к постепенному снижению ОВП. Однако если увлажняющие почву воды обогащены кислородом и создаются условия для их непрерывного поступления в почву, то несмотря на высокую степень увлажнения в почве устойчиво сохраняются окислительные условия.

3. Воздействие живых организмов. Микрофлора потребляет кислород, переводя минеральные соединения в восстановленные формы. Не меньшее значение имеет окисление органических веществ как источников энергетического материала. Корневые системы высших растений изменяют физические свойства почвы, влияют на газообмен. Например, более высокий уровень окислительных процессов на обработанных гербицидами участках обусловлен меньшим по-



треблением кислорода за счет уничтожения сорных растений и некоторого ослабления микробиологической деятельности.

4. Температура. Повышение температуры усиливает интенсивность биохимических и биологических процессов и, соответственно, отражается на ОВ-состоянии почвы.

5. Высокое содержание органического вещества в плохо аэрируемых почвах приводит к резкому снижению ОВП и развитию восстановительных процессов за счет стимулирования микробиологической деятельности.

Итак, окислительно-восстановительное состояние почв зависит от условий среды. Существует и обратная связь, так как превращение элементов переменной валентности, содержание, состав и свойства гумуса определяются величиной ОВП почвы.

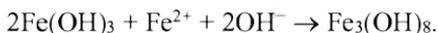
1. Гумус. Усиление восстановительных процессов оказывает двойственное влияние на характер гумуса. Умеренное увлажнение и сдвиг  $Eh$  до границ не ниже 300–400 мВ способствует улучшению гумусного состояния почв, накоплению органического вещества, увеличению гуматности. При глубоком анаэробии, когда  $Eh$  снижается до 100–200 мВ и ниже, может происходить распад гуминовых кислот, обеднение ими гумуса.

Усиление окислительных процессов, которое наблюдается при осушении и освоении болотных почв, вызывает необратимые потери органических компонентов и окислительно-гидролитическую трансформацию гуминовых кислот.

2. Железо относится к числу важнейших элементов, от которых зависит морфология почв, их химические и физические свойства, плодородие. Для реакций в почвах главное значение имеют ионные формы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , различные по составу гидроксиды, а также некоторые фосфаты и сульфиды.

В почвенных растворах наряду с простым ионом  $Fe^{3+}$  присутствуют следующие частицы:  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_4^-$ ,  $FeH_2PO_4^{2+}$ ,  $Fe(H_2PO_4)_4^-$ ,  $FeHPO_4^+$ , соотношение концентраций которых зависит от pH среды.

Ион  $Fe^{2+}$  в значительных количествах присутствует только в переувлажненных и затопляемых почвах ( $Eh = -0,1...+0,2$  В). Он может быть представлен карбонатом  $FeCO_3$ , сульфидом  $FeS$ , фосфатом  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , а также ферроферригидроксидом  $Fe_3(OH)_8$ , образующимся по реакции:



Ионы  $Fe^{3+}$  в растворе присутствуют только в сильнокислой среде ( $pH < 3$ ) при высоких значениях  $Eh$ , близких к 800 мВ. Такие условия встречаются редко. В наиболее характерном для почв интервале от 500 до 600 мВ преобладающей формой является  $Fe(OH)_3$ . Развитие восстановительных процессов в первую очередь вызывает появление  $Fe_3(OH)_8$  и только при глубоком восстановлении  $Fe(OH)_2$ , причем восстановление железа (III) осуществляется главным образом микробиологическим путём.

3. Азот в почвах находится преимущественно в форме органических соединений, и только небольшая его доля (1–10%) представлена минеральными соединениями в виде нитратов, нитритов и аммонийных солей.

Основными звеньями в превращении азота в почве являются: процессы его поглощения живыми организмами (биопоглощение), накопление в форме различных соединений (гумус, растительные остатки), процессы аммонификации, нитрификации и денитрификации, процессы фиксации азота воздуха азотфиксирующими микроорганизмами.

Наиболее важными превращениями азота в связи с условиями аэрации почв, а следовательно, и с особенностями ОВ-режима являются процессы нитрификации и денитрификации. Процессы нитрификации развиваются при хорошей аэрации. Оптимальные окислительные потенциалы для нитрификации лежат в пределах 0,35–0,55 В. Затруднение аэрации резко подавляет нитрификацию, она затормаживается на стадии образования нитратов, а при развитии восстановительных процессов (анаэроббиозис) полностью прекращается, и в почве господствуют процессы денитрификации, с которыми связаны основные потери азота из почвы. Весь диапазон ОВП почвы может быть разбит на поддиапазоны с учетом условий, благоприятных для развития процессов нитрификации и денитрификации:

| Более <b>0,48</b> | <b>0,48–0,34</b> | <b>0,34–0,20</b>           | Ниже <b>0,20</b> |
|-------------------|------------------|----------------------------|------------------|
| нитраты, нитриты  | нитраты          | нитриты, молекулярный азот | окислы азота     |

Итак, ОВП почв является интегральной характеристикой почвенных процессов. Величина  $Eh$  определяет формы нахождения элементов, степень подвижности соединений в почвах, поступление элементов питания в растения. Все сельскохозяйственные культуры (кроме орошаемого риса) отрицательно реагируют на возникновение в почвах устойчивых восстановительных процессов. Это связано с



ухудшением условий питательного режима (денитрификацией, ухудшением качественного состава гумуса, доступности микроэлементов), накоплением заметных количеств  $Fe^{2+}$  и подвижного  $Mn^{2+}$ , ухудшением водно-воздушного, микробиологического режимов. Нежелательны и слишком высокие окислительные потенциалы почв, при которых усиливаются процессы минерализации почвенного гумуса, уменьшается подвижность некоторых элементов минерального питания растений.

Основные приемы регулирования ОВП связаны с улучшением водно-воздушного режима почв. Для переувлажненных почв это осушительные мелиорации; приемы, улучшающие структуру пахотного слоя (вспашка, рыхление, мульчирование) в целях обеспечения нормального воздухообмена; применение органических удобрений как мощного средства усиления микробиологической активности почв, улучшения её физических свойств, а следовательно, и изменения ОВ-состояния.

Используются и химические способы регулирования ОВ-режима путем внесения соединений, реагирующих как окислители или восстановители. На характер ОВ-процессов можно влиять путем изменения реакции почвенного раствора, например путем известкования кислых и кислотолюбивых почв.

## Контрольные вопросы

1. Чем обусловлена кислотность и щелочность природных вод?
2. Какие факторы оказывают влияние на pH природных вод?
3. Чем обусловлены буферные свойства природных вод?
4. Влияние кислотно-основных свойств почвы на ее плодородие.
5. Чем обусловлена кислотность и щелочность?
6. Виды кислотности и их экспериментальное определение.
7. Буферность почвы, чем она обусловлена.
8. Основные окислительно-восстановительные процессы в природных водах.
9. Количественная характеристика окислительно-восстановительного состояния почвы и классификация почв.
10. Основные восстановительные процессы в почве.



## 4. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В БИОСФЕРЕ

### 4.1. Состав биосферы

**Биосфера** — это часть основных оболочек планеты (атмосферы, гидросферы и литосферы), в которой сконцентрировано живое вещество — биота Земли, поэтому границы жизни на планете являются одновременно и границами биосферы. Органическая жизнь сосредоточена в литобиосфере, гидросфере (моря, реки, озера и Мировой океан), а также в тропосфере.

Нижняя граница биосферы простирается на 2–8 км, ниже дна океана. Верхней границей служит так называемый защитный озоновый экран на высоте 20–30 км, выше которого ультрафиолетовая часть солнечного спектра исключает существование жизни.

Согласно В. И. Вернадскому, биосфера складывается из трех категорий субстанций.

1. Живое вещество — совокупность всех живых организмов: микроорганизмов, грибов, растений и животных, их активная биомасса.

2. Биогенное вещество — мертвая органика, все формы детрита, торф, уголь, нефть и газ биогенного происхождения, а также осадочные карбонаты, фосфориты и т. д.

