

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ, ТРАНСФОРМАЦИИ И
НАКОПЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЕ**

1. ИЗМЕНЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Для целостного понимания биосферы как глобальной системы важно изучение как природных, так и антропогенных процессов, происходящих в ней.

Для предсказания того, как эта система может измениться в будущем в результате человеческой деятельности или воздействия других факторов, необходимо сопоставить изменения, связанные с чисто природными процессами и с деятельностью человека.

Важно выяснить временной масштаб изменений: быстрые они (краткосрочные) или очень медленные (порядка геологических периодов).

Понятия краткосрочные или долгосрочные относительно. Для естественных процессов эволюции изменения в течение нескольких тысячелетий можно было бы назвать краткосрочными, в то же время антропогенные изменения в течение десятилетий можно считать долгосрочными.

Необходимо также изучение пространственного распространения изменений содержания веществ – локальных, региональных, глобальных; так как экосистемы открыты, большие локальные изменения в долгосрочном плане приводят к региональным изменениям.

1.1 Изменения во времени

Естественные (природные) изменения. Изменения геохимических, геофизических и метеорологических параметров за геологические периоды времени, эволюция живых организмов, обитающих в воде и на суше, а также изменения однородности биосферы в климатическом, химическом и биологическом отношении характеризуют качественный и количественный масштаб естественных долгосрочных изменений на земле.

В соответствии с законами термодинамики вся Вселенная стремится к

состоянию с большей энтропией, а установление состояния с большим порядком (меньшей термодинамической вероятностью) связано с затратами энергии. Для Земли с большой степенью вероятности принимается непрерывное увеличение энтропии. В соответствии с физико-химическими свойствами элементов для нашей планеты этот процесс идет постепенно, а поступление солнечной энергии еще в большей степени замедляет его.

Геохимические и геофизические процессы, которые на протяжении всей геологической истории планеты привели ее к современному химическому, биологическому и энергетическому состоянию, включают в себя как упорядочивающие процессы, связанные с затратой энергии, так и диссипативные процессы, сопровождающиеся ее выделением.

Землетрясения за короткий промежуток времени изменяют картину окружающего мира. Хотя причины их возникновения не полностью изучены, их можно было бы объяснить химическими реакциями, протекающими при нагревании и повышении давления в горных породах, а также возникающими при этом изменениями упругости при фазовых переходах.

Вулканическая деятельность внесла большой вклад в многообразие геологических формаций. С высокой степенью вероятности можно полагать, что большая часть океанской воды и газов атмосферы появилась в результате вулканических извержений. Типичные вулканические газы содержат (по объему) 79% водяного пара, 12% CO_2 , 7% SO_2 , 1% N_2 и 1% в сумме CO , H_2S , HCl , CH_4 и Ar .

В результате этих длительных изменений земной коры сформировалась весьма разнообразная по своему составу твердая оболочка земли (*локальные колебания концентрации* отдельных элементов различаются в ней на три и более порядка). Выветривание, эрозия и осадочные процессы в течение, по крайней мере, миллиарда лет определялись также *периодическими изменениями климата*. Особенно большое влияние оказывали в последние 250 млн лет ледниковые периоды с промежуточными теплыми и влажными периодами, а следовательно, изменяющимися условиями протекания

химических реакций.

Хотя вода в современных океанах медленно перемешивается (например, на большой глубине коэффициент вертикального перемешивания составляет около $10 \text{ см}^2/\text{с}$) и поэтому океаны значительно однороднее, чем твердая земная кора, вода в разных частях океана различается по содержанию солей: 1) из-за разной концентрации солей и твердых веществ в водах, поступающие в океаны; 2) вертикального перепада температуры; 3) различия в скоростях испарения; 4) образования льда и его таяния; 5) различного количества осадков над районами океана; 6) постоянных океанских и морских течений. Эти факторы обуславливают локальные различия и в составе донных осадков.

1.2 Пространственные изменения

Критериями оценки природных и антропогенных веществ по степени их воздействия на изменение окружающей среды являются их количество, объем запасов, частота появления и распространенность. Учет изменений окружающей среды при отслеживании локального, регионального и глобального распространения веществ облегчает идентификацию источников их появления, оценку риска при их использовании.

Локальные краткосрочные естественные изменения окружающей среды – результат, например, землетрясений, наводнений, бурь; флуктуации плотности популяций различных видов экосистемы, изменения микроклимата. Региональными природными краткосрочными изменениями являются, например, засухи и извержения вулканов.

Антропогенные локальные изменения окружающей среды можно рассматривать как результат непосредственной деятельности человека по изготовлению, применению, выбросам химических продуктов на некоторой ограниченной территории. Накопленные локально концентрации веществ могут оказывать нежелательные и тяжелые воздействия на человека и живые

организмы.

Локальные и региональные изменения вызывают вещества, относительно широко распространенные и используемые на больших территориях, например, сельскохозяйственные препараты; при авариях в воздух или воду выбрасывается одновременно большие количества химических веществ, например, нефти при авариях нефтетанкеров вблизи побережий.

Оценка роли антропогенной деятельности в региональном и глобальном накоплении природных веществ затрудняется тем, что фоновое содержание этих веществ в различных географических зонах значительно отличается. Кроме того, доля антропогенного воздействия зависит от таких естественных и непредсказуемых факторов, как, например, климатические изменения, которые могут за короткий срок сильно повлиять на масштабы накопления химических веществ. Основой для определения возможных региональных или глобальных влияний являются оценки локальных накоплений веществ.

1.3 Распространение в окружающей среде

Оценка *распространения в окружающей среде* синтезированных человеком веществ включает физико-химические свойства этих веществ, физические процессы, связанные с их переносом, биологические процессы, принимающие участие в глобальных процессах круговорота веществ в природе, а также в циклических процессах, происходящих в отдельных экосистемах.

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 непреднамеренному и, как правило, нежелательному накоплению.

Физические, химические и биологические механизмы, которые обуславливают такие процессы распространения, сложны и многообразны.

Скорость первой стадии 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.

В этой связи в понятие „применение" входит также технология применения, например, осуществляется распыление пестицида с земли или с помощью авиации (соответственно техника с большим или малым хранилищем распыляемого вещества), наносится слой краски распылением или просто кистью. За счет таких отличий в технологии применения изменяется количество вещества, поступающее в окружающую среду с места применения.

После того как химические материалы вышли за пределы района их применения, происходит их дальнейшее распространение. Этот процесс зависит в основном от объема производства и устойчивости химических продуктов, что позволяет обнаружить эти вещества повсеместно в результате *природных* процессов переноса.

Важными стадиями, определяющими подвижность и распределение в окружающей среде веществ, являются перенос (миграция) между различными природными средами: водой, почвой и воздухом (рис. 19), их потребление и накопление в организмах, а также перенос веществ в этих средах, в частности живыми организмами.

2. ПЕРЕНОС МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ СРЕДАМИ

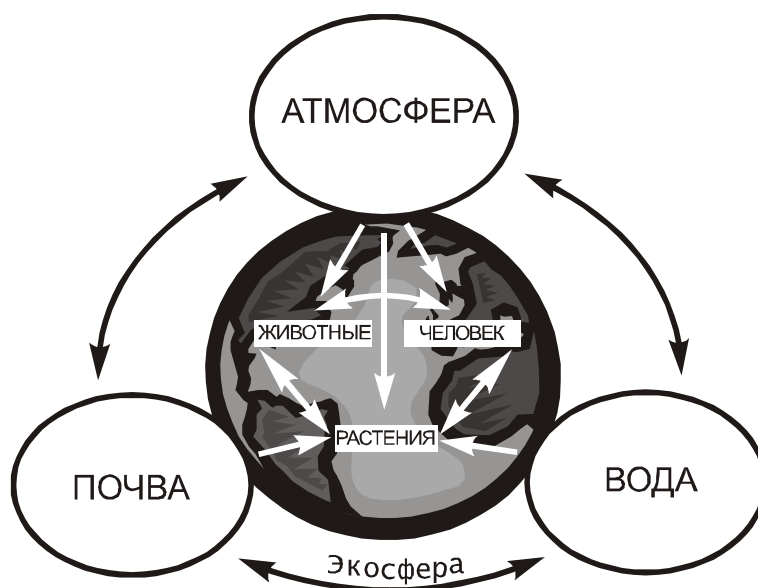


Рис. 19. Схема процессов переноса вещества между различными средами

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

В настоящее время с помощью математических моделей предпринимаются попытки заранее рассчитать концентрации этих веществ в соответствующих средах. В этих моделях учитываются такие физико-химические свойства химических веществ, как молекулярная масса, давление пара и растворимость в воде. Имеются математические уравнения процессов перехода веществ из одной среды в другую, которые позволяют на основании физико-химических свойств веществ при определенных внешних условиях дать количественную оценку концентраций веществ.

2.1 Перенос почва — вода

Перенос веществ на границе раздела почва — вода играет важную роль в процессе загрязнения вод в результате применения химических препаратов или их поступления в почву с дождем, в результате искусственного орошения и собственно переноса этих веществ в почве, например, в виде водных растворов. Загрязнение вод может происходить как водой, стекающей по поверхности почвы, так и водой, проникающей на всю глубину почвы. Для всех переходов химических продуктов через границу почва — водная фаза основную роль играют процессы адсорбции.

Коэффициент адсорбции почвы определяется как отношение концентрации адсорбированного вещества на твердом теле к его концентрации в водном растворе в равновесном состоянии. Адсорбцию химических соединений в почве можно описать двумя способами — с помощью уравнения Ленгмюра и уравнения Фрейндлиха.

Уравнение адсорбции Ленгмюра (изотерма адсорбции) описывает зависимость адсорбции от концентрации адсорбируемого вещества следующим образом:

$$\frac{x}{m} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c_e}{1 + K_2 c_e} \quad (4.1)$$

где x/m — отношение массы адсорбированного вещества к массе адсорбента, K_1 и K_2 — константы, характеризующие рассматриваемую систему, c_e — равновесная концентрация вещества в растворе.

При выводе уравнения Ленгмюра предполагается, что теплота адсорбции не зависит от степени заполнения поверхности, иначе говоря, поверхность адсорбента предполагается однородной в энергетическом отношении.

При выводе уравнения Фрейндлиха, напротив, предполагается, что вследствие гетерогенности адсорбирующей поверхности по мере увеличения заполнения адсорбента теплота адсорбции падает. Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха записывается следующим образом:

$$\frac{x}{m} = K c_e^{1/n} \quad (4.2)$$

Здесь K – безразмерная константа адсорбции, или коэффициент адсорбции. Показатель степени $1/n$ дает возможность оценить интенсивность адсорбции. Адсорбция многих органических соединений в почве подчиняется в большей степени уравнению Фрейндлиха; зависимость по Ленгмюру наблюдается значительно реже. Если представить уравнение Фрейндлиха графически в логарифмических координатах по оси x , то зависимость x/m от концентрации становится прямолинейной с наклоном $1/n$, а константа K определяется точкой пересечения этой прямой с осью ординат.

Поскольку в адсорбции в значительной мере участвует органическая составляющая почвы, часто оказывается целесообразным определение коэффициента адсорбции, отнесенного к органическому углероду, содержащемуся в почве (ОУ). Такой коэффициент адсорбции K_{ou} записывается следующим образом:

$$K_{ou} = \frac{K \cdot 100}{\% OY} \quad (4.3)$$

Однако химические соединения адсорбируются не только на органическом материале почвы, но и на минеральной фракции, причем эта часть суммарной адсорбции зависит от свойств почвы и структуры адсорбирующегося химического соединения. Адсорбция осуществляется не

только связыванием поверхностью или взаимодействием между веществом и структурным скелетом почвы. В понятии адсорбции объединяются различные стадии процессов локализации химического вещества на отдельных участках поверхности и распределение адсорбирующегося вещества в объеме (водная фаза и органическое вещество почвы).

Десорбция адсорбированных веществ водой или солевыми растворами никогда не идет до конца. Это означает, что адсорбция обычно обратима неполностью. Недесорбирующаяся часть состоит из прочно связанных молекул, которые можно снять с поверхности только интенсивной экстракцией органическими растворителями, и „неэкстрагируемого остатка". Они могут быть, например, химическими веществами, которые получаются в результате реакций загрязняющих веществ с гуминовыми компонентами почвы с образованием ковалентных связей и их включением в полимерные макромолекулы гуминовых компонентов; также может происходить необратимое встраивание загрязняющих веществ в слоистую структуру глинистых минералов или в пустоты гуминовых макромолекул.

Адсорбция играет основную роль в процессе перемещения химических соединений в почве, а также при их 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.

Диффузия (диффузионный массоперенос) является физическим процессом, в ходе которого молекулы, атомы или ионы в результате теплового движения (броуновское движение) перемещаются из области большей концентрации в область с меньшей. Этот процесс происходит независимо от течения воды. В пористом объеме почвы диффузия идет медленнее, чем в свободной жидкости.

Конвекция (конвективный массоперенос) представляет собой принудительное перемещение растворенных веществ потоком воды. Она

оценивается как произведение объемного потока воды (скорость фильтрации) и концентрации растворенных веществ в воде.

Дисперсией (дисперсионный перенос) называют перераспределение (соответственно перемешивание) растворенных веществ в движущейся в порах воде, вызванное неоднородностью поля скоростей потока в каждом отдельно взятом объеме воды в поре. Наряду с конвекцией дисперсия вносит свой вклад в общий массоперенос химических веществ в грунтовых водах, причем этот вклад зависит от скорости перемещения почвы.

Учитывают также дополнительные параметры, зависящие от подвижности химических соединений, например:

- сток, сопровождающийся смещением в сторону;
- подъем воды из глубины почвы, вызванный испарением с поверхности;
- проявления трехфазных равновесий между самим веществом, его водным раствором и тем же веществом, адсорбированным на различных компонентах почвы;
- перенос (транспорт) вдоль трещин, ходов дождевых червей и других макропор.

Так как химические соединения, прежде чем они оказываются в фильтрационных или грунтовых водах, находятся в непосредственном контакте со структурными составляющими почвы, весьма вероятно, что в ней появляются водорастворимые продукты превращений, образовавшиеся на основе ферментативных или абиотических реакций, причем их присутствие даже более вероятно, чем самого исходного вещества. Поэтому перед анализом грунтовых вод на содержание какого-либо химического соединения необходимо выявить и провести анализ полярных продуктов превращений этого вещества, происходящих в почве.

2.2 Перенос вода — 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.

Скоростью улетучивания называют поток массы вещества, проходящий через границу вода — воздух. Она определяется как количество вещества, проходящее через единицу площади в единицу времени. Эта скорость пропорциональна разности концентраций соответствующего вещества в обеих фазах.

$$F = K \Delta c, \quad (4.4)$$

где F — поток вещества, выраженный в единицах массы за единицу времени на единицу площади; Δc — разность концентраций вещества в воде и газовой фазе. Коэффициент пропорциональности K называют общей скоростью переноса, он имеет размерность скорости, например м/с или см/ч. Если обозначить исходную концентрацию вещества в воде c_0 , а начальную концентрацию в воздухе принять равной нулю, то концентрация в водном растворе экспоненциально уменьшается во времени в соответствии с кинетическим уравнением реакции 1-го порядка

$$c = c_0 \exp \left(- \frac{K}{L} \cdot t \right) \quad (4.5)$$

где L — глубина относительно поверхности воды; t — время.

Концентрация в газовой фазе вещества заведомо значительно ниже, чем в водной фазе, это практически всегда имеет место в открытых системах окружающей среды.

Величину, обратную скорости общего переноса K , называют

сопротивлением общего переноса R ; оно представляет собой сумму всех сопротивлений процесса переноса вещества через поверхность раздела фаз. Сопротивление жидкой фазы r_1 является обратной величиной по отношению к скорости переноса в жидкой фазе k_1 :

$$r_1 = \frac{1}{k_1} \quad (4.6)$$

Сопротивление газовой фазы равно

$$r_g = \frac{R \cdot T}{k_n \cdot H} \quad (4.7)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; k_g — скорость переноса в газовой фазе; H — константа Генри.

Таким образом, скорость общего переноса K равна

$$K = \left[\frac{1}{k_1} + \frac{RT}{k_n H} \right]^{-1} \quad (4.8)$$

Константа Генри определяется как отношение концентраций в газовой и водной фазах и является безразмерной величиной.

Скорости переноса k_1 и k_g зависят от внешних условий окружающей среды, особенно от скорости ветра и турбулизации воды, а k_1 — также и от температуры. Их зависимость от свойств вещества сводится главным образом, как и в случае диффузии, к зависимости от молекулярной массы и молярного объема. Так как эти величины для органических соединений редко отличаются более чем на несколько порядков, зависимость скорости переноса от свойств вещества резко ограничена.

Наряду с летучестью веществ из воды и сухого осаждения из

атмосферы в воду существуют еще 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 в общем обмене химическими веществами между водными бассейнами и атмосферой зависит от географического положения и климатических условий, а также от физико-химических свойств этих веществ.

2.3 Перенос почва — воздух

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

Переход вещества из почвы в атмосферу путем диффузии в природных условиях называют летучестью из почвы, а обратный процесс — сухим осаждением в почву.

Прежде чем начать обсуждение процесса летучести химических веществ из почвы, следует вкратце рассмотреть летучесть самих этих веществ. Улетучивание идет аналогично улетучиванию химических

соединений из водных растворов (уравнения $F=K\Delta c$ и $K = \left[\frac{1}{k_1} + \frac{RT}{k_n H} \right]^{-1}$), причем сопротивление жидкой фазы $1/k_1$ принимается равным нулю, растворимость в воде (S , моль/м³) — равной $10^6/M_r$, а разность концентраций (Δc , г/м³) — равной 10^6 . Тогда летучесть чистого вещества равна

$$F = \frac{k_g \cdot p}{RT} \cdot M_r \quad (4.9)$$

где k_g — скорость переноса в газовой фазе, p — давление насыщенного пара; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; M_r — молекулярная масса.

Для химических веществ, адсорбирующихся на сухой поверхности почвы, уравнение (4.9) применимо, если вместо давления насыщенного пара чистого вещества подставить давление пара адсорбированного вещества. Если потеря вещества с гладкой плоской поверхности с равномерным заполнением постоянна во времени, то для почвы такая закономерность не выполняется, так как почва шероховата и обладает сложной структурой, ее заполнение веществом неравномерно. Летучесть химических соединений из почвы происходит поэтому так же, как и из водных растворов, в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка.

Летучесть с влажной поверхности почвы существенно выше, чем с сухой. Это явление нельзя свести к соиспарению, которое происходит при более высоких температурах и концентрациях благодаря взаимному влиянию воды и испаряющегося вещества. Вынос молекул воды и химического соединения из почвы происходит независимо друг от друга. Увеличение летучести из влажной почвы по сравнению с сухой в большей степени объясняется частичной десорбцией химических соединений при их вытеснении водой. Летучесть химических соединений с влажной поверхности почвы происходит преимущественно из жидкой фазы.

Химические вещества, которые внесены в толщу почвы, переносятся из более глубоких слоев к обедненному слою, и этот процесс становится фактором, лимитирующим скорость улетучивания, если испаряющееся вещество имеет относительно более высокую константу Генри (отношение концентраций в газовой и водной фазах). Для веществ с малой константой Генри, напротив, происходит обогащение ими поверхности почвы. При переносе растворенных веществ из нижних слоев почвы в верхние диффузия играет существенную роль только в том случае, если речь идет о газах и легколетучих веществах. Большей частью перенос вверх происходит за счет

конвекции и капиллярных сил. Этот эффект называют „фитильным“.

Летучесть химических веществ из почвы в атмосферу зависит также от свойств почвы, температуры и скорости ветра.

Другим путем уноса вещества из почвы в атмосферу является перенос с пылью (ветровая эрозия); перенос в обратном направлении — влажное осаждение, например вымывание из воздуха дождем. Так же, как в случае перехода вода/воздух, доля каждого направления переноса зависит от физико-химических свойств вещества, а также типа почвы и климатических условий.

2.4 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 *обогащении* или *аккумуляции* (накоплении) в живом организме.

Обогащение организмов элементами или веществами по отношению к их содержанию в окружающей среде является одной из основных функций любого живого организма. Ее характер зависит от вида организма и является одним из важных свойств, определяющих разнообразие живых организмов в биосфере. В качестве примера такой биоаккумуляции веществ в табл. 9 представлены данные о концентрации ряда элементов в тканях рачка *Calanus finmarchicus* в сравнении с их содержанием в окружающей среде — воде.

Таблица 9

Сравнение содержания химических элементов в морской воде и теле рачка *Calanus finmarchicus*

Химические элементы	Морская вода, масс. %	<i>Calanus finmarchicus</i> , масс. %		Коэффициент обогащения
Кислород	85,966	79,99	0,93'	
Водород	10,726	10,21	0,95	
Хлор	1,935	1,05	0,54	
Натрий	1,075	0,54	0,50	
Магний	0,130	0,03	0,23	
Сера	0,090	0,14	1,6'	
Кальций	0,042	0,04	1,0	
Углерод	0,003	6,1	2000	
Азот	0,001	1,52	1500	
Фосфор	<0,0001	0,13	20000	
Железо	<0,0001	0,007	1500 .	

Под *коэффициентом обогащения* или *аккумуляции* понимают отношение концентрации вещества в организме к концентрации того же вещества в окружающей среде или в пище. Коэффициент аккумуляции ниже 1 можно представить себе как абиотическое накопление данного вещества в окружающей среде.

Коэффициент аккумуляции более 1 указывает, как видно из представленного выше примера, на обогащение живого организма. Из всех представленных в таблице элементов наибольшее обогащение *Calanus finmarchicus* наблюдается по фосфору.

Не используемые организмами природные вещества либо не активны и не потребляются организмом, либо в ходе эволюции у организма сложились механизмы его выделения, либо вещества хорошо усваиваются организмом, но образуют в нем индифферентный балласт. В высших организмах не существует специфических механизмов количественного удаления органических ксенобиотических соединений, поэтому возможно отложение,

например, липофильных веществ в жире.

Понятия, используемые при обсуждении процессов усвоения и накопления химических веществ в водных организмах:

- *биоконцентрирование* — обогащение химическим соединением организма в результате прямого восприятия из окружающей среды, без учета загрязнения питания;

- *биоумножение* — обогащение организма химическим соединением непосредственно в результате питания. В природной водной среде этот процесс идет одновременно с биоконцентрированием;

- *биоаккумуляция* — обогащение организма химическим веществом путем его потребления из окружающей среды и питания;

Биоконцентрирование, биоумножение и биоаккумуляция оцениваются соответствующими коэффициентами обогащения.

- *экологическое обогащение* — прирост концентрации какого-либо вещества в экосистеме или цепи питания при переходе от низкого к более высокому трофическому уровню.

Коэффициенты биоконцентрирования различных химических соединений в водных организмах различаются по крайней мере на 5 порядков (т. е. в 100000 раз) в зависимости от физико-химических свойств соответствующего соединения. Важнейшим свойством живого организма, связанным с биоконцентрированием, является содержание в нем липидов (жиров). Чем больше в организме липидов, тем больше коэффициент биоконцентрирования.

Хотя биоконцентрирование определяется и другими факторами, такими как специфические биохимические реакции и селективная проницаемость мембран, процессы накопления липофильных химикатов из воды в основном представляют собой процесс распределения между водной фазой и липидной фракцией организмов.

В отличие от водных организмов у наземных биоаккумуляция происходит в основном за счет питания.

У наземных высших растений установлено обогащение за счет химических веществ, содержащихся в почве. Этот процесс имеет большое значение в накоплении химических веществ в растительных продуктах питания, их усвоении растительноядными животными и возможным экологическим усилением обогащения. Существует несколько путей усвоения и перераспределения химических веществ из почвы в высшие растения:

- усвоение корневой системой и перенос в наземную часть растения сокодвижением;
- усвоение листьями летучих химических веществ, выделившихся из почвы;
- усвоение листьями химических веществ из пыли.

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

Каждый из упомянутых путей по-разному связан с физико-химическими свойствами вещества. Усвоение корнями положительно коррелирует с веществами, растворенными в жидкой фазе почвы, и отрицательно — с адсорбционными коэффициентами почвы и коэффициентом распределения н-октиловый спирт/вода (легче всасываются полярные соединения), т. е. проявляется влияние типа почвы на характер усвоения. Однако перенос растворенного вещества из корневой системы легче осуществляется для неполярных веществ и химических соединений средней полярности. Усвоение листьями из воздуха веществ, выделившихся из почвы, определяется липофильными свойствами тканей, т.е. лучше усваиваются неполярные соединения. Корреляция общего аккумуляирования, которое представляет собой сумму всех стадий процесса, таким образом, зависит от физико-химических свойств вещества, вклада каждой стадии в процесс усвоения и вида растения.

2.5 Географический и биотический перенос

После того как произошло распределение поступивших в окружающую среду химических веществ между воздухом, водой и почвой, необходимо проследить их дальнейшую миграцию на более или менее далекие расстояния в результате действия различных физических факторов. Такой перенос называют географическим. Наряду с ним имеется также биотический перенос живыми организмами, в которых прошло биологическое накопление вредных веществ.

Биотический перенос химических веществ организмами после их потребления и аккумуляирования происходит в результате активного перемещения животных, а также при передаче по цепи питания. К этому процессу относится и вторичное перемещение водными червями веществ, оказавшихся в донных осадках, и деятельность человека, например, перевозки сельскохозяйственных продуктов (на локальные и региональные расстояния). В большинстве случаев географический перенос преобладает над биотическим и осуществляется главным образом через атмосферу и воду.

Атмосферная миграция — важнейший путь перемещения химических веществ в окружающей среде. Процессы перемешивания и переноса в тропосфере происходят быстро; обмен между тропосферой и стратосферой длится в течение нескольких лет. Атмосферный перенос локального масштаба происходит в течение 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 расстояния местного масштаба возможны, если имеется информация о вертикальной структуре атмосферы и господствующих ветрах. При этом должен также учитываться перенос пыли. Для регионального переноса этого уже недостаточно, так как за тот период времени, который необходим для переноса химических веществ на расстояние порядка нескольких сот километров, погодные условия могут

измениться. Глобальный перенос еще труднее оценить количественно; здесь можно привлечь лишь данные о средних скоростях перемешивания в больших регионах. Время полного перемешивания в пределах полушария составляет от половины до трех месяцев, а перемешивание между полушариями длится примерно один год.