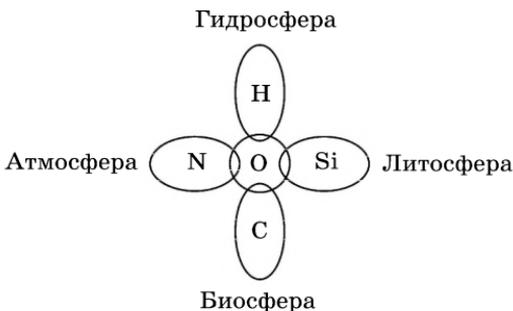
3. Биокосное вещество — смеси живого вещества и биогенных веществ с минеральными породами небиогенного происхождения (почвы, илы, природные воды, сеть осадочных пород).

Биота биосферы обуславливает преобладающую часть химических превращений на планете, т. е. выполняет глобальную метаболическую функцию.

В настоящее время в составе биоты Земли обнаружено более 70 химических элементов, причем 47 являются постоянными частями живых организмов. В. И. Вернадский впервые определил химический состав живого вещества биосферы. Он показал, что живое вещество планеты в основном состоит из следующих макроэлементов (масс.%): кислород — 70; углерод — 18; водород — 10; кальций — 0,5; азот — 0,3; калий — 0,3; марганец — 0,001; фосфор — 0,07; сера — 0,05; хлор — 0,02; натрий — 0,02; железо — 0,01. Ученый доказал и важнейшую роль кислорода в жизнедеятельности организмов. К тому же кислород является важнейшим составным и



связующим элементом всех оболочек планеты, что показано на рисунке 8.



**Рис. 8**

Связь кислорода с оболочками планеты

Хотя живое вещество в основном состоит из тех же химических элементов, составляющих атмосферу, гидросферу и литосферу, в живом веществе они содержатся в иных соотношениях, составляют более сложные образования по структуре, составу, типу химических связей.

Биота, активно выполняя концентрационную функцию, выбирает из среды обитания те химические элементы и в таком количестве, которые ей необходимы. Биота биосферы обуславливает преобладающую часть химических превращений на планете, т. е. выполняет глобальную метаболическую функцию. Благодаря осуществлению концентрационной функции живые организмы сформировали многие осадочные породы, залежи мела и известняка. Для живых организмов химический состав окружающей среды имеет существенное значение, так как среда и организм неразрывно связаны общей историей атомов химических элементов.

Специфической особенностью биосферы как особой оболочки Земли является происходящий в ней кругооборот веществ, регулируемый деятельностью живых организмов.

## 4.2. Круговорот веществ

**Биосфера** представляет оболочку Земли, включающую в себя как область распространения живого вещества, так и само это вещество. Вернадский показал, что ведущим фактором, преобразующим лик Земли, является жизнь. В современном понимании биосфера Земли представляет собой открытую систему со своим «входом» и



«выходом». Блок-схема биосферной системы представлена на рисунке 9.

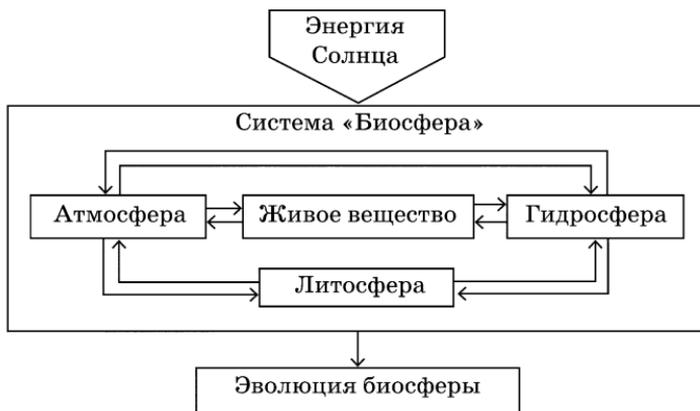


Рис. 9

Блок-схема биосферной системы

Организация любой системы зависит от числа ее компонентов и их иерархии. Каждая система имеет несколько уровней организации. Биосфера является наиболее сложной и высокоорганизованной системой. Современное состояние любой природной системы рассматривается как определенная стадия развития в процессе ее эволюционирования. В современном понимании биосфера Земли — глобальная открытая саморегулирующаяся система, работающая на солнечной энергии. Продукты жизнедеятельности в конечном итоге имеют выход в геологию, т. е. на время выводятся из биосферного круговорота. Саморегулирование биосферы Земли обеспечивается живыми организмами. Биосферу можно рассматривать как кибернетическую систему, которая только тогда обладает устойчивостью для блокирования внешних и внутренних возмущений, когда она имеет достаточное внутреннее разнообразие.

Отдельные природные среды не существуют в изоляции — между ними происходят крупные и продолжительные потоки химических веществ. Круговорот веществ в природе обеспечивает возможность жизни как таковой, ибо за счет круговорота веществ обеспечивается удаление вещества или его поступление в систему. Вынос веществ из одной сферы может мало влиять на неё, но иметь очень сильное влияние на «принимающую» сферу. Например, природный поток восстановленной газообразной серы из океанов в атмосферу практически не влияет на химизм морской воды, но уже играет веду-



щую роль в химии кислот и оснований в атмосфере, а также оказывает влияние на количество образующихся облаков.

Все вещества на нашей планете находятся в процессе *биогеохимического круговорота*. Выделяют два основных круговорота: большой (геологический) и малый (биотический). *Большой круговорот* происходит в течение сотен тысяч или миллионов лет. Он заключается в том, что горные породы подвергаются разрушению, выветриванию, а продукты выветривания, в том числе растворенные в воде питательные вещества, сносятся потоками воды в Мировой океан. Здесь они образуют морские напластования и лишь частично возвращаются на сушу с осадками, с извлеченными человеком из воды организмами. Крупные медленные геотектонические изменения, процессы опускания материков и поднятия морского дна, перемещение морей и океанов в течение длительного времени приводят к тому, что эти напластования возвращаются на сушу и процесс начинается вновь.

*Малый круговорот* является частью большого и заключается в том, что питательные вещества почвы, вода, углерод аккумулируются в веществе растений, расходуются на построение тела и осуществление жизненных процессов как их самих, так и организмов-консументов. Продукты распада органического вещества попадают в распоряжение почвенной микрофлоры и мезофауны (бактерий, грибов, червей, моллюсков, простейших и др.) и вновь разлагаются до минеральных компонентов, опять-таки доступных растениям и вновь вовлекаемых ими в поток вещества.

Круговорот химических веществ из неорганической среды через растительные и животные организмы обратно в неорганическую среду с использованием солнечной энергии или энергии химических реакций носит название биогеохимического цикла.

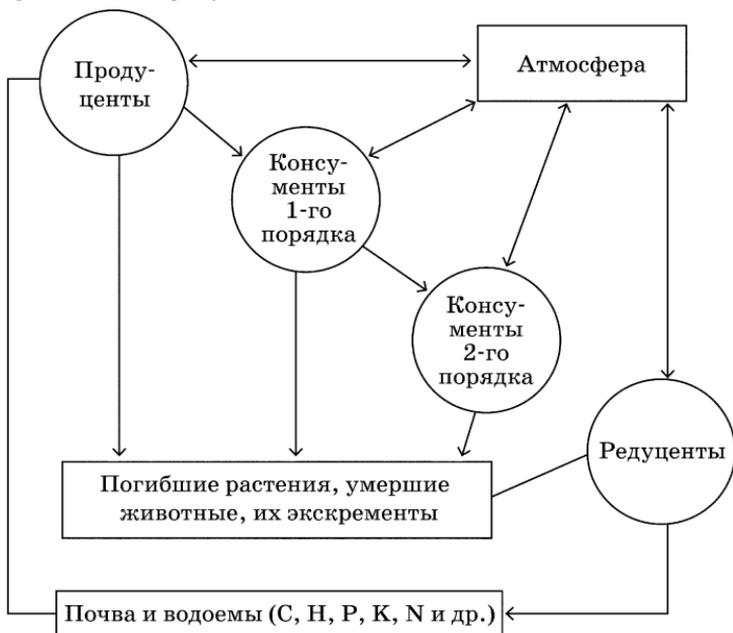
#### **4.2.1. Биогеохимический цикл миграции химических элементов**

Непрерывный биогенный круговорот химических элементов в биосфере включает три экологические категории живых организмов:

- 1) продуценты — синтезируют органические вещества из неорганических соединений с использованием внешнего источника энергии — Солнца;
- 2) консументы — потребляют органические вещества растительного происхождения;
- 3) редуценты — разлагают мертвые органические остатки до неорганических составляющих.