Нормальная *океаническая циркуляция* имеет определенное значение для глобального переноса, однако только на периоды порядка нескольких лет. Водная *миграция реками* не имеет существенного значения для регионального распределения, в то время как поверхностные и подпочвенные воды необходимо учитывать при оценке локального распределения вредных химических веществ в окружающей среде.

Миграция химических соединений *в почве* по сравнению с переносом в воздухе и воде происходит очень медленно. Она осуществляется главным образом в водных средах.

3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

Участки биосферы, на которых в миграционном потоке на коротком расстоянии резко уменьшается интенсивность миграции химических элементов, и как следствие этого процесса, повышается их концентрация, получили название геохимических барьеров. Этот термин был предложен в 1961 г. А.И. Перельманом. Геохимические барьеры биосферы разделяются на два основных типа — природные и техногенные. И те, и другие располагаются на участках изменения факторов миграции. В первом случае смена факторов, а соответственно и геохимической обстановки, обуславливается природными особенностями конкретного участка биосферы. Во втором такая смена геохимических обстановок происходит в результате антропогенной деятельности.

Оба типа геохимических барьеров подразделяются на три класса: физико-химические, биогеохимические и механические. *Механические барьеры* представляют собой участки с резким уменьшением интенсивности механического перемещения веществ и соответственно их отложения. В биосфере механические барьеры связаны в основном с миграцией элементов в минеральной или коллоидной форме. Миграция чаще всего происходит в воздушной и в водной средах, а также на границе сред. При переносе в воздушных потоках паров воды своеобразными механическими барьерами являются горные системы. На них задерживаются облака и выпадают осадки. Механическими барьерами для дисперсных частиц, перемещающихся в нижних, приземных слоях атмосферы, стали лесополосы, на которых отлагается большое количество пыли, выдуваемой из почв при обработке сельскохозяйственных ландшафтов. Как механические барьеры можно рассматривать образующиеся в атмосфере над городами сталкивающиеся разноименно заряженные и осаждающиеся аэрозоли. В этих случаях происходит совмещение механического и сорбционного барьеров, в сумме резко уменьшающих дальность миграции загрязняющих веществ в

атмосфере и ухудшающих эколого-геохимическую обстановку в селитебных ландшафтах населенных пунктов.

Во многих случаях создаются техногенные механические барьеры. Примером механических барьеров могут служить речные и противоселевые плотины.

Биогеохимические барьеры по своей сути представляют накопление химических элементов растительными и животными организмами, например, накопление веществ в высоких (токсичных) концентрациях сельскохозяйственными культурами, используемых для питания. Такое накопление обычно происходит при внесении в почвы чрезмерных доз удобрений и средств химической защиты растений. Биогеохимические барьеры могут и задерживать поступление токсичных веществ из атмосферы. Такими барьерами обычно служат зеленые насаждения (декоративные деревья и кустарники) около промышленных и в селитебных ландшафтах. В качестве своеобразных техногенных биогеохимических барьеров можно рассматривать сельскохозяйственные ландшафты, занятые определенными культурами. Как правило, каждый вид сельскохозяйственных культур преимущественно накапливает определенные химические элементы в повышенных концентрациях. Вещества, сконцентрировавшиеся на техногенном биогеохимическом барьере (в отличие от других барьеров), сразу же вывозятся в форме сельхозпродукции (не реже одного раза в год), что представляет собой не природную, а техногенную социальную миграцию.

На *физико-химических барьерах* изменение концентрации веществ связано с их отложением из растворов при изменении физико-химической обстановки. Существуют предположения, что некоторые древние очаги цивилизации погибли вследствие засоления, связанного с орошением земель сельскохозяйственных ландшафтов (*испарительный барьер*).

Из техногенных барьеров этого класса в приустьевых частях рек распространены сероводородные, образовавшиеся в результате разложения

органических веществ, поступивших от населенных пунктов, и из сульфатов морской воды. На них в илах концентрируются многие металлы (РЬ, Zn, Mo, U и др.).

Среди физико-химических барьеров наибольшее площадное развитие получили *испарительные*. На сельскохозяйственной площади около 100 млн га резко понизилась урожайность, а порядка 20...25 млн га полностью потеряно для сельского хозяйства из-за развития на техногенных испарительных барьерах процессов засоления почв. В пределах барьеров обычно идет накопление не только макрокомпонентов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl), но и микрокомпонентов — металлов (Mo, Zn, Sr, Cu, РЬ, Ba и др.).

Большие площади также занимают образующиеся при осушении болот *кислородные* барьеры. Они контролируют миграцию Fe, Mn, Co. Эти же барьеры, часто совместно с *щелочными*, формируются в зоне отлива глеевых рудничных вод. На них вероятна концентрация Fe, Mn, Co, Ni, Си, Zn, Pb, As, Hg и других металлов.

К побочному результату развития техногенеза относится и образование в атмосферном воздухе над промышленными селитебными ландшафтами *сорбционных* барьеров, формирование которых основано на обилии выбрасываемых в атмосферу коллоидных частиц.

Из геохимических особенностей рассматриваемых барьеров следует выделить: 1) постоянное техногенное поступление химических элементов в различных формах нахождения и элементов, образующих в повышенных концентрациях ассоциации, не характерные, а иногда и «запрещенные» для конкретных природных условий; 2) постоянная миграция химических элементов и их различных соединений от барьеров. Она происходит, в основном, с водными растворами и газовыми смесями; 3) многочисленные реакции взаимодействия веществ, поступивших на барьер. Прогноз течения этих реакций пока невозможен.

Комплексные техногенные барьеры. В настоящее время они встречаются так же часто, как и природные. Нередко процесс формирования

одного барьера влечет за собой формирование другого, причем контуры их могут не совпадать. Рассмотрим этот процесс у плотин. Первоначально в приплотинной части формируется механический барьер. На нем откладывается тонкая взвесь, которая на пути миграции сорбирует из вод значительное количество определенных химических элементов. Так создается сорбционный барьер. Водоросли, развивающиеся в образовавшемся у плотины водохранилище, оседают на дно и, разлагаясь, поглощают свободный кислород из вод. В результате в донных осадках (а часто и в придонном слое воды) появляется глеевый барьер. При наличии в водах сульфат-иона вероятно образование сероводородного барьера.

Через определенный промежуток времени в приплотинной части водохранилищ формируется комплексный барьер, состоящий из механического, сорбционного, биогеохимического и глеевого (или сероводородного).

4. КРУГОВОРОТЫ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ

Солнечная энергия обеспечивает на Земле два круговорота веществ: большой, или геологический (абиотический) и малый, или биологический (биотический).

Большой круговорот наиболее четко проявляется в циркуляции воздушных масс и воды. В основе большого геологического круговорота лежит процесс переноса минеральных соединений из одного места в другое в масштабе планеты.

Около половины падающей на Землю лучистой энергии расходуется на перемещение воздуха, выветривание горных пород, испарение воды, растворение минералов и т. п. Движение воды и ветра, в свою очередь, приводит к эрозии, переносу, перераспределению, осаждению и накоплению механических и химических осадков на суше и в океане. В течение длительного времени образующиеся в море напластования могут возвращаться на сушу - и процессы возобновляются. К этим циклам подключаются вулканическая деятельность и движение океанических плит в земной коре.

Круговорот воды, включающий переход ее из жидкого в газообразное и твердое состояния и обратно, - один из главных компонентов абиотической циркуляции веществ.

На базе большого геологического круговорота возникает круговорот органических веществ, или малый, биологический круговорот.

В основе малого круговорота веществ лежат процессы синтеза и разрушения органических соединений. Эти два процесса обеспечивают жизнь и составляют одну из главных ее особенностей.

В отличие от геологического, биологический круговорот характеризуется ничтожным количеством энергии. На создание органического вещества затрачивается всего около 1 % падающей на Землю лучистой энергии. Однако эта энергия, вовлеченная в биологический

круговорот, совершает огромную работу по созиданию живого вещества. Чтобы жизнь продолжала существовать, химические элементы должны постоянно циркулировать из внешней среды в живые организмы и обратно, переходя из протоплазмы одних организмов в усвояемую для других организмов форму.

Все химические элементы участвуют и в большом, и в малом круговороте веществ. Из почти ста химических элементов, встречающихся в природе, 30 - 40 являются биогенными, т. е. необходимыми организмам. Некоторые из них, такие, как углерод, водород, кислород, азот, фосфор, нужны организмам в больших количествах – это макроэлементы, другие - в малых или даже ничтожных - микроэлементы. В круговороте отдельных элементов различают две части: резервный фонд - большая масса медленно движущихся веществ (в основном, небиологическая часть) и подвижный, или обменный фонд - меньший, но более активный, который быстро обменивается между организмами и окружающей их средой. Иногда резервный фонд называют «недоступным», а обменный - «доступным». Более или менее замкнутые пути движения химических элементов называются биогеохимическими циклами («био» - относится к живым организмам, а «гео» - к твердым породам, воздуху и воде). Циклы с малым объемом резервного фонда более подвержены воздействию человека.

Биогеохимические циклы делятся на два типа: круговороты газообразных веществ с резервным фондом в атмосфере и гидросфере и осадочные циклы с резервным фондом в земной коре. Главными биогеохимическими циклами, обеспечивающими жизнь на планете, кроме круговорота воды, являются циркуляции углерода, кислорода, азота, фосфора, серы и других биогенных элементов.

Круговороты газообразных веществ, в которых участвуют, например, углекислый газ, азот, кислород благодаря наличию крупных атмосферных или океанических (или тех и других) фондов достаточно быстро компенсируют возникающие нарушения. Например, избыток CO_2 ,

обусловленный интенсивным окислением, горением или промышленными выбросами в каком-либо районе, обычно быстро рассеивается с воздушными потоками. Кроме того, излишки CO_2 компенсируются усиленным фотосинтезом и превращением их в гидрокарбонаты в морях. Круговороты газообразных веществ с большими резервными фондами можно считать в глобальном масштабе хорошо сбалансированными; однако способность к саморегуляции даже при таком резервном фонде, как атмосфера и океан, конечно, не беспредельна. Осадочные же циклы, в которых участвуют такие элементы, как фосфор или железо, легче нарушаются в результате местных изменений, потому что в этих случаях основная масса вещества сосредоточена в относительно малоактивном и малоподвижном резервном фонде в земной коре.

Участие человека в изменении природных биогеохимических циклов, при всем их многообразии, сводится к двум категориям: а) изменения в природных круговоротах в результате добавления или удаления присутствующих в них химических веществ из-за вызванных человеком воздействий; б) поступление в окружающую среду необычных для природы химических соединений в результате промышленного синтеза и производства новых веществ.

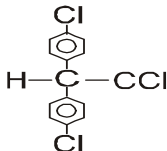
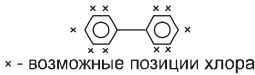
Вторая категория химических изменений, по-видимому, наиболее понятна. Примеры некоторых веществ, обнаруженных в окружающей среде и являющихся результатом исключительно человеческой деятельности, приведены в таблице 10 и включают: пестициды, например 2,2-ди(р-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан (ДДТ), который разрушается в почве под влиянием бактерий с образованием ряда других необычных соединений; полихлорированные дифенилы (ПХД), которые широко применяются в промышленности и плохо разрушаются в окружающей среде; трибутилированное олово (ТБО), которое применяется в корабельных красках для предотвращения поселения организмов на корпусе корабля; многие наркотики, некоторые радионуклиды и ряд хлорфторуглеродных

соединений (ХФУ), которые были разработаны для использования в качестве распыляемых аэрозолей, охлаждающих веществ и при производстве твердого мыла.

Перечень никоим образом не полный. Было подсчитано, что химической промышленностью синтезировано несколько миллионов различных химикатов (в основном органических), которых никогда раньше не было на Земле.

Таблица 10

Вещества, попавшие в окружающую среду исключительно в результате человеческой деятельности

ДДТ (2,2 – ди (p-хлорфенил)-1,1,1 – трихлорэтан)		Пестицид	Неселективный ряд, концентрируется в пищевой цепи
ПХД (полихлорированные дифенилы)	 x - возможные позиции хлора	Диэлектрики в трансформаторах; гидравлические жидкости и др.	Устойчивы к размножению
ТБО (трибутилированное олово)	$(\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3\text{Sn})$	Компонент в корабельных красках для предотвращения поселения организмов на корпусе корабля	Подавляет половое размножение моллюсков
ХФУ хлорфтор-углеводороды	F-11, CCl_3F	Распыляемые аэрозоли, пенообразователи	Разрушение озона стратосферы

Влияние этих химикатов на окружающую среду сложно предсказать, поскольку обычно не существует подобных им природных соединений, чье поведение уже изучено. Новое вещество может оказаться безвредным, но недостаток знаний может привести к непредвиденным, а порою и пагубным последствиям. Например, когда впервые ввели ХФУ, из-за их химической инертности считалось, что они будут абсолютно безвредны для окружающей

среды. Это оказалось верным для всех природных резервуаров, за исключением верхних слоев атмосферы (стратосферы), где они подвергаются распаду под влиянием солнечного излучения. Продукты распада ХФУ приводят к разрушению озона (O_3), который образует природный барьер, защищая жизнь животных и растений от пагубного ультрафиолетового (УФ) излучения, приходящего от Солнца.