Звенья биогеохимического цикла миграции химических элементов приведены на рисунке 10.



**Рис. 10**

Биогеохимический цикл миграции химических элементов

В начале цикла продуценты (зеленые растения) усваивают из почвенного раствора и атмосферного воздуха необходимые для их развития биогенные химические элементы. Под воздействием солнечного излучения при участии хлорофилла они синтезируют первичную биологическую продукцию в виде растительных белков, углеводов и жиров и выделяют кислород. В последующем химические соединения растительного происхождения в виде зеленой растительной массы потребляются консументами 1-го порядка (травоядными животными), которые в процессе обмена веществ, происходящего в их организмах с участием атмосферного кислорода, трансформируют органические вещества растительного происхождения во вторичную биологическую продукцию в виде животных белков, углеводов, жиров и других биогенных соединений.

Травоядные животные служат пищей для консументов 2-го порядка — хищников. В конце цикла кругооборота вещества редуценты (разлагающие микроорганизмы), используя в качестве пищи погиб-



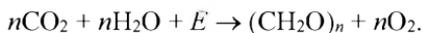
шие растения, экскременты животных и их трупы, осуществляют минерализацию органических соединений, возвращая в среду обитания (в почву) жизненно необходимые химические элементы. Минерализуются и поступают в почву и токсичные химические элементы, которые накапливались в живых организмах в процессе их развития в загрязненной среде обитания. Одновременно консументы и редуценты в процессе жизнедеятельности потребляют кислород и выделяют в атмосферу диоксид углерода.

Химические элементы являются кирпичиками мироздания. Всё многообразие окружающей нас действительности состоит из комбинаций атомов сравнительно небольшого числа химических элементов.

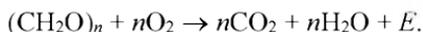
Поскольку всё живое и окружающая живое среда состоит из атомов определенных элементов, совершенно ясно, что любое экологическое взаимоотношение только тогда будет глубоко раскрыто и понято, когда будут проанализированы атомно-молекулярные основы этого взаимоотношения. Циклические перемещения химических элементов (Э) в биосфере придают ей определенную стабильность и обуславливают её специфические свойства. Поэтому рассмотрение вопросов превращения элементов в природе, роли, которую они играют для биосферы, её живых и неживых компонентов является ключевым моментом для понимания основ той или иной экологической проблемы.

Химические элементы в экосистемах циркулируют, причем обмен элементами между составными частями экосистемы сбалансирован. Например, круговорот углерода и кислорода обеспечивается взаимодополняющими процессами фотосинтеза и дыхания.

Фотосинтез (углеводы):



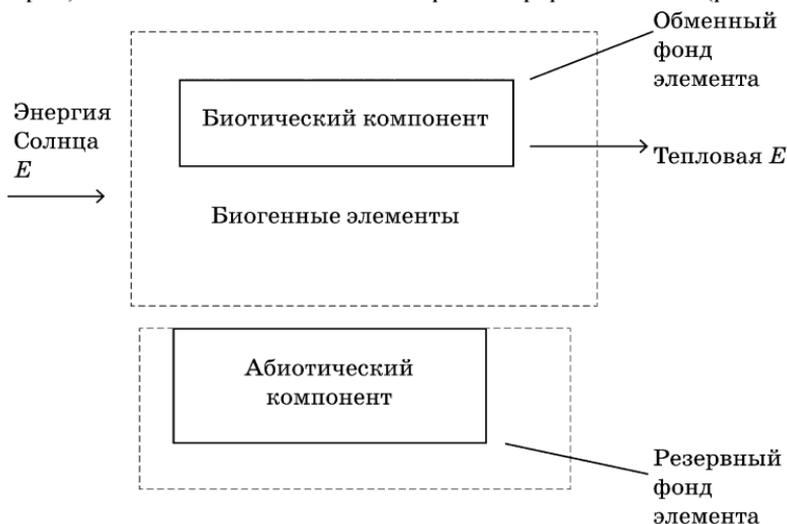
Дыхание (углеводы):



Процессы дыхания представляют собой по химической сути реакции окисления созданных продуцентами органических веществ. При этом извлекается запасенная в химических связях этих веществ энергия ( $E$ ), которая, в свою очередь, переводится в форму АТФ (аденазинтрифосфорной кислоты). В этой удобной форме энергия легко хранится в клетке и столь же легко извлекается на осуществление движения, роста, развития, размножения и прочих функций живого. Таким образом, общий путь энергии в экосистемах однонаправлен (от



Солнца через зелёные растения-автотрофы к животным-гетеротрофам) и связан с неизбежными потерями в форме теплоты (рис. 11).



**Рис. 11**

Круговорот вещества и путь энергии в экосистеме

Все биогеохимические циклы элементов взаимосвязаны в природе и в совокупности формируют устойчивую структуру биосферы в целом. Замкнутость нормальных биогеохимических циклов неполная — и это очень важное свойство.

Именно оно обусловило биогенное накопление кислорода и азота в атмосфере Земли, а также различных химических элементов и их соединений в литосфере. Однако доля вещества, выходящего из биосферного цикла (длительность от сотен до нескольких тысяч лет) в геологический цикл (длительностью в миллионы лет), в год относительно невелика. Лишь громадное время истории развития биосферы позволило осуществить подобные биогенные накопления элементов в атмосфере и литосфере. Так, например, ежегодный сброс углерода из биогеохимического цикла наземных экосистем в геологический цикл (в отложения) составляет около 130 т, т. е. всего лишь примерно  $10^{-8}\%$  от современных запасов углерода, находящихся в биосферном обращении.

В каждом биогеохимическом цикле можно выделить два фонда.

1. Резервный — большая масса медленно движущихся веществ, содержащих данный элемент, в основном в составе абиотического компонента.



2. Обменный (подвижный) — меньший фонд, но более активный. Для него характерен быстрый обмен между организмами и их непосредственным окружением.

Резервный фонд иногда называют недоступным, а обменный циркулирующий фонд — доступным, хотя между ними существует постоянный медленный обмен.

Среди биогеохимических циклов выделяют циклы двух типов: газообразных (I) и осадочных (II) веществ (рис. 12).



Рис. 12

Два типа биогеохимических циклов

Такое деление — проявление склонности химических элементов образовывать соединения того или иного типа в условиях Земли. Так, углерод, азот и кислород находятся в циклах преимущественно в виде летучих соединений, тогда как фосфор, железо и кальций сосредоточены в не газообразных веществах. Нарушения в циклах типа I могут быстро устраняться за счет наличия крупных атмосферных или океанических (либо тех и других) подвижных фондов. Циклы газообразных веществ с их громадными атмосферными фондами можно считать в глобальном масштабе хорошо забуференными, так как их способность возвращаться к исходному состоянию велика.

Самоконтроль циклов типа II затруднен: они легче нарушаются в результате местных пертурбаций, так как в этих циклах основная масса вещества сосредоточена в малоактивном резервном фонде. Явление забуференности здесь не выражено.

Циклы функционируют под действием биологических и геологических факторов (отсюда и их названия). Существование биогеохимических циклов создает возможность для саморегулирования системы, что придает экосистеме устойчивость — постоянство состава (в %) различных элементов в ней (гомеостаз).

Механизмы, обеспечивающие восстановление равновесия в круговороте, возвращение элементов в круговорот, во многих случаях основаны на биологических процессах. Поэтому человек чаще всего



не в силах поправить положение дел, если по его вине нарушено равновесие в цикле.