Возвращаясь к первой категории химических изменений, отметим, что они касаются вызванных человеком изменений в существующих круговоротах. Такой тип изменений можно проиллюстрировать на примере углерода (C) и серы (S). Круговорот этих элементов имел место в течение всей истории Земли (4,5 млрд лет). Возникновение жизни на планете оказало огромное влияние на оба круговорота. Кроме воздействия биологического фактора, на круговороты углерода и серы влияли изменения физических свойств, таких как температура, которая существенно варьировала в ходе истории Земли — например, между ледниковыми и межледниковыми периодами. Изменения в циклах углерода и серы могут, в свою очередь, влиять на климат, воздействуя на такие переменные, как облачность и температура. За последние несколько сотен лет человеческая деятельность нарушила оба эти, а также другие круговороты. Антропогенное влияние на природные циклы, по существу, копирует и в некоторых случаях усиливает или ускоряет то, что в любом случае делает природа.

Человек так ускоряет движение многих веществ, что круговороты становятся несовершенными, а подчас теряют цикличность. В результате этого в одних местах возникает недостаток, а в других — избыток того или иного вещества. Например, при добавлении и переработке фосфатных пород отходы производства создают вблизи шахт и заводов сильнейшее локальное загрязнение; при чрезмерном применении фосфорных удобрений неизбежно увеличивается вынос фосфатов с последующим его попаданием в водоем и ухудшением качества воды. Отсюда возвращение веществ в круговорот представляется важной, хотя и трудной задачей.

4.1 Углерод

Самым важным компонентом природного цикла углерода является газообразный диоксид углерода CO_2 . Сейчас запасы углерода в атмосфере в виде CO_2 относительно невелики в сравнении с его запасами в океанах и земной коре (в виде ископаемого топлива). Циркуляция углерода в биосфере основана на поступлении CO_2 в атмосферу и его потреблении.

Поступление углекислого газа в атмосферу в современных условиях происходит в результате: 1) дыхания всех организмов; 2) минерализации органических веществ; 3) выделения по трещинам земной коры из осадочных пород (имеющих биогенное происхождение); 4) выделения из мантии Земли при вулканических извержениях (незначительная часть - до 0,01 %); и 5) сжигания топлива.

Схема обмена углерода между его соединениями в океане приведена на рис. 20. Океан, как насос, поглощает своими холодными водами CO_2 в полярных широтах и отдает ее в нагретых экваториальных и тропических зонах. Именно поэтому давление CO_2 в области тропиков всегда несколько выше, чем в высоких широтах.

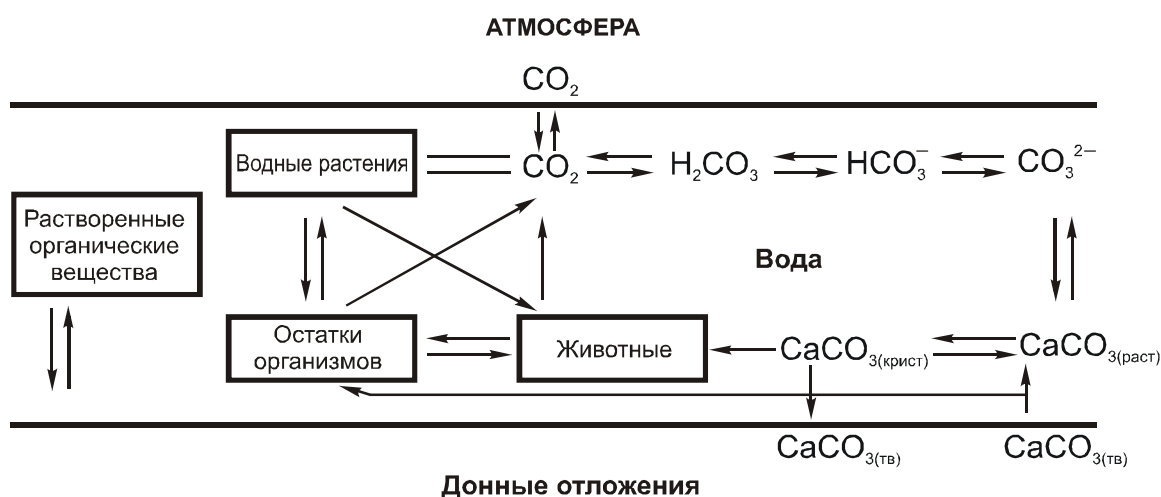


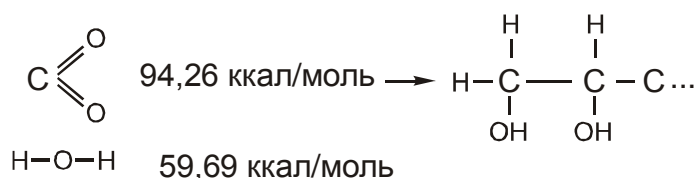
Рис.20. Схема обмена углерода между его соединениями в океане

Следует лишь добавить, что на больших глубинах, где фотосинтез из-за

недостатка света прекращается, идет образование CO_2 за счет разложения органического вещества в результате распада. В верхнем 500-метровом слое окисляется в среднем до 87% первичной продукции. В донные осадки попадает 0,1% органического вещества, из этого количества только 0,0001 часть идет на формирование нефти. При этом в океане ежегодно оседает все вносимое реками количество гидрокарбонатов (1,7 млрд т), кальция (0,5 млрд т) и частично магния (0,36 млрд т).

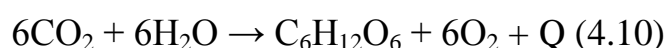
Потребление углекислого газа происходит главным образом: 1) в процессе фотосинтеза; 2) в реакциях его с карбонатами в океане; 3) при выветривании горных пород.

Основные химические реакции процесса фотосинтеза. Фотосинтез включает сложный комплекс различных по природе реакций. В этом процессе происходит перестройка связей в молекулах CO_2 и H_2O , так что вместо прежних связей углерод – кислород и водород – кислород возникает новый тип химических связей: углерод – водород и углерод – углерод:

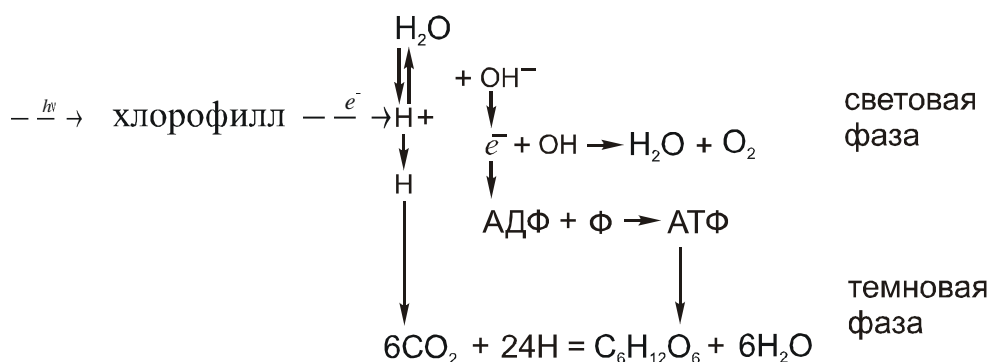


В результате этих превращений возникает молекула углевода, которая представляет собой концентрат энергии в клетке. Таким образом, с химической точки зрения фотосинтез является перестройкой химических связей.

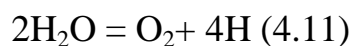
Можно сказать, что фотосинтез – это процесс синтеза органических соединений, идущий за счет световой энергии. Суммарное уравнение фотосинтеза показывает, что кроме углеводов образуется также и кислород, хотя оно и не дает представления о механизме этого процесса:



Фотосинтез – это сложный, многоступенчатый процесс, в котором, с биохимической точки зрения, центральная роль принадлежит хлорофиллу – органическому веществу зеленого цвета, которое поглощает квант солнечной энергии. Механизм процессов фотосинтеза может быть представлен следующей схемой:



Как видно из схемы, в световой фазе фотосинтеза избыточная энергия «возбужденных» электронов порождает два процесса: *фотолиз* – с образованием молекулярного кислорода и атомарного водорода:



и синтез аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) из аденозиндифосфорной кислоты (АДФ) и фосфорной кислоты (Ф). В темновой фазе идет синтез углеводов, для осуществления которого расходуется энергия АТФ и атомов водорода, возникающих в световую фазу в результате преобразования световой энергии Солнца. Общая продуктивность фотосинтеза огромна: ежегодно растительность Земли связывает 170 млрд т углерода. Помимо того, растения вовлекают в синтез миллиарды тонн фосфора, серы и других элементов, в результате чего ежегодно синтезируется около 400 млрд т органических веществ. Тем не менее при всей своей грандиозности природный фотосинтез – медленный и малоэффективный процесс, поскольку зеленый лист использует для

фотосинтеза всего 1 % падающей на него солнечной энергии.

Низкое содержание CO_2 и высокие концентрации O_2 в атмосфере сейчас служат лимитирующими факторами для фотосинтеза, а зеленые растения являются регуляторами этих газов. Таким образом, зеленые растения Земли и карбонатная система океана поддерживают относительно постоянное содержание CO_2 в атмосфере.

Эмиссия CO_2 из почвы в атмосферу колеблется очень сильно в зависимости от особенностей почв и климатических условий, в том числе от содержания органического вещества в почве, влажности, температуры. Наибольшая эмиссия CO_2 при прочих равных условиях характерна для тропических почв.

Полагают, что до наступления индустриальной эры потоки углерода между атмосферой, материками и океанами были сбалансированы. Влияние человека на круговорот углерода проявилось в том, что с развитием индустрии и сельского хозяйства поступление CO_2 в атмосферу стало расти за счет антропогенных источников. Главная причина увеличения содержания CO_2 в атмосфере - это сжигание горючих ископаемых, однако, свой вклад вносят и транспорт, и уничтожение лесов. Сельское хозяйство также приводит к потере углерода в почве, так как фиксация CO_2 из атмосферы агрокультурами в течение лишь части года не компенсирует полностью высвобождающийся из почвы углерод, который теряется при окислении гумуса (результат частой вспашки).

При уничтожении лесов содержание углекислого газа в атмосфере увеличивается при непосредственном сжигании древесины, за счет снижения фотосинтеза и при окислении гумуса почвы (если на месте лесов распахивают поля или строят города). Леса - важные накопители углерода: в биомассе лесов приблизительно в 1,5, а в лесном гумусе - в 4 раза больше углерода, чем в атмосфере.

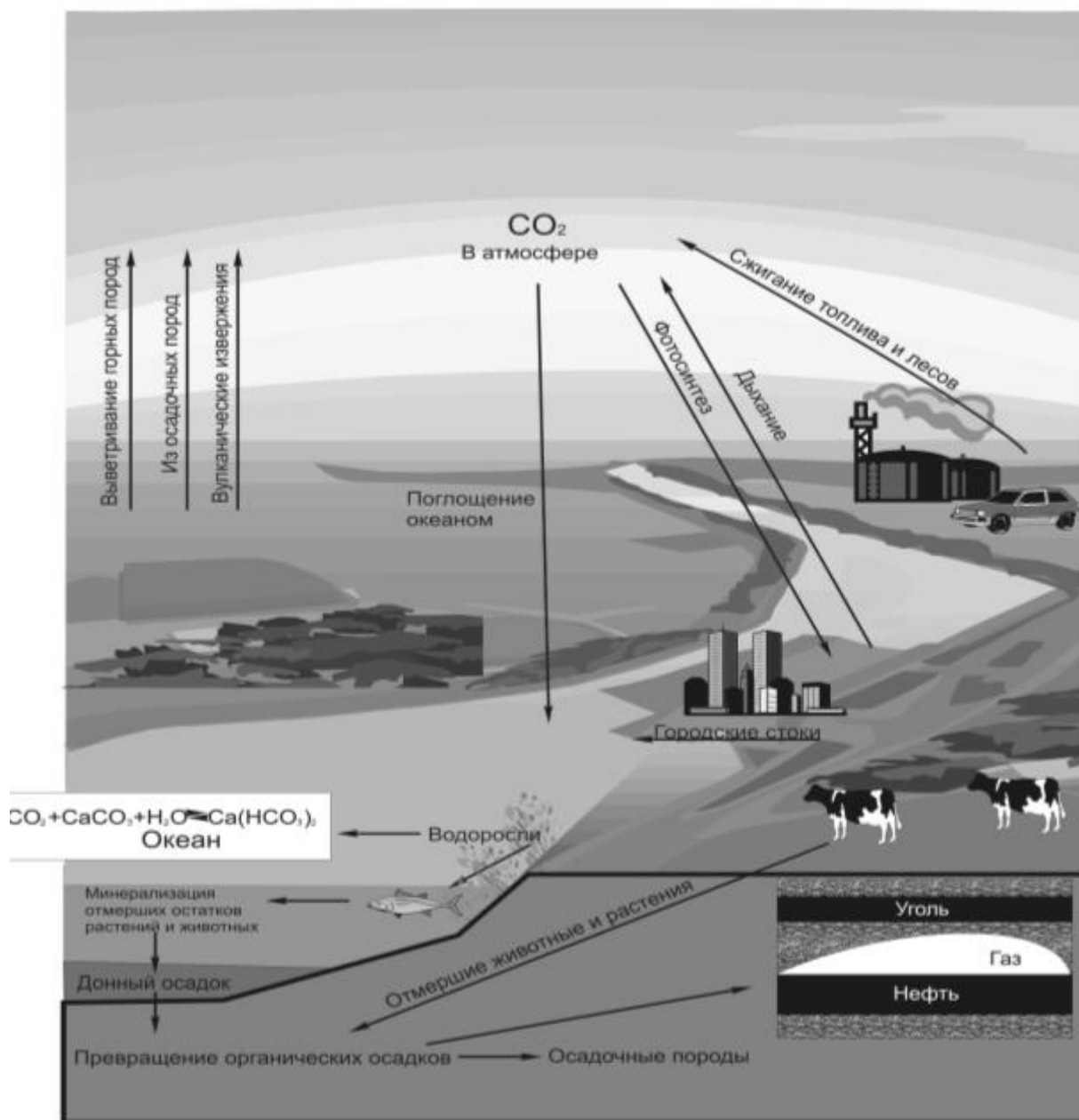


Рис. 21. Биотический круговорот углерода

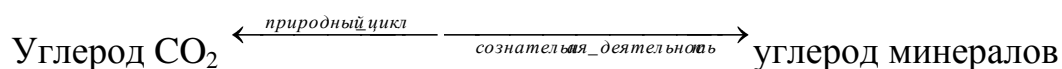
Основная масса углерода в земной коре находится в связанном состоянии. Важнейшие минералы углерода - карбонаты, количество углерода в них оценивается в $9,6 \cdot 10^{15}$ т. Разведанные запасы горючих ископаемых (угли, нефть, битумы, торф, сланцы, газы) содержат около $1 \cdot 10^{13}$ т углерода.