В связи с хозяйственной деятельностью человечества и вовлечением в биосферный поток техногенных продуктов этой деятельности возникли проблемы, обусловленные нарушением природных биогеохимических циклов. Циклы некоторых элементов (например, азота, серы, фосфора, калия, тяжёлых металлов) превратились в настоящее время в природно-антропогенные, характеризующиеся значительной замкнутостью. Некоторые же соединения и материалы, созданные человеком (например, многие пластмассы), вообще не способны включаться в природные и природно-антропогенные циклы, так как не перерабатываются в экосистемах, загрязняя их и являясь абсолютно чуждыми живому веществам.

#### 4.2.2. Круговорот углерода

Углерод является важнейшим биогенным химическим элементом, составляющим основу всех органических и биоорганических соединений. Биогеохимический цикл углерода определяет энергетику биосферы, ведь жизнедеятельность фотосинтезирующих организмов и их взаимодействие с гетеротрофными организмами и неживой природой являются механизмом улавливания, накопления и перераспределения солнечной энергии, поступающей на Землю.

Круговорот углерода, как и любого другого элемента, совершается по большому и малому циклам. Большой (геологический) круговорот можно представить в виде схемы (рис. 13).

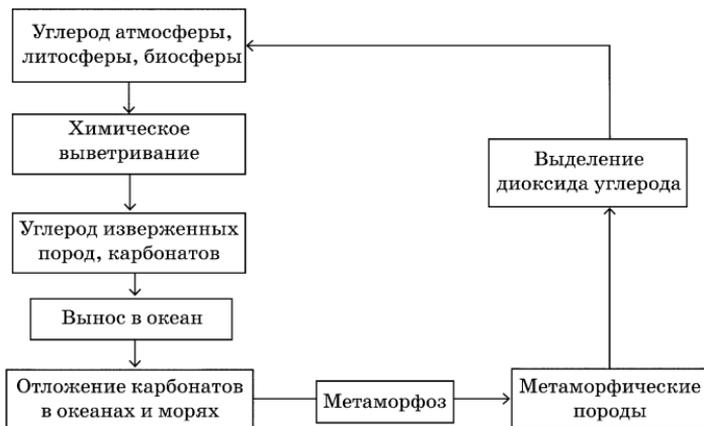


Рис. 13

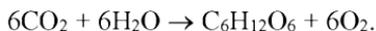
Круговорот углерода



Условно круговорот углерода можно начать с углекислого газа, который находится частично в виде газа в атмосфере, а частично в растворенном состоянии в водах Мирового океана и других водоемов, при этом реализуется постоянный газообмен между атмосферой и гидросферой. Углекислый газ образуется в процессе дыхания аэробных организмов, что является источником его появления как в атмосфере, так и в гидросфере. Большие количества  $\text{CO}_2$  образуются при извержениях вулканов, при природных и антропогенных пожарах, а также при сжигании топлива, окислении органических веществ отмерших растений и трупов животных.

Углерод является основой жизни, поскольку только этот элемент способен образовывать большое многообразие устойчивых химических связей и соответствующих соединений. В основе их лежит реакция фотосинтеза, служащая для преобразования солнечной энергии в энергию химических связей органических соединений, катализатором которой является хлорофилл. Ежегодное производство органики растениями (и некоторыми бактериями) составляет 500–600 млрд т, из них 400 млрд т — в водной сфере и более 100 млрд т — на суше.

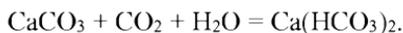
В процессе фотосинтеза, кроме поглощения углекислого газа, происходит и образование кислорода:



Зеленые растения Земли и карбонатные системы океана поддерживают относительное постоянство содержания углекислого газа в атмосфере. Уничтожение лесов и массивные лесные пожары приводят к увеличению углекислого газа в атмосфере, что может способствовать возникновению «парникового эффекта» и потеплению климата.

Свободный и растворенный  $\text{CO}_2$  подвергается процессам связывания. Так, большое количество этого газа вступает в процессы фотосинтеза, в результате которого образуется органическое вещество растительного происхождения. Этим процессом  $\text{CO}_2$  вступает в круговорот и вновь возвращается в исходное состояние, когда органические вещества окисляются либо в процессах дыхания, либо в процессах медленного окисления (гниения), либо в процессах горения.

На этом процессы связывания углекислого газа не завершаются. Водные растворы  $\text{CO}_2$  могут взаимодействовать с карбонатными породами как на суше, так и в воде:



В процессе образуются растворимые гидрокарбонаты, которые с водным потоком могут перемещаться по планете. Эти процессы протекают при относительно низких температурах (в холодных водах). При нагревании природных вод гидрокарбонаты разлагаются с образованием нерастворимых карбонатов и углекислого газа, который может либо оставаться в растворенном состоянии, либо удаляться в атмосферу:



Получившиеся нерастворимые карбонаты участвуют в образовании осадочных горных пород, что выводит углекислый газ, а вместе с ним и углерод из круговорота на длительное время, если местная концентрация  $\text{CO}_2$  будет невелика и не произойдет перехода карбонатов в гидрокарбонаты.

В настоящее время считается, что биогеохимический цикл углерода нарушен за счет антропогенных факторов, так как количество поступающего в атмосферу  $\text{CO}_2$  за счет хозяйственной деятельности человека увеличивается до 10% от ежегодного нормального уровня биогенного выделения этого газа и это количество продолжает неуклонно возрастать.

Однако неблагоприятное действие деятельности человека на процессы, регулирующие круговорот углерода на Земле, смягчаются процессами связывания оксида углерода (IV), протекающими в океане.

Итак, круговорот углерода в целом является системой динамических, достаточно устойчивых процессов, при этом локальные изменения происходят относительно легко, а глобальные процессы легко компенсируют локальные воздействия. И, тем не менее необходимо корректировать производственную деятельность человека с целью снижения возможностей нарушения естественного хода процессов круговорота углерода и других элементов, с ним связанных.

### 4.2.3. Круговорот азота

Азот — основа биоорганических соединений (входит в состав белков и нуклеиновых кислот). Резерв азота содержится в атмосфере. Молекулярный азот является весьма инертным веществом, которое практически не реагирует ни с какими веществами при обычных условиях. И только при грозовых разрядах из азота и молекулярного кислорода образуются оксиды азота, которые, реагируя с водой и кислородом, образуют азотную кислоту, а она, попадая в почву с дождями, образует нитраты, используемые растениями для синтеза органических азотсодержащих веществ. Это один из путей естественно-



го включения молекулярного азота в круговорот. Часть молекулярного азота связывается с азотфиксирующими бактериями. Определенные количества оксидов азота образуются при извержении вулканов. Неорганические соединения азота, в частности аммиак, образуются при разложении продуктов жизнедеятельности животных (разложении мочевины), а также при воздействии гнилостных бактерий на останки животных, растительных и других организмов. При сгорании органических веществ образуется молекулярный азот, пополняющий азот атмосферы. Часть органических веществ, содержащих азот, уходит в состав горных пород и на длительное время выбывает из процессов круговорота веществ. Взаимосвязь процессов, обеспечивающих переход азота из одного звена пищевой цепи к другому, реализуется через процессы гниения и образования неорганических соединений (аммиака, солей аммония и органического вещества — мочевины), которые способны усваиваться растениями для синтеза сложных биоорганических соединений. Перенос соединений азота с одной территории на другую осуществляется за счет перемещения животных, ветров, водных течений, рек и т. д.

На естественные процессы, протекающие в реализации круговорота азота, огромное влияние оказывает деятельность человека. Круговорот азота представлен на рисунке 14.

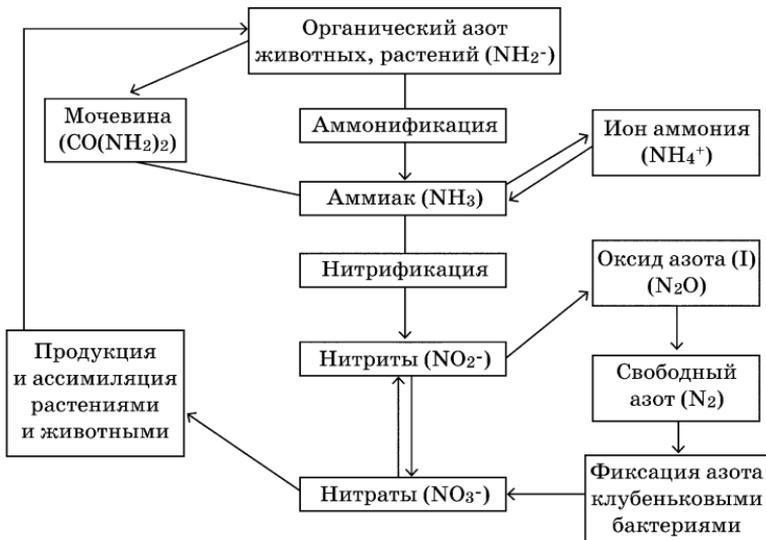


Рис. 14

Круговорот азота



Одной из важнейших реакций в цикле азота является восстановление нитрат-аниона до свободного азота, именно она приводит к потере азота в почве и в составе удобрений. Атмосферный азот растения, кроме бобовых, не могут использовать напрямую. По пищевой цепи азот проходит в основном в виде дезгита и мочевины (карбамида). Далее азот попадает к редуцентам, которые превращают его в аммиак или нитрит-анион, и он становится доступным для растений. После этого совершается новый круг.

Для повышения плодородия почв необходимо внесение удобрений, содержащих азот, для чего применяются как органические, так и неорганические удобрения и органоминеральные смеси. Известно, что все соединения азота (кроме сложных органических) растворимы и не могут закрепляться в почве: если они не усваиваются растениями, то вымываются и переносятся водами по разным территориям, попадая в грунтовые воды. Соединения азота оказывают вредное воздействие на теплокровных животных и человека, загрязняют природные воды, делая их непригодными для использования. Кроме этого, растения, накапливая в своем организме неорганические соединения азота в виде нитратов, становятся малоприспособленными в пищу как человеку, так и животным.

Для получения удобрений человек создал технологию связывания молекулярного азота (его сначала превращают в аммиак, из которого в конечном счёте можно получить нитрат аммония или другие нитраты, применяемые в качестве удобрений).

Большое количество азотсодержащих веществ получается в качестве отходов животноводства. Неорганические соединения азота (азот и его оксиды) образуются при сжигании топлива, при производстве металлов и других производствах. Это вносит нарушения в естественные процессы круговорота веществ.

#### **4.2.4. Круговорот фосфора**

Фосфор является одним из важнейших биогенных элементов, так как входит в состав нуклеиновых кислот и веществ, обеспечивающих энергетический обмен и их взаимосвязь (АТФ, АДФ). Недостаток фосфора резко снижает продуктивность организмов (по характеру данного воздействия соединения фосфора уступают только влиянию воды).

В отличие от круговорота рассмотренных выше элементов, у фосфора роль газообразных веществ равна нулю. Другой особенностью круговорота фосфора является то, что природные соединения этого элемента малорастворимы или практически нерастворимы.



Наиболее распространенными и устойчивыми соединениями фосфора в природе являются ортофосфаты кальция или магния, которые практически нерастворимы в воде, но в водных растворах кислот эти вещества способны переходить в растворимые дигидрофосфаты, которые способны усваиваться растениями. Таким способом неорганические фосфаты поступают в растения, где из них получаются органические фосфорсодержащие вещества, играющие огромную роль в реализации обмена разных веществ (углеводов, жиров), в энергетическом обмене.

Возникшие в растительных организмах органические фосфаты передаются в разные звенья цепи питания от растений к разным группам животных, за счет перемещения которых происходит миграция фосфора по планете. После отмирания растений и гибели животных часть органических соединений переходит в осадочные породы и выбивается из круговорота веществ на длительное время. Важно отметить роль продуктов жизнедеятельности в реализации процессов круговорота фосфора.

В почве часть соединений фосфора может переходить в неусвояемую растениями форму, что делает процессы круговорота фосфора затрудненными.

Человек оказывает существенное влияние на круговорот фосфора. Необходимость получения больших урожаев для решения продовольственной проблемы делает необходимым внесение в почву удобрений, обеспечивающих эти урожаи. В качестве удобрений используются как относительно хорошо растворимые вещества (двойной суперфосфат), так и хорошо растворимые (аммофос), а также малорастворимые соединения (гидрофосфат кальция или преципитат). Эти удобрения частично усваиваются растениями, а частично переходят в малоусваиваемые формы, что делает применение удобрений малоэффективным и вынуждает человека повышать расходы на получение продукции. Хорошо растворимые фосфорные удобрения, внесенные в избытке, могут вымываться и, попадая в водоемы вместе с азотными удобрениями, вызывать эвтрофикацию, отрицательно воздействуя на экологическую обстановку в водоемах.

Запасы фосфорных соединений, которые можно использовать в качестве сырья для получения удобрений, ограничены и относятся к невозобновляемым полезным ископаемым. Правда, их можно заменить на отходы животноводства (костная мука по составу близка к фосфоритам).

Следует отметить, что в крупных населенных пунктах происходит практически полная аккумуляция соединений фосфора в виде



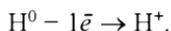
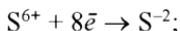
фосфорсодержащих соединений, которые практически не возвращаются в естественный круговорот (бытовые отходы, шлаки и др.). Несмотря на значительное количество фосфора в литосфере он является одним из самых дефицитных элементов в почве, гидро- и биосфере. Поэтому фосфорные удобрения широко применяются в растениеводстве.

#### 4.2.5. Круговорот серы

Сера — один из основных элементов питания растений. В природе она встречается в составе неорганических веществ: сульфатов, сульфидов, в молекулярном виде.

В живых организмах сера входит в состав аминокислот, белков, алкалоидов. В трансформации серы участвуют все природные компоненты: вода, воздух, почва, а также специализированные микроорганизмы.

Основная доступная форма для растений — сульфат-ионы, образующиеся в почве в результате деятельности микроорганизмов. В ходе дальнейшего круговорота эта форма иона восстанавливается. Сульфатредуцирующие бактерии, которые в результате своей жизнедеятельности образуют атомарный водород, осуществляют этот процесс по схеме:



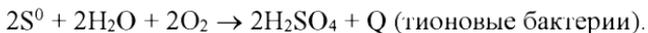
При ассимиляции (у растений) и иммобилизации (у микроорганизмов) часть серы усваивается и фиксируется в организме:  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^0(\text{орг})$ .

Дальнейший процесс связан с минерализацией органических соединений, содержащих серу. Происходит восстановление серы:  $\text{S}^0(\text{орг}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}^{-2}$ , и таким образом, конечным продуктом восстановления сульфат-иона оказывается сероводород. Процесс восстановления серы получил название десульфификации.

В природе этот процесс имеет немаловажное значение: он лежит в основе формирования в толщах морей и океанов слоев, содержащих в высоких концентрациях сероводород. Так, в Черном море сероводородные воды занимают около 90% объема.

Трансформация предусматривает и обратный процесс — окисление образующегося сероводорода до сульфат-иона. Этот процесс осуществляют серобактерии. Сущность процесса сульфификации:

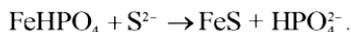




Серобактерии могут запасать молекулярную серу. Энергию, получаемую от окисления, бактерии используют для восстановления углекислого газа. В условиях недостатка сероводорода в среде они переходят к окислению серы, запасенной в клетке, и окисляют ее до серной кислоты. Последняя вступает во взаимодействие с гидрокарбонатом кальция с образованием гипса:



Круговорот серы связан с круговоротом фосфора: когда в среде образуются сульфат-ионы, фосфор из нерастворимой формы переходит в растворимую и становится доступным для переработки:



Бактериальные организмы, участвующие в трансформации серы, могут приносить как пользу, так и вред. Например, установлено, что сульфатредуцирующие бактерии разрушают материалы, неустойчивые к воздействию сероводорода. Подсчитано, что 50% ущерба от коррозии подземных трубопроводов вызвано активной жизнедеятельностью бактерий этой группы. Накопление сероводорода в почве и водоемах оказывает сильное токсикологическое воздействие на организмы животных и растений и нередко приводит к их гибели.