Современное изменение ландшафта человеком заметно повлияло на поток углерода из резервного фонда в обменный. Можно представить, какое огромное количество CO_2 выделится, если будет сожжена хотя бы половина фонда горючих ископаемых. Одновременное уменьшение поглотительной

способности растительного покрова Земли может привести к сбою механизмов саморегуляции и природного контроля. Если содержание углекислого газа в атмосфере вдвое превысит доиндустриальный уровень (приблизится к 0,06 %), то следует ожидать потепления климата на 1,5-4,5°C. Наряду с подъемом уровня моря (в 20-м веке он уже поднялся примерно на 12 см) и перераспределением осадков, эти изменения могут привести к затоплению прибрежных районов. Известно, что уровень содержания CO₂, обычный для атмосферы, т. е. около 0,03% (по объему), не обеспечивает максимальную продуктивность зеленых растений. Положительное влияние на развитие корней и на прирост наземной биомассы оказывает увеличение содержания CO₂ до 2% (такое содержание встречается в газовой фазе почвы), однако при содержании CO₂ около 8% уже наблюдается ингибирующий эффект.

Таким образом, некоторое дополнительное поступление CO₂ в атмосферу может играть положительную роль, но все же большую экологическую опасность при этом представляет «парниковый эффект».

Таким образом, влияние человека на циклы превращений углерода по своему направлению прямо противоположно суммарному результату естественного цикла:



Кроме CO₂, в атмосфере присутствуют в небольших количествах еще два углеродных соединения: оксид углерода CO и метан CH₄. Как и CO₂, они находятся в быстром круговороте: время пребывания в атмосфере CO₂ - 4 года, для CH₄ - 3,6 года, а для CO - около 0,1 года. В естественных условиях CO и CH₄ образуются главным образом при неполном анаэробном разложении органических веществ и в атмосфере окисляются до CO₂.

Оксид углерода – химически довольно инертный газ: в тропосфере он очень медленно окисляется кислородом и озоном воздуха. CO активно

взаимодействует с гемоглобином крови и уже при очень низкой концентрации снижает ее способность переносить кислород. Содержание СО в воздухе около 0,001% (по объему) вызывает головную боль, снижение умственной деятельности и расстройство ряда физиологических функций организма.

Оксид углерода СО может продуцироваться в почвах как биологическим (выделение организмами), так и небиологическим путем. Экспериментально установлено выделение СО за счет обычных в почвах фенольных соединений, содержащих группы OCH_3 или OH в орто- или пара-положении по отношению к первой гидроксильной группе. Общий баланс продуцирования небиологического СО и его окисления микроорганизмами зависит от конкретных экологических условий и, в первую очередь, от влажности и значения pH. Так, из аридных почв небиологический СО выделяется непосредственно в атмосферу, вызывая локальное увеличение концентрации СО.

Количество СО, попадающего в атмосферу при сгорании топлива, особенно с выхлопными газами, равно его естественному поступлению.

Углеводороды до сих пор поступают в атмосферу за счет преимущественно биологических процессов; считается, например, что до 80% поступающего в атмосферу CH_4 формируется биологическим путем.

Почти не представляя опасности как самостоятельные загрязняющие вещества воздушной среды (за исключением высоких концентраций – до 10 частей на миллион и более), углеводороды обуславливают мощность и плотность фотохимического смога. При этом в результате фотохимических реакций углеводороды образуют весьма токсичные продукты: альдегиды, кетоны, пероксиацетилнитрат. Метан и другие низшие алканы, такие, как этан, пропан, накапливаясь в атмосфере, влекут за собой постепенное повышение среднегодовой температуры, что является следствием «парникового эффекта».

CH_4 образуется преимущественно в болотных и затапливаемых

рисовых почвах, частично в любых почвах после орошения и даже в автоморфных почвах нормального увлажнения. Эмиссия метана зависит от температуры, времени года и времени дня, уровня содержания в почвах органического вещества, внесения органических удобрений, окислительно-восстановительного потенциала. Метанобактерии образуют метан только в восстановительной среде, причем в качестве исходных веществ они используют сравнительно небольшое число простых соединений; это могут быть метанол, формальдегид, ацетат и некоторые другие. Метан устойчив в восстановительной среде, но при доступе кислорода и повышении окислительных потенциалов он уже в почве может окисляться метанотрофами с образованием CO_2 и H_2O .

Элементы V и VI групп играют важную роль в химических и биохимических биосферных процессах. Азот и сера являются необходимыми элементами для формирования белков, фосфор играет важную роль в энергетических процессах. Сера, фосфор, азот — типичные органогены.

В живых организмах содержится 0,3% азота, 0,07% фосфора, 0,05% серы, в золе растений — 7% фосфора и 5% серы. Фосфор и сера образуют труднорастворимые соединения, в том числе гипс, фосфориты. Пройдя через стадию аккумуляции в организмах, они накапливаются не только в толще почв, но и в осадочных породах.

Сера, фосфор, азот — типичные неметаллы с большим числом валентных электронов; геохимическая общность рассматриваемой группы элементов проявляется в том, что их миграция и аккумуляция, подвижность и реакционная способность зависят от присутствия органических веществ, окислительно-восстановительных и кислотно-основных условий.

Сера и азот относятся к элементам, проявляющим переменную степень окисления, причем при образовании химической связи они могут выступать как доноры или как акцепторы электронов. Эти особенности обуславливают высокую химическую активность, многообразие форм соединений, участие в различных биосферных процессах.

4.2 Азот

Азот – важнейший элемент питания, необходимый для нормального развития растений. Он входит в состав белков (до 16-18% их массы), нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов, хлорофилла, гемоглобина, фосфатидов, алкалоидов. Соединения азота играют большую роль в процессах фотосинтеза, обмена веществ, образования новых клеток. В формировании почвенного покрова и плодородия экосистем, в повышении продуктивности земледелия и улучшении белкового питания человека азот столь же незаменим, как углерод. Азот накапливается преимущественно в живых организмах и почвах, но не в осадочных или изверженных породах. Это обусловлено неустойчивостью соединений азота вне живых организмов, их быстрым разложением, минерализацией и активной миграцией в биосфере. В почвах азот связан с живым органическим веществом или гумусом.

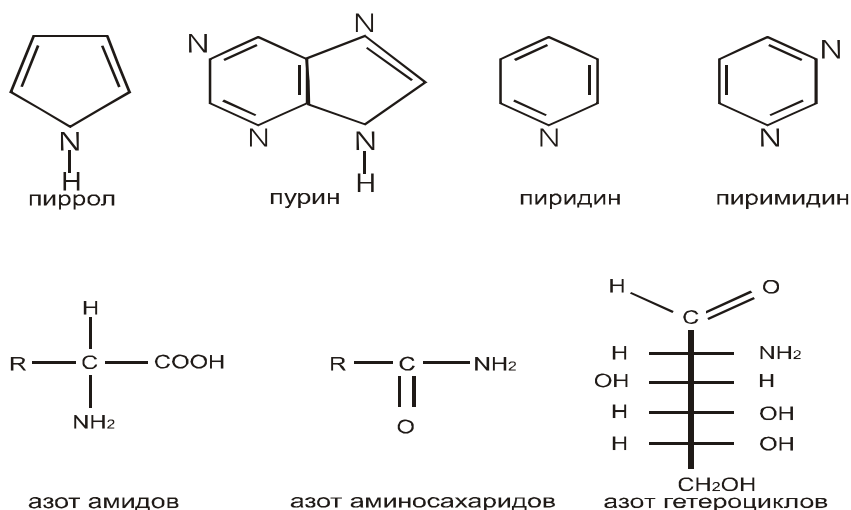
В биосфере азот присутствует в газообразной форме (N_2 , NH_3 , NO , NO_2), в виде соединений азотной и азотистой кислот (нитраты и нитриты), солей аммония, а также входит в состав разнообразных органических соединений.

Главным источником азота в почве является гумус. Планетарные запасы азота в почвенном гумусе составляют $6 \cdot 10^{10}$ т, однако он находится в недоступной растениям форме и непосредственно для их питания не используется. Азот гумуса переходит в растворимые и доступные формы лишь постепенно, в результате ряда сложных и длительных микробиологических превращений.

Устойчивые соединения азота, присутствующие в почвах, представлены формами со степенями окисления -3 и +5. Вне живых организмов азот в биосфере представлен молекулами N_2 , неорганическими соединениями (преимущественно NH_4 , NO_3^- , NO_2^-) и органическими формами. В биоценозах на долю минеральных соединений азота приходится

не более 1 — 10%.

Органические соединения почвы представлены следующими группами:



Перечисленные соединения азота входят как в состав неспецифических органических соединений почвы, так и в состав гумусовых кислот.

Трансформация соединений азота в почвах включает следующие процессы. 1) фиксация атмосферного азота свободноживущими и клубеньковыми бактериями; 2) превращение азотсодержащих соединений органических остатков в гумусовые кислоты; 3) аммонификация органических азотсодержащих соединений; 4) нитрификация; 5) денитрификация и потеря азота в атмосферу; 6) фиксация иона NH_4^+ глинистыми минералами; 7) вымывание различных соединений азота с внутрипочвенным и поверхностным стоком.

Азот поступает в почву с атмосферными осадками в виде NH_3 . Другим естественным источником азота является его фиксация свободноживущими микроорганизмами и клубеньковыми бактериями, а также появление соединений азота при разложении растительных и животных остатков. Существенным источником азота являются техногенные поступления в виде удобрений и отходов.

Рассмотрим важнейшие процессы, составляющие баланс азота в биоценозе. Биотический круговорот азота включает ряд очень сложных

процессов, основную роль в которых играют микроорганизмы.

Например, распад наиболее сложных высокомолекулярных азотосодержащих органических веществ - белков идет в несколько стадий. На первой стадии происходит расщепление белков до аминокислот микроорганизмами, вырабатывающими ферменты протеазы:

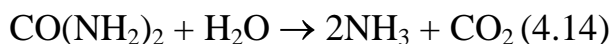


На второй стадии аминокислоты ($\text{RCHNH}_2\text{COOH}$) разлагаются бактериями, актиномицетами, грибами как в аэробных, так и в анаэробных условиях:



Поскольку продуктом разложения аминокислот независимо от путей расщепления является аммиак NH_3 , то эта стадия называется **аммонификацией**. *Аммонификация* — процесс разложения органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов и ведущий к образованию NH_3 или NH_4^+ .

В результате белкового обмена в животных организмах выделяется мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, которая тоже служит источником NH_3 :



При аммонификации могут образовываться также сероводород H_2S , индол $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$, скатол $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$, этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. Все эти вещества обладают неприятным резким запахом, поэтому распад белков часто называют гниением.

Ион NH_4^+ усваивается растениями, вовлекается в процессы

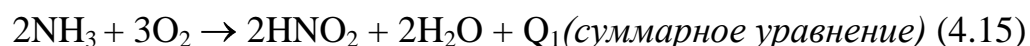
гумификации, частично фиксируется, а также подвергается нитрификации, он может быть выщелочен или поглощен в почвенном комплексе или необменно фиксирован трехслойными глинистыми минералами с расширяющейся решеткой. Содержание фиксированного аммония в почвах меняется от 1 — 2 до 10 — 12 мэкв/100 г почвы. Аммонификация — первая стадия минерализации азотосодержащих органических соединений.

Следующей стадией является *нитрификация*: окисление аммиака (аммония) до нитритов и нитратов. Этот процесс протекает в два этапа:

1) окисление NH_3 в HNO_2 через гидроксилламин NH_2OH и гипонитриты (соли азотноватистой кислоты $\text{HO} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$):



(при участии бактерий *Nitrosomonas*) :



2) окисление N^{3+} до N^{5+} (при участии бактерий (*Nitrobacter*):

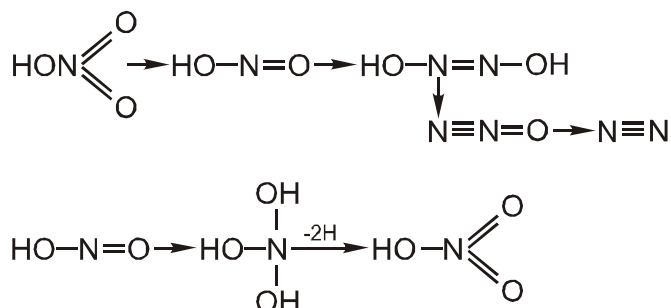


Реакции нитрификации идут с выделением энергии, которую бактерии используют для своей жизнедеятельности, т. е. они являются хемоавтотрофами. Образовавшиеся при нитрификации нитриты и нитраты могут быть потенциальным источником кислорода в анаэробных условиях. Нитрификация протекает в почвах в окислительных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

Нитрат-ион частично вымывается, поглощается растениями, подвергается денитрификации, замыкая биогеохимический цикл азота. *Денитрификация* осуществляется биологическим путем с помощью бактерий

— денитрификаторов *Pseudomonas*, *Micrococcus*. Денитрификация протекает с потреблением энергии за счет жизнедеятельности бактерий.

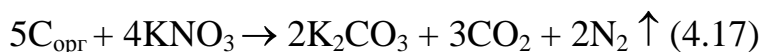
В процессе денитрификации осуществляются следующие реакции:



или



Безазотистые органические вещества окисляются за счет нитритов и нитратов. При этом нитриты и нитраты восстанавливаются до газообразного азота, вновь поступающего в атмосферу. Суммарно:



Воздух по объему почти на 80 % состоит из молекулярного азота N_2 и представляет собой крупнейший резервуар этого элемента.

Поступление азота в атмосферу происходит: 1) в процессе денитрификации, т. е. биохимического восстановления оксидов азота до молекулярного газа N_2 ; 2) с вулканическими газами и 3) с дымом, выхлопными газами. Поглощение азота из воздуха происходит: 1) в процессе азотфиксации благодаря деятельности азотфиксирующих бактерий и многих водорослей (прежде всего синезеленых), 2) в результате естественных физических процессов фиксации азота в атмосфере (электрические разряды при грозе и др.) и 3) в процессе промышленного синтеза NH_3 .

Минеральные соединения азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) потребляются растениями при фотосинтезе. Животные, поедая растения, используют азот

для построения белков протоплазмы, превращая его в органические формы (рис. 22).

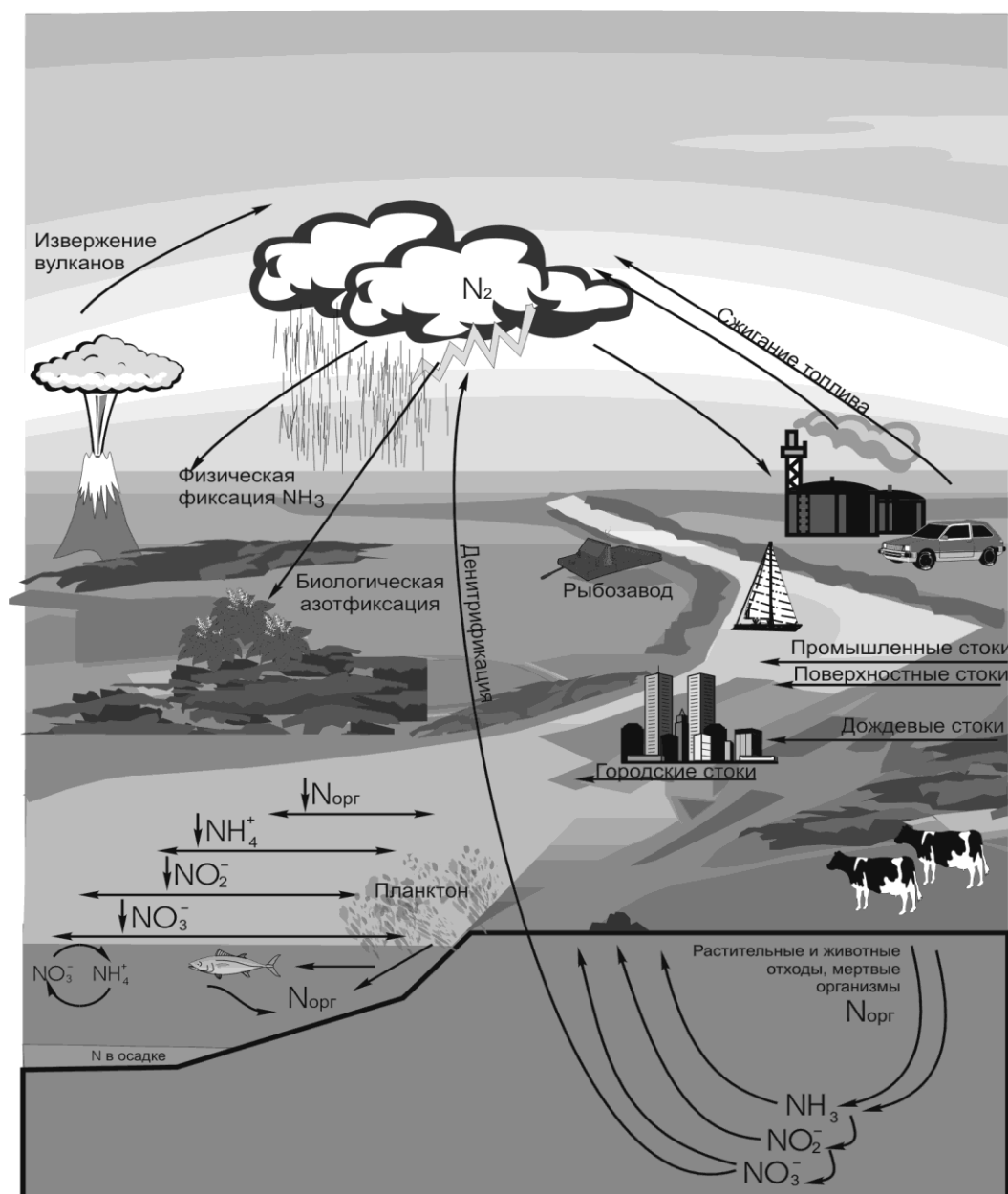


Рис. 22. Биотический круговорот азота

Азотфиксация (связывание молекулярного азота) - процесс, обратный денитрификации. Оба процесса требуют энергии, которую микроорганизмы получают либо в виде солнечного света, либо в виде органического вещества.

Долгое время считалось, что фиксировать N_2 атмосферы могут немногие, но широко распространенные в природе микроорганизмы, а

именно: бактерии *Azotobacfer* и *Clostridium*, клубеньковые бактерии бобовых растений - *Rhizobium*, сине-зеленые водоросли *Anabaena*, *Nostoc* и др. Затем было обнаружено, что многие водные и почвенные бактерии также обладают этой способностью. Кроме того, оказалось, что примитивные грибы (актиномицеты) в клубеньках ольхи и других деревьев (около 160 видов) фиксируют N_2 не менее эффективно. В отличие от бобовых, эти фиксаторы приспособлены к бедным песчаным или болотистым почвам, где доступного для растений азота мало. Поэтому ольха, например, может увеличивать продукцию деловой древесины, если ее сажать вместе с ценными породами деревьев. Биологическая фиксация азота идет в автотрофном и гетеротрофном ярусах экосистем, в аэробных и анаэробных зонах.

Но большинство наземных растений и высших водорослей, несмотря на огромное количество азота в атмосфере, способны усваивать его лишь в виде ионов, т. е. в виде NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- .

Итак, только примитивные микроорганизмы могут превращать биологически бесполезный газообразный азот в формы, усвояемые растениями. Они образуют взаимовыгодные ассоциации с высшими растениями, усиливающие фиксацию азота. Растения предоставляют бактериям «квартиры» (корневые клубеньки), защищают от избытка кислорода и поставляют необходимую энергию (органические вещества). За это растения получают азот в доступной для них форме. Для расщепления N_2 бактериям необходимо много энергии на разрыв тройной связи ($N \equiv N$). Бактерии в клубеньках бобовых расходуют на фиксацию 1 г атмосферного азота около 10 г глюкозы (примерно 167,5 кДж), синтезируемой растением на свету. При промышленной фиксации N_2 (получение NH_3) также расходуется много энергии горючих ископаемых, поэтому азотные удобрения стоят дороже любых других.

Таким образом, центральное место в биотической циркуляции азота занимает NH_3 (рис. 23).

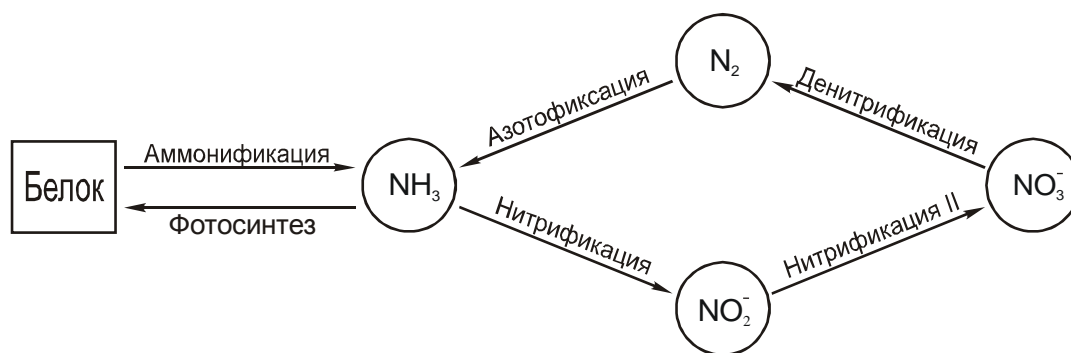


Рис.23 . Схема превращений азота в биотическом круговороте

В водоемы соединения азота поступают: с поверхностным и дренажным стоком с городских и сельских территорий; с подземными водами; с городскими и промышленными стоками; со сточными водами сельскохозяйственных производств.

В океан азот попадает в виде различных соединений с материковым стоком и атмосферными осадками. Ориентировочное содержание «связанного» азота (органический, нитратный и аммиачный) составляет для различного стока 0,6 мг/л, а в атмосферных осадках – 0,3 мг/л. Азот атмосферных осадков и азот материкового стока в сумме своей компенсируют процесс денитрификации (процесс перевода соединений азота в свободный азот) в океане, а количество азота, попадающего в донные осадки, мало. Процессом азотификации, поскольку он имеет ограниченное развитие, можно пренебречь. В таком случае денитрификация приводит к ежегодной потере около 0,3 г азота на 1 м² поверхности Мирового океана (рис. 24).

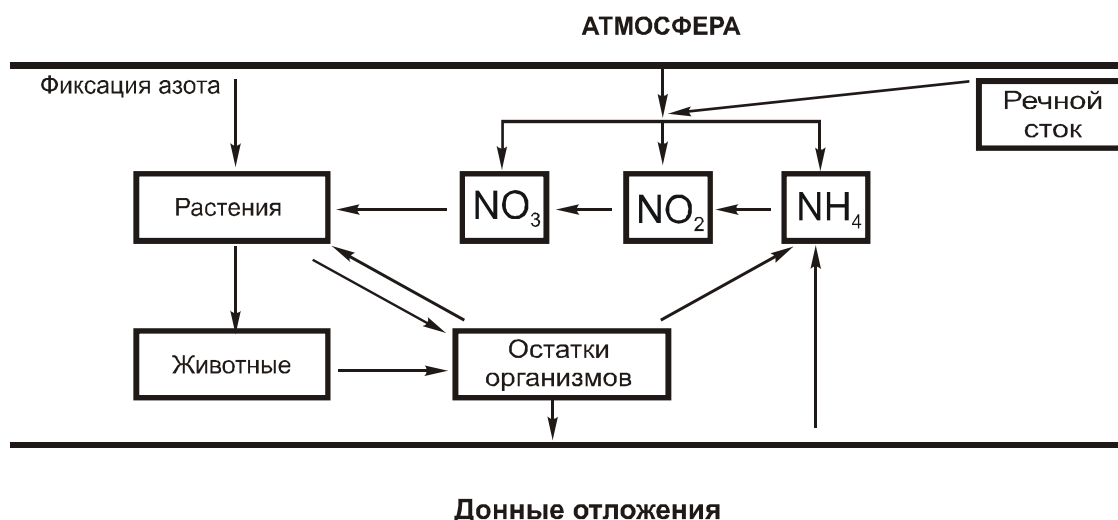


Рис. 24. Схема обмена азота между его соединениями в океане

Влияние человека на круговорот азота достаточно велико. Он выращивает на обширных площадях бобовые растения, а также промышленным способом связывает азот. Подсчитано, что сельское хозяйство и промышленность дают почти на 60 % больше фиксированного азота, чем естественные наземные экосистемы. В этом случае люди пытаются копировать природную стратегию взаимовыгодного сотрудничества, способствующую выживанию. Если бы специалистам по генной инженерии удалось индуцировать образование клубеньков у пшеницы, кукурузы, риса и других пищевых культур, это помогло бы сэкономить немало средств и энергии, избавило бы от необходимости внесения азотных удобрений. Хороших результатов можно достигнуть и сейчас, если лучше использовать бобовые в сельском хозяйстве. Бобовые растения - природные фиксаторы азота - работают активнее в среде с малым количеством азота, поэтому внесение азотных удобрений под бобовые не имеет смысла, так как выключает биофиксацию атмосферного N_2 . Из азота, поступившего с удобрениями, очень небольшая часть вовлекается в круговорот повторно. Большая доля его теряется: выносится с водой, с урожаем и в процессе денитрификации. Кроме того, избыток нитратов в пище и воде может быть опасен для людей. Напрасной траты азота и энергии можно избежать, если рационально чередовать зерновые и бобовые культуры в севообороте.