В то же время сульфатредуцирующие бактерии, восстанавливая сульфаты, являются продуцентами сероводорода и, следовательно, играют существенную роль на первом этапе геологического процесса образования месторождений серы и сульфидных руд. Помимо биологического цикла соединений серы, в атмосфере происходит трансформация серосодержащих газов. Сернистый газ и сероводород выделяются в атмосферу при извержении вулканов, но это явление происходит сравнительно редко и не относится к факторам, вызывающим загрязнение атмосферы.

Более серьезную опасность представляют выбросы промышленных предприятий, работающих на высокосернистых сортах угля и нефти. Окисление сернистого газа в атмосфере сопровождается образованием серной кислоты, которая с осадками выпадает на почву и вызывает сильное закисление почв и гибель растительности вблизи промышленных комплексов.

Кроме того, сжигание ископаемого топлива повышает содержание в воздухе токсичного оксида серы (IV). При загрязнении атмо-



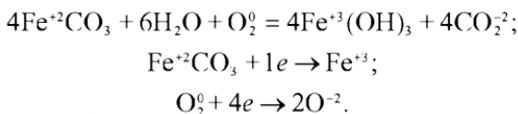
сферного воздуха оксидами азота, углеводородами под воздействием ультрафиолетового излучения оксид серы (IV) превращается в оксид серы (VI), образующий с парами воды аэрозоль серной кислоты, который снижает продуктивность зеленых растений (угнетает процесс фотосинтеза). В свою очередь, это приводит к нарушениям в общей цепи круговорота серы.

#### 4.2.6. Трансформация железа

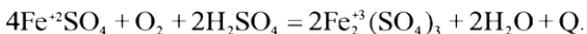
Многие составные части пищевых цепей интенсивно накапливают железо, например водная флора (сине-зеленые водоросли, тростник, хвощ), бактерии, являющиеся кормом для малоцигнковых червей. Далее осуществляется передача его по трофическим цепям к более высокоорганизованным существам. Интенсивная деятельность железобактерий приводит к тому, что железо в водоемах не рассеивается, а окисляется и концентрируется в донных отложениях.

Нитчатые формы железобактерий являются обитателями поверхностных вод. Железобактерии как геологические агенты участвуют в образовании железистых отложений, формируя осадочные железные руды.

В основе деятельности железобактерий лежит процесс окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ . Так, минерал сидерит  $\text{FeCO}_3$  под воздействием железобактерий превращается в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



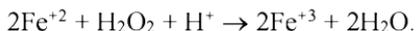
Выделяют две группы железобактерий. Первую — сравнительно небольшую группу — составляют ацидофильные «истинные» железобактерии. Процесс окисления у этих бактерий протекает в кислой среде (рН 2,3). Живут они в кислых источниках, озерах, но в наибольших масштабах их деятельность проявляется в рудных месторождениях, торфяниках. Процесс можно записать следующим образом:



Вторую — более обширную группу — составляют микроорганизмы, окисляющие ионы  $\text{Fe}^{+2}$  в нейтральной и щелочной среде. С их деятельностью связано образование железомарганцевых конкреций в пресноводных и морских водоёмах. Железобактерии выделяют в



окружающую среду пероксид водорода, под действием которого окисление осуществляется по схеме:

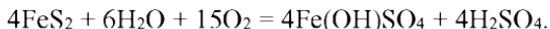


Кроме того, окисление ионов  $\text{Fe}^{+2}$  до  $\text{Fe}^{+3}$  происходит и самопроизвольно, без непосредственного участия микроорганизмов, но в присутствии железобактерий скорость этого процесса резко возрастает, т. е. железобактерии играют роль катализаторов.

В природе в анаэробных условиях могут происходить микробиологические процессы восстановления железа при сопряженном окислении органических веществ гетеротрофными микроорганизмами.

Жизнедеятельность железобактерий наносит большой вред трубопроводам водоснабжения и канализации. Установлено, что даже при наличии в воде двухвалентного железа (а оно присутствует практически всегда) железобактерии начинают развиваться.

В протоплазме своих клеток они превращают двухвалентное железо в нерастворимый гидроксид железа (III). В результате вода растворяет всё новые и новые порции железа. Гидроксид железа (III) выделяется на поверхности клеток микроорганизмов, что со временем всё больше затрудняет в них обмен веществ. Поэтому у железобактерий время от времени происходит своеобразная «линька» — сбрасывание гидроксида железа (III), который придает воде ржавый цвет и мутный вид. Эта ржавчина откладывается в застойных зонах водопроводных систем и становится пищей для других бактерий, продукт жизнедеятельности которых — серная кислота.



В свою очередь, это вещество вызывает интенсивную электролитическую коррозию трубопровода. Вода, вытекающая из заброшенных железорудных шахт, может иметь pH 2 и больше и тем самым создавать угрозу кислотного загрязнения расположенных поблизости водоемов. В то же время известно, что присутствие железобактерий приводит к катастрофическим последствиям в результате разрушения технического оборудования из кислотоупорных сталей и алюминиевых сплавов.

#### **4.2.7. Круговорот кислорода**

Благодаря фотосинтезу первых зеленых организмов в первичной атмосфере Земли появился кислород, возник озоновый экран и образовались условия для биологической эволюции.



Основная масса кислорода на Земле находится в связанном состоянии в молекулах воды, оксидах, солях и иных твердых соединениях и непосредственно для использования в экосистеме недоступна. Доступный для фотосинтеза кислород содержится в атмосфере и проходит через растительные компоненты биосферы в течение 2,5 тысячи лет. В процессе фотосинтеза углекислый газ превращается в органическое вещество с выделением свободного кислорода. Однако специфика процесса состоит в том, что образующуюся при фотосинтезе молекулу кислорода один из атомов получает от  $\text{CO}_2$ , а другой — от воды. При дыхании потребляемую молекулу кислорода один из атомов отдает воде, а другой — диоксиду углерода (рис. 15).

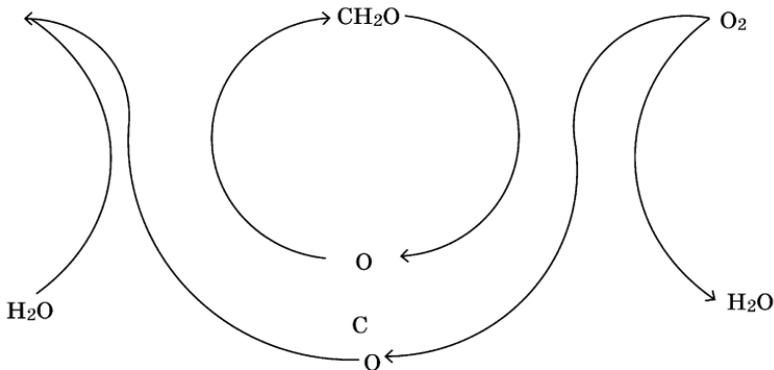


Рис. 15

Круговорот кислорода

### 4.3. Антропогенный круговорот вещества

Человек интенсивно трансформирует процессы круговорота всех химических элементов не только на локальном уровне, но и на уровне биосферы в целом, а также на глобальном (планетарном).

Для того чтобы создавать необходимую продукцию, получить энергию, сырьё, человек находит и добывает природные ресурсы, перевозит их к местам переработки, производит из них предметы, которые в итоге поступают в использование или в виде средств производства, или в виде готовых изделий (здания, сооружения, станки, машины, предметы быта и культуры). Таким образом, человек вовлекает природные ресурсы в ресурсный цикл.

Под *ресурсным циклом* понимают совокупность превращений и пространственных перемещений определённого вещества или группы веществ на всех этапах использования его человеком (включая его



выявление, подготовку к эксплуатации, извлечение из природной среды, переработку, превращение, возвращение в природу).

Известно, что в природе все химические вещества движутся по замкнутому циклу. Если бы не было замкнутости, то эти вещества теоретически оказались бы уже исчерпанными как возможное сырьё для производства биомассы и перешли бы в какое-либо иное состояние. Ресурсный цикл как круговорот фактически не замкнут: использованные ресурсы не возвращаются в места изъятия.