Ежегодно в глобальном круговороте биотическим сообществом усваивается около 10^9 т азота. При этом 80 % его поступает с суши и воды и лишь около 20% добавляется «нового» азота из атмосферы.

В масштабе биосферы, благодаря механизмам обратной связи и большому резервному фонду, круговорот азота относительно совершенен. Хотя часть азота из густонаселенных областей уходит в глубоководные океанические отложения и выключается из круговорота, возможно, на миллионы лет - эта потеря в какой-то мере компенсируется поступлением его в воздух с вулканическими газами. Следовательно, извержения вулканов нельзя считать только вредными. Если бы вдруг удалось заблокировать все вулканы на Земле, то можно предположить, что от голода страдало бы не меньше людей, чем сейчас страдает от их извержений.

Антропогенная денитрификация (удаление избыточных нитритов и нитратов) и стремление к сокращению производства нитратных удобрений соответствуют природным процессам и способствуют сохранению цикличности движения азота.

В последнее время содержание N_2 в атмосфере не менялось. Похоже, поступление его в атмосферу (денитрификация) и отток из атмосферы (азотфиксация) в целом уравновешены, хотя, возможно, фиксация слегка преобладает вследствие деятельности человека.

4.3 Фосфор

Для большинства химических элементов и соединений, которые обычно связаны с лито- и гидросферой, как фосфор, а не с атмосферой, характерны осадочные циклы. Циркуляция таких элементов осуществляется путем эрозии, осадкообразования, горообразования, вулканической деятельности и переноса веществ организмами. Твердые вещества, переносимые по воздуху как пыль, выпадают на землю в виде сухих осадков или с дождем.

Живым сообществам биосферы доступны в основном те химические элементы, которые входят в состав пород, расположенных на поверхности Земли. Одним из важных для биосферы элементов, недостаток которого на поверхности ограничивает рост растений, является фосфор. Циркуляция его легко нарушается, так как основная масса вещества сосредоточена в малоактивном и малоподвижном резервном фонде, захороненном в земной коре. Если «захоронение» совершается быстрее, чем обратный подъем на поверхность, то значительная часть обменного материала на длительное время выбывает из круговорота. Такая ситуация складывается часто, когда добывают фосфатные породы: свалки отходов производства возникают вблизи шахт и заводов, а часть фосфора выключается из оборота.

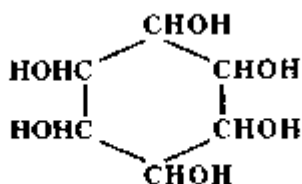
Особенности биогеохимического цикла фосфора заключаются в том, что в отличие от азота и углекислого газа, резервным фондом его является не атмосфера, а горные породы и отложения, образовавшиеся в прошлые геологические эпохи, т.е. в биокруговороте его практически полностью отсутствуют газообразные соединения, тогда как обязательными элементами биокруговорота углерода, азота, серы являются газообразные соединения. Круговорот фосфора представляется простым, незамкнутым циклом.

Фосфор - один из наиболее важных биогенных элементов. Он входит в состав нуклеиновых кислот, клеточных мембран, ферментов, костной ткани, дентина. Фосфор активно участвует в процессах обмена веществ и синтеза белка, определяет энергетику клетки, активно влияет на рост растений, концентрируясь в семенах и точках роста.

Для соединений фосфора наиболее характерны следующие степени окисления: -3 (фосфин PH_3), $+3$ (PCl_3), $+5$ (H_3PO_4). Среднее содержание фосфора в земной коре достигает 0,09%. В биотический круговорот фосфор поступает в процессе разрушения протоплазмы организмов и постепенно переходит в фосфаты, причем до 95% всех природных фосфатов составляют фосфаты кальция. В земной коре значительная часть соединений фосфора представлена разновидностями апатита, преимущественно фторапатитом

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. В апатитах также присутствуют примеси кадмия, мышьяка, хлора.

В составе органической части почвы соединения фосфора представлены фосфолипидами — около 1% органического Р, инозитолфосфатами и нуклеиновыми кислотами — 2-3% органического Р, фосфопротеинами, сахарофосфатами, фосфорилированными карбоновыми кислотами. До 60% органического фосфора представлено инозитолфосфатами; инозит, или шестиатомный насыщенный спирт циклогексангексол имеет следующую структурную формулу:

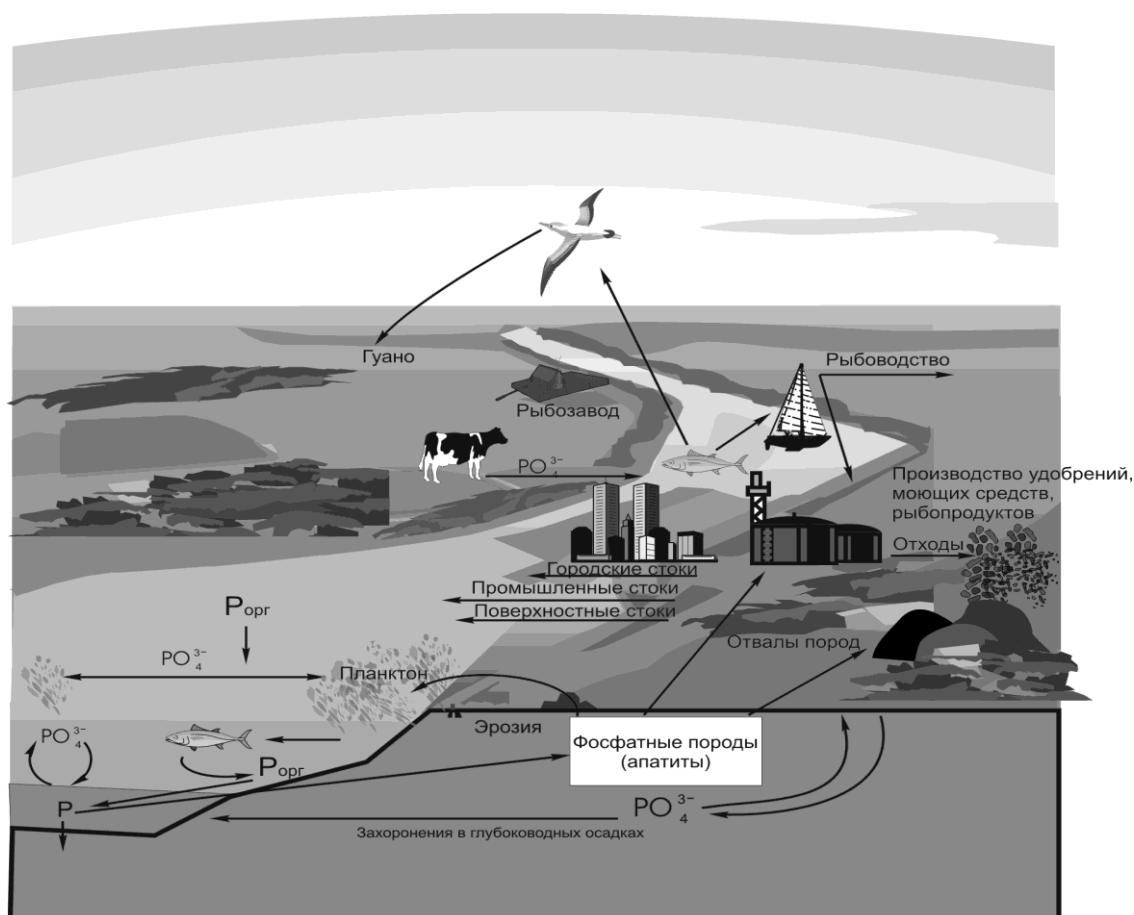


Реагируя с фосфатами, он дает различной степени замещения соединения вплоть до гексазамещенных. Значительную роль в составе органического вещества почв играет фосфор гумусовых веществ — гуминовых кислот, фульвокислот. В составе гуминовых кислот содержится от 2-3 до 50-80% всего органического фосфора почвы. Ортофосфаты могут быть связаны с органическими веществами через катионные мостики — Fe, Al, Ca. На долю органических соединений фосфора в почвах приходится от 10 — 20 до 70 — 80% всех запасов фосфора, поэтому органические соединения являются значительным резервом обеспечения растений фосфором.

Поступление фосфора в круговорот происходит в основном: 1) в процессе эрозии фосфатных пород (в том числе, гуано) и 2) вследствие минерализации продуктов жизнедеятельности и органических остатков растений и животных.

Образующиеся фосфаты (PO_4^{3-}) поступают в наземные и водные

Потребляется фосфор растениями и животными для построения белков протоплазмы и в промышленном производстве удобрений и моющих средств (рис.25).



Механизмы возвращения фосфора в круговорот в природе достаточно эффективны и не возмещают его потерь. Сейчас не происходят какие-нибудь значительные поднятия отложений на поверхность. Вынос фосфатов на сушу осуществляется в основном с рыбой. Но это не концентрирует их поток с суши в море. Морские птицы также участвуют в возвращении фосфора в круговорот (например, скопления гуано на побережье Перу). Однако перенос фосфора и других веществ из моря на сушу птицами сейчас происходит не столь интенсивно, как в прошлом.

Потери фосфора с ненарушенных покрытых лесом водосборных бассейнов невелики и компенсируются поступлениями с дождем и продуктами выветривания. Но ниже по течению рек, где деятельность человека активна, - иная картина. С увеличением степени освоения, т. е. с увеличением площадей, занятых сельскохозяйственными полями и городами, в водах рек резко возрастает содержание фосфора. В воде, стекающей с городских территорий, в 7 раз больше этого элемента, чем в воде реки, протекающей по местности, занятой лесом.

Кроме того, в стоке с освоенных территорий до 80 % фосфора содержится в минеральной форме, т. е. в виде фосфатов, а в стоке с территорий, занятых естественной растительностью, преобладают органические соединения фосфора. Однако смыв фосфорных удобрений с полей не столь велик, как азотных, так как в воде фосфаты малорастворимы, а в щелочной среде -практически нерастворимы, и поэтому задерживаются почвенными частичками. А усвоение их растениями сильно зависит от кислотности почвенного раствора и растворимости образующихся соединений (рис. 26).

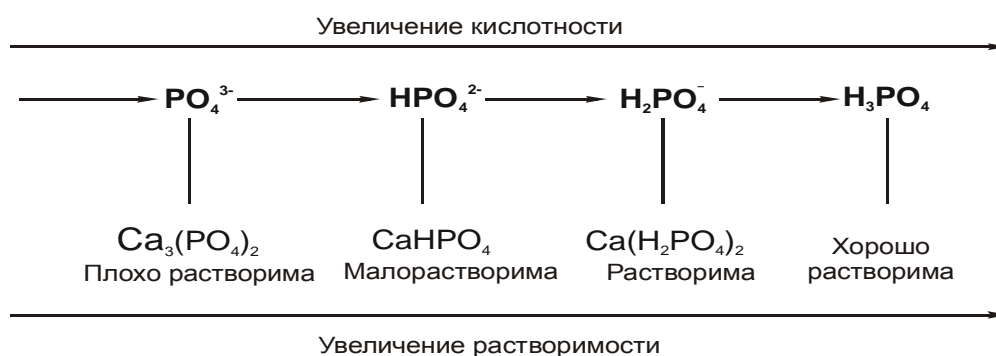


Рис.26 . Образование растворимых соединений фосфора в зависимости от кислотности

Исследования показали, что в наземных экосистемах большая часть фосфора находится в связанной форме и недоступна для растений. Отсюда можно сделать очень важный для практики вывод: избыток удобрений может

оказаться столь же невыгодным, как и их недостаток. Если в почву вносится больше вещества, чем могут использовать в данный момент организмы, избыток его быстро связывается почвой и отложениями, становясь недоступным именно в тот период, когда он наиболее необходим организмам.

Основные потери фосфора из круговорота происходят при сбросе промышленных, городских и сельскохозяйственных сточных вод в водоемы; при применении избыточных количеств фосфорных удобрений и фосфорсодержащих моющих средств. Производство последних в некоторых странах уже запрещено. При этом серьезные опасения вызывает также «цветение» воды вследствие «удобрения» ее избыточным количеством фосфатов. Следствием этих процессов, из-за массового развития и отмирания водорослей, является вторичное загрязнение воды и захоронение фосфора с остатками водорослей.

Сохранение цикличности круговорота фосфора очень важно, потому что из всех биогенных веществ, необходимых организмам в больших количествах, фосфор - один из наименее доступных элементов на поверхности Земли. Фосфор и теперь часто лимитирует первичную продукцию экосистем, а в будущем его лимитирующее значение может резко возрасти, что грозит снижением пищевых ресурсов планеты.