На каждом этапе ресурсного цикла (добыча, заготовка, транспортировка, переработка) неизбежны потери вследствие либо особенностей технологии, либо субъективных причин. При добыче часть сырья остаётся в местах залегания, а в отвалы идёт так называемая пустая порода, на извлечение которой тратится энергия. Значительная доля добытого ископаемого теряется при транспортировке к заводам, фабрикам, при его перегрузке и переработке. Если ресурс используется как топливо, то при его сгорании образуется большое количество золы, шлаков, разного рода оксидов, выбрасываемых в атмосферу или отвалы на поверхность Земли. Таким образом, получается, что загрязнение среды образуют природные ресурсы.

Ещё более сложные закономерности сопровождают антропогенный круговорот вещества при использовании ресурсов экологических систем.

Лесной биогеоценоз представляет собой мощный аккумулятор солнечной энергии. Если вырубается древостой, то вся экосистема может прекратить своё существование просто потому, что изымается и отчуждается основная масса запасенной энергии и вещества, которая должна передаваться на следующие трофические уровни. Эта проблема относится к области рационального лесопользования и решается путём системы соответствующих организационно-технологических мероприятий, сокращающих потери, повышающих уровень использования древесины и, следовательно, снижающих объёмы и площади рубяемых лесов, а также способствующих их интенсивному самовосстановлению.

Особый случай представляют обрабатываемые сельскохозяйственные земли, которые не способны к самовосстановлению. Собирая урожай и унося его с полей, человек тем самым удаляет значительную часть созданного органического вещества, на построение которого израсходованы вместе с атмосферным углеродом минеральные компоненты почвы. В результате организмы-деструкторы не получают материала для разложения и минерализации. В этих ситуациях экосистема прекращает своё существование. Чтобы не допустить этого, человек



вынужден брать на себя восстановление экосистемы, т. е. обеспечивать биологический круговорот, в процессе которого создаются необходимые ему продукты, путём затрат вещества и энергии. На практике это означает внесение (посев) семян и рассады, применение органоминеральных удобрений, обеспечение растений водой.

Таким образом, человек своей деятельностью фактически «закрывает на себя» процессы естественного круговорота вещества. Антропогенный круговорот также естественен, как и любой другой. Однако круговороты многих биогенных элементов (углерода, азота, фосфора, серы и др.) оказываются несбалансированными, нарушенными в результате деятельности человека.

В настоящее время каждый инженер производства (зоотехник, технолог) должен понимать, что эти проблемы можно преодолеть, направив все усилия на разработку и совершенствование процессов, связанных с извлечением и переработкой необходимых ресурсов и, что очень важно, обеспечивающих возвращение их в трансформированном (изменённом) виде в производство для повторного и неоднократного использования.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте определение понятий биосфера и биота.
2. Химический состав биосферы.
3. Какие функции выполняет биота в атмосфере?
4. Назовите особенности химических процессов в биосфере.
5. Сущность фотосинтеза в природе.
6. Чем различаются большой и малый круговорот веществ?
7. Типы биогеохимических циклов и их краткая характеристика.
8. Дайте характеристику биохимической миграции химических элементов в биосфере.
9. Назовите категории субстанций биосферы.
10. Каковы фонды биохимического цикла и их типы?
11. Круговорот углерода.
12. Круговорот азота.
13. Круговорот кислорода.
14. Как влияет человек на содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере?
15. Как влияет человек на круговорот азота?
16. В чем особенности круговорота фосфора?
17. Роль бактерий в круговороте серы.
18. Роль бактерий в трансформации железа.
19. Назовите макроэлементы живого вещества.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время человек использует множество веществ в быту, разных отраслях народного хозяйства, медицине, ветеринарии, которые могут вызвать биохимические нарушения в организме и даже гибель. Поэтому одной из главных задач является поиск методов, позволяющих предсказать возможные последствия и оценить потенциальный риск их изменения. В отличие от природных факторов, не поддающихся воле человека, антропогенные процессы загрязнения воздушного бассейна, почвы, гидросферы в целом в большинстве случаев поддаются управлению. Анализ экологической ситуации показал, что неудачи связаны с неполным учётом негативных воздействий, неумением выбрать и оценить главные факторы и последствия. Кроме того, присутствует низкая эффективность использования результатов экологических исследований при принятии решений, недостаточная разработанность методов количественной оценки последствий загрязнения атмосферы и других жизнеобеспечивающих природных сред.

Во всех развитых странах приняты законы об охране всех сфер Земли. Международными организациями и компетентными органами отдельных государств на основе токсикологических критериев приняты предельно допустимые концентрации (ПДК) токсичных веществ в объектах внешней среды, сырье, кормах и пищевых продуктах. Они периодически пересматриваются с учётом новых требований к качеству воздуха, воды и поступления новых данных о токсичности и поведении загрязняющих веществ. В Российской Федерации разработан и принят закон об охране окружающей среды и проводятся мероприятия по охране окружающей среды. Улучшение качества воздуха, воды, почвы на территории России имеет важное социально-экономическое значение.

Экологическая стратегия предполагает разумную, прежде всего экологически обоснованную технологическую и техническую политику. Эту политику можно сформулировать коротко: производить больше с меньшими затратами, т. е. сберегать ресурсы, использовать их с наибольшим эффектом, совершенствовать и быстро менять технологии, внедрять и расширять повторное использование вторичных ресурсов.

Охрана природы — задача нашего века и проблема, ставшая социальной. Много говорят об опасности, грозящей окружающей среде,



но до сих пор многие из нас считают ее неприятным, но неизбежным порождением цивилизации и полагают, что мы ещё успеем справиться со всеми выявившимися затруднениями. Однако воздействие человека на окружающую среду приняло угрожающие масштабы. Для коренного улучшения ситуации понадобятся целенаправленные и продуманные действия. Ответственная и действенная политика по отношению к окружающей среде будет возможна лишь в том случае, если мы накопим надёжные данные о современном состоянии среды и обоснованные знания о взаимодействии важных экологических факторов, если разработаем новые методы уменьшения и предотвращения вреда, наносимого природе человеком. Только Человек владеет экологическим талантом — содержать окружающий мир в чистоте. Поэтому нам всем пора взяться за охрану окружающей среды.

Перед человечеством возникает задача дополнить «хитрость разума», умеющего столкнуть одну силу природы с другой и тем самым получить необходимые блага и комфорт для общества. Высший разум человека способен объединить природу и человека в единое целое, взять на себя ответственность и заботу за гармоничное развитие этого единого целого.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алимов, А. М.* Безопасность сельскохозяйственного сырья и продовольствия : учеб. пособ. для студентов, магистрантов, а также аспирантов и слушателей ФПК / А. М. Алимов, Ф. Ф. Зиннатов, Т. Р. Якупов, Н. Р. Касанова. — Казань : ФГБОУ ВО Казанская ГАВМ, 2020. — 250 с.

2. *Андруз, Дж.* Введение в химию окружающей среды / Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикела, П. Лисс ; пер. с англ. — М. : Мир, 1999. — 271 с.

3. *Астафьева, Л. С.* Экологическая химия / Л. С. Астафьева. — М. : Академия, 2006. — 224 с.

4. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — М. : Высшая школа, 1988. — 640 с.

5. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп / под ред. А. Л. Бандман. — Л. : Химия, 1988. — 385 с.

6. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп / А. Л. Бандман. — Л. : Химия, 1989. — 260 с.

7. *Гудериан, Р.* Загрязнение воздушной среды / пер. с англ. Н. С. Гельман ; под ред. Г. М. Илькуна. — М. : Мир, 1979. — 200 с.

8. *Даутов, Р. К.* Микроэлементы в сельском хозяйстве / Р. К. Даутов, В. Г. Минибаев, И. А. Гайсин. — Казань : Тат. кн. изд-во, 1985. — 64 с.

9. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю. А. Ершов [и др.]. — М. : Высшая школа, 2002. — 560 с.

10. *Жиров, А. И.* Прикладная экология. В 2 т. Том 1 : учебник для вузов / А. И. Жиров, В. В. Дмитриев, А. Н. Ласточкин ; под ред. А. И. Жирова. — М. : Юрайт, 2020. — 355 с.

11. *Игнатов, В. Г.* Экология и экономика природопользования / В. Г. Игнатов, А. В. Кокин. — Ростов н/Д. : Феникс, 2003. — 512 с.

12. *Исидоров, В. А.* Экологическая химия / В. А. Исидоров. — СПб. : Химия, 2001. — 287 с.

13. *Зиятдинов, Р. Н.* Экологическая химия / Р. Н. Зиятдинов, А. М. Алимов, Х. В. Гибадуллина. — Казань, КГАВМ, 2012. — 110 с.

14. *Конопатов, Ю. В.* Основы экологической биохимии : учебное пособие для вузов / Ю. В. Конопатов, С. В. Васильева. — СПб. : Лань, 2017. — 133 с.



15. *Ленский, А. С.* Введение в бионеорганическую и биофизическую химию / А. С. Ленский. — М. : Высшая школа, 1989. — 256 с.
16. *Лурье, Ю. Ю.* Унифицированные методы анализа вод / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1973. — 376 с.
17. *Онегов, А. П.* Применение микроэлементов в животноводстве / А. П. Онегов, Р. М. Ахметов. — Казань : Тат. кн. изд-во, 1974. — 112 с.
18. *Петербургский, А. В.* Практикум по агрономической химии / А. В. Петербургский. — М. : Колос, 1968. — 496 с.
19. *Ринькис, Г. Я.* Методы анализа почв и растений / Г. Я. Ринькис, Х. К. Рамане, Т. А. Куницкая. — Рига : Зинагне, 1987. — 174 с.
20. *Роде, А. А.* Водный режим почв и его регулирование / А. А. Роде. — М. : Изд. Академии наук, 1963. — 120 с.
21. Слагаемые эффективного агробизнеса: обобщение опыта и рекомендации. Часть II. Кормопроизводство и животноводство : сб. научн. тр. — Казань : Фолиантъ, 2006. — 248 с.
22. *Сабиоров, А. М.* Экология среды обитания: учебное пособие / А. М. Сабиоров, Т. М. Ахметов, В. Г. Софронов [и др.]. — Казань : Отечество, 2015. — 303 с.
23. Справочник по аналитической химии / под. ред. Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1979. — 480 с.
24. *Стадницкий, Г. В.* Экология / Г. В. Стадницкий, А. И. Родионов. — СПб. : Химия, 1996. — 240 с.
25. *Тушкин, Е. И.* Общая биология с основами экологии и природоохранной деятельности / Е. И. Тушкин. — М. : Академия, 2003. — 384 с.
26. *Цитович, И. К.* Химия с сельскохозяйственным анализом / И. К. Цитович. — М. : Колос, 1974. — 527 с.
27. *Хьюи, Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи ; пер. с англ. — М. : Химия, 1987. — 696 с.
28. *Шустов, С. Б.* Химические основы экологии / С. Б. Шустов, Л. В. Шустова. — М. : Просвещение, 1995. — 239 с.
29. *Челноков, А. А.* Основы экологии / А. А. Челноков, Л. Ф. Ющенко, И. Н. Жмыхов. — М. : Высшая школа, 2012. — 39 с.
30. *Чибисова, Н. В.* Экологическая химия : учеб. пособ. / Н. В. Чибисова, Е. К. Долгань. — Калининград : Калинингр. ун-т., 1998. — 113 с.
31. *Яковлева, О. Г.* Физико-химические условия нахождения химических веществ в окружающей среде / О. Г. Яковлева, В. З. Латы-



пова. — КГУ, 1995. — Часть 1. Кислотно-основные свойства среды. — 80 с.

32. Яковлева, О. Г. Физико-химические условия нахождения химических веществ в окружающей среде / О. Г. Яковлева, В. З. Латыпова. — КГУ, 1995. — Часть 2. Окислительно-восстановительные условия — 78 с.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Введение .....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ .....</b>                        | <b>9</b>  |
| 1.1. Концепции и критерии изучения веществ в окружающей среде .....                   | 9         |
| 1.2. Классификация и распространенность химических элементов в окружающей среде ..... | 21        |
| 1.3. Химический экологический фактор .....  | 22        |
| 1.4. Биологическая роль химических элементов .....                                    | 25        |
| Контрольные вопросы .....   | 29        |
| <b>2. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ГЕОСФЕР ЗЕМЛИ .....</b>                                     | <b>30</b> |
| 2.1. Геосферы Земли .....   | 30        |
| 2.2. Химия атмосферы .....  | 32        |
| 2.2.1. Общая характеристика атмосферы (состав и тепловой режим) .....                 | 32        |
| 2.2.2. Химические процессы в атмосфере .....  | 36        |
| 2.2.3. Химические процессы в тропосфере .....   | 39        |
| 2.2.4. Химические процессы в стратосфере и ионосфере .....                            | 40        |
| 2.2.5. Загрязнение атмосферы .....  | 41        |
| Контрольные вопросы .....   | 45        |
| 2.3. Химия гидросферы .....   | 46        |
| 2.3.1. Общая характеристика гидросферы и её состава .....                             | 46        |
| 2.3.2. Речные и морские воды .....  | 50        |
| 2.3.3. Гидрологический режим океаносферы .....  | 57        |
| 2.3.4. Вода и её свойства .....   | 58        |
| 2.3.5. Значение воды для организма .....  | 61        |
| 2.3.6. Классификация вод .....  | 65        |
| 2.3.7. Эколого-химические последствия загрязнения природных вод .....                 | 66        |
| 2.3.8. Методы очистки сточных вод .....   | 71        |
| Контрольные вопросы .....   | 75        |
| 2.4. Химия литосферы .....  | 75        |
| 2.4.1. Общая характеристика литосферы .....   | 75        |
| 2.4.2. Почва .....  | 79        |
| 2.4.3. Антропогенное и техногенное воздействие на литосферу .....                     | 84        |



|  |            |
|--|------------|
| Контрольные вопросы .....  | 89         |
| <b>3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ<br/>ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ .....</b> | <b>90</b>  |
| 3.1. Характеристики кислотно-основных свойств среды .....                                      | 90         |
| 3.1.1. Кислотно-основные равновесия в гидросфере .....   | 91         |
| 3.1.2. Виды и способы оценки почвенной кислотности .....                                       | 97         |
| 3.2. Окислительно-восстановительные условия<br>существования веществ в окружающей среде .....  | 102        |
| 3.2.1. Окислительно-восстановительные<br>процессы в природных водах .....                      | 103        |
| 3.2.2. Окислительно-восстановительные свойства почв .....                                      | 106        |
| Контрольные вопросы .....  | 113        |
| <b>4. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В БИОСФЕРЕ .....</b>   | <b>114</b> |
| 4.1. Состав биосферы .....   | 114        |
| 4.2. Круговорот веществ .....  | 115        |
| 4.2.1. Биогеохимический цикл миграции<br>химических элементов .....                            | 117        |
| 4.2.2. Круговорот углерода .....   | 122        |
| 4.2.3. Круговорот азота .....  | 124        |
| 4.2.4. Круговорот фосфора .....  | 126        |
| 4.2.5. Круговорот серы .....   | 128        |
| 4.2.6. Трансформация железа .....  | 130        |
| 4.2.7. Круговорот кислорода .....  | 131        |
| 4.3. Антропогенный круговорот вещества .....   | 132        |
| Контрольные вопросы .....  | 134        |
| <b>Заключение .....</b>  | <b>135</b> |
| <b>Список литературы .....</b>   | <b>137</b> |



*Азат Миргасимович АЛИМОВ,  
Тахир Мунавирович АХМЕТОВ,  
Али Харисович ВОЛКОВ,  
Надия Радиковна КАСАНОВА*

## **ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*У ч е б н и к*

Издание второе, стереотипное

Зав. редакцией литературы  
по химии, пищевой биотехнологии  
и технологии продуктов питания *Т. В. Карпенко*  
Ответственный редактор *В. В. Яески*  
Подготовка макета *С. В. Макаров*  
Корректор *М. А. Лауконен*  
Выпускающий *В. А. Плотникова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 05.07.22.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 7,56. Тираж 30 экз.

Заказ № 1021-22.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.