Однако в настоящее время явно обозначился и сформировался и такой новый процесс антропогенного происхождения – «фосфатизация» суши, или возрастание общего содержания соединений фосфора в окружающей среде. Процесс этот протекает неравномерно и наиболее интенсивно идет на территории индустриально развитых стран. Если сера, углерод уходят в газообразной форме в атмосферу, то более устойчивые соединения фосфора накапливаются в местах складирования органических отходов, свалках, полях орошения, что в итоге приводит, как и в случае соединений азота, к эвтрофикации водоемов избытком фосфатов. По данным ЮНЕСКО, признаки эвтрофикации обнаруживаются при содержании фосфора в воде

свыше 15 мг/л. Антропогенные поступления представляют существенную долю в балансе фосфора. Применение удобрений, химическое загрязнение биосферы в целом, эрозионные процессы играют решающую роль в фосфатизации биосферы. Решение противоречивой проблемы – дефицит фосфора и эвтрофикация водоемов – требует разработки комплекса мер, направленных как на максимальное снижение потерь фосфора при переработке, внесении удобрений, так и на недопущение загрязнения окружающей среды соединениями фосфора.

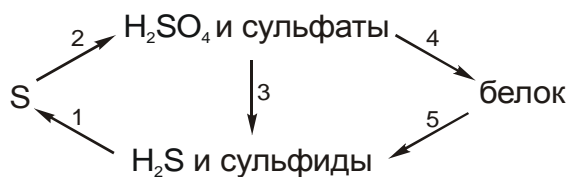
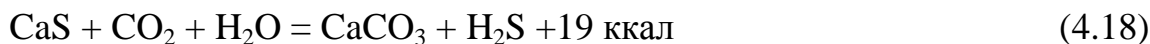
4.4 Сера

Сера — биогенный элемент, необходимый для живых организмов, и обязательный элемент питания растений.

В зоне гипергенеза сера проявляет все известные для нее степени окисления: (-2), (+4), (+6), из них наиболее характерны (-2) и (+6). Это обуславливает существенную роль окислительно-восстановительных реакций и разнообразие процессов миграции (Перельман, 1966). Восстановленные формы серы (S^0 , H_2S , сульфиды) легко окисляются до сульфатов как микробиологическим путем, так и абиотически. Темпы окисления зависят от растворимости присутствующих в почве сульфидов.

В далекую геологическую эпоху образования земной коры господствующие тогда условия (высокая температура и недостаток кислорода в атмосфере) благоприятствовали образованию соединений серы только одного определенного типа, а именно продуктов ее непосредственного взаимодействия с металлами. В результате ко времени появления на земной поверхности жидкой воды вся или почти вся сера была связана в виде сульфидов. В соответствии с приводимой ниже схемой круговорота серы действие воды и углекислого газа на расположенные близко к поверхности Земли сульфиды привело к постепенному превращению их в углекислые соли и выделению сероводорода, например,

по реакции:



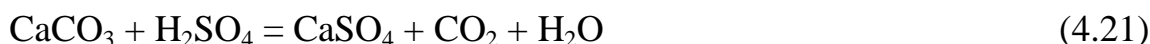
Взаимодействуя с кислородом, а также под влиянием серобактерий сероводород окислялся до свободной серы :



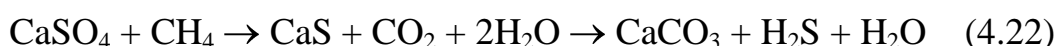
При недостатке кислорода сера накапливалась, создавая залежи. При избытке кислорода воздуха она постепенно переходила в серную кислоту:



Образовавшаяся серная кислота, реагируя с различными солями, содержащимися в почве или воде, превращалась в сульфаты:



Наряду с окислительными процессами в цикле участвуют и восстановительные процессы, ведущие к переводу серной кислоты в сероводород. В частности, сульфаты, уносимые водами рек в моря, образовали пласты, которые в результате геологических смещений земной коры попадали в более глубокие слои Земли. Здесь под влиянием повышенных температур они реагировали с увлеченными при осаждении органическими веществами, давая сероводород, например, по схеме:



Получающийся сероводород выходил на поверхность Земли либо прямо в газообразном состоянии, либо предварительно растворившись в подземных водах. По такому же механизму, но только под влиянием бактерий восстановительные процессы протекают, когда разложение органических веществ происходит под слоем воды, содержащей растворимые сульфаты. Другой восстановительный путь проходят сульфаты, содержащиеся в почве.

Сера в почвах представлена органическими и неорганическими соединениями, соотношение которых зависит от типа почвы и от глубины залегания генетического горизонта. Наиболее доступная растениям сульфатная форма составляет не более 10 — 25% от общего содержания. Основные поступления серы в почву происходят с пылью и кислыми дождями, причем с пылевой фракцией серы поступает в десятки раз больше, чем с кислыми дождями.

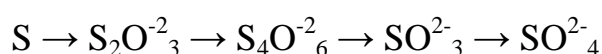
Часть серы, поступившей в почву из атмосферы, закрепляется в подстилке, часть мигрирует вниз по профилю. В среднем количество поглощенной подстилкой серы может составлять до одной трети от количества элемента, поступившего с атмосферными осадками.

Поступающий с осадками сульфат-ион SO_4^{-2} (а также и NO_3^-) поглощается живыми организмами, а при избытке анионов — взаимодействует с твердыми фазами почвы. Избыток сульфат-ионов может поглощаться путем хемосорбции на оксидах Fe и Al, при этом выделяется OH^- , нейтрализующий H^+ :



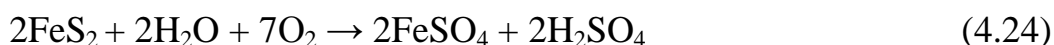
Потери серы из почвы происходят за счет микробиологического восстановления сульфатов до летучих газообразных соединений типа сероводорода, дисульфида углерода. Реакции окисления восстановленных

соединений серы протекают в почвах достаточно быстро при доступе атмосферного воздуха. Сульфиды и элементная сера постепенно окисляются даже кислородом воздуха; в аэробных условиях в окислении принимают участие различные группы тионовых и серобактерий. Элементная сера появляется в почвах как промежуточный продукт окисления сульфидов железа или вносится с химическими загрязняющими веществами. Окисление серы в почвах протекает ступенчато, причем конечным продуктом является серная кислота или сульфаты:



Тиосульфат тетратионит сульфит сульфат

Окисление пирита кислородом воздуха также приводит к накоплению серной кислоты:



С помощью бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* сульфат железа (II) окисляется до $Fe_2(SO_4)_3$:



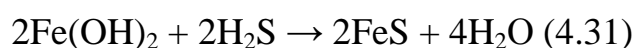
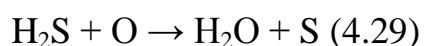
Особый интерес представляют реакции восстановления сульфатов сульфатредуцирующими бактериями. Сульфаты неустойчивы в анаэробных условиях и при достаточном содержании органического вещества восстанавливаются анаэробными бактериями рода *Desulfovibrio*, причем происходит подщелачивание среды:



Деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к накоплению

в почвах сульфидов железа и соды.

В илах, обогащенных органическим веществом, протекают следующие реакции:



В почвах с непромывным водным режимом и при аэробных условиях сера накапливается в виде гипса или в составе легкорастворимых солей. При умеренном содержании гипс положительно влияет на свойства почв и даже используется для мелиорации солонцов. При высоких уровнях накопления гипс образует плотные скопления, что резко ухудшает физические свойства почв.

В почвах, подверженных техногенному загрязнению, происходит значительное возрастание не только валового содержания серы, но также и водорастворимых сульфатов. При загрязнении почв серой резко увеличивается число сероокисляющих микроорганизмов *Thiobacillus novellus* и сероокисляющих грибов, что служит хорошим индикатором загрязнения биосферы соединениями серы.

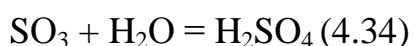
Содержание серы в растениях зависит от физиологических особенностей вида. Мхи, папоротники, хвощи содержат более 2% серы в золе. Среди двудольных растений обогащена серой зола лебедовых (5%), крестоцветных (4%), в хвое содержание серы не превышает 0,06% для незагрязненных биогеоценозов.

В настоящее время значительным источником серы стали техногенные выбросы предприятий металлургической, нефтяной и других отраслей

промышленности.

Диоксид серы SO_2 составляет более 95% всех техногенных выбросов серосодержащих веществ в атмосферу. Около 96% мирового выброса SO_2 приходится на северное полушарие. Сравнительно большая доля стран Восточной и Западной Европы по этим видам загрязнения атмосферы объясняется высоким уровнем использования бурого угля в энергопроизводстве. Есть основания полагать, что ежегодные выбросы SO_2 в атмосферу будут возрастать в связи с ростом потребления топлива.

Присутствие оксидов серы в атмосфере оказывает негативное влияние на жизнедеятельность животных и растений: диоксид серы взаимодействует с кислородом воздуха с образованием SO_3 и в конечном счете H_2SO_4



Наиболее благоприятные условия протекания этой реакции находятся в пределах озонового слоя атмосферы, где в процессе распада молекул озона на O и O_2 генерируется атомный кислород. В результате в стратосфере на высоте порядка 18 км присутствует слой с высокой концентрацией SO_3 .

Эмиссия значительных количеств соединений серы существенно повышает естественные уровни концентрации элемента вблизи источников выброса. В урбанизированной зоне содержание соединений серы в атмосферном воздухе обуславливается антропогенными эмиссиями. В индустриально-региональной зоне антропогенный вклад существенно превышает воздействие природных источников, а в геохимически чистой превалирует природный фактор. Установлено, что в индустриальных регионах до 60% почвенной кислотности определяется образованием в атмосфере серной кислоты. Биогеохимические циклы природной и антропогенной серы связаны с уровнями ее содержания в породах, почвах, живых организмах.

Хотя в природном круговороте серы наряду с окислительными процессами протекают и восстановительные, последние все же компенсируют первые. В результате антропогенной деятельности сульфиды постоянно переводятся в сульфаты (производство серной кислоты, выплавка металлов из сульфидных руд). В целом основные черты биогеохимического круговорота серы сводятся к следующему:

- 1) обширный резервный фонд в почве и отложениях и меньший – в атмосфере;
- 2) ключевая роль в быстро обмениваемом фонде принадлежит специализированным микроорганизмам;
- 3) взаимодействие геохимических и метеорологических процессов (эрозия, осадкообразование, выщелачивание, дождь) с сугубо биологическими процессами (продукция и разложение).

5. КРУГОВОРОТЫ ВТОРОСТЕПЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Микроэлементы, как и макроэлементы, мигрируют между организмами и средой. Многие из них концентрируются в тканях благодаря химическому сходству с какими-либо важными биогенными элементами, что может оказаться опасным для организма. Некоторые второстепенные элементы попадают в круговорот в результате деятельности человека. Угрозу представляют токсичные отходы, все в больших объемах сбрасываемые в окружающую среду и примешивающиеся к основным круговоротам жизненно важных элементов. Большинство второстепенных элементов в концентрациях и формах, обычных для природных систем, не оказывают отрицательного влияния на организмы, так как последние к ним адаптированы. Но и очень редкий элемент, если он вносится в среду в форме высокотоксичного соединения металла или искусственного радиоактивного изотопа, может приобрести важное значение, так как даже небольшие количества такого вещества способны оказывать значительный биологический эффект.

5.1 Галогены

Самым распространенным из галогенов является хлор, который содержится в биосфере в макроколичествах, тогда как фтор, бром, иод являются микроэлементами. Все галогены имеют сходное строение внешнего электронного слоя.

Галогены в природных условиях играют важную роль в биохимических процессах. Их анионы подвижны в земной коре, хотя могут проявлять литофильные свойства.

Соединения хлора

Химия соединений хлора в биосфере сравнительно проста. Практически все встречающиеся в почвах хлориды легко растворимы: NaCl,

KCl, CaCl₂, MgCl₂. Растворимы также хлориды большинства микроэлементов, за исключением хлоридов серебра и ртути. Хлорид-ион может удерживаться в почве в виде обменного аниона, что характерно для органогенных почв с повышенной плотностью положительных зарядов. Уровни содержания хлоридов колеблются в широких пределах: от 1 — 10 мг/кг в почвах гумидных областей до нескольких процентов в засоленных почвах.

В природной обстановке хлориды в значительных количествах накапливаются только в засоленных почвах, преимущественно в регионах с аридным климатом. Однако широкое применение хлорида натрия для очистки автострад от снега и льда и в других технических целях привело к тому, что даже в условиях влажного климата хлорид-ион стал входить в число наиболее распространенных загрязняющих веществ.

Соединения иода

Содержание иода в земной коре колеблется от 0,01 до 6 мг/кг, достигая максимума в обогащенных органическим веществом сланцах. Минеральные соединения иода легкорастворимы, поэтому иод энергично выносится в гидросферу при выветривании горных пород. Химия иода как биофильного элемента во многом обусловлена его участием в биологических процессах. Иод входит в состав тироксина - гормона щитовидной железы, и недостаток иода ослабляет ее деятельность, приводя к заболеваниям человека (зоб) и животных.

В почвах содержится от 0,1 до 40 мг/кг иода при среднем содержании порядка 3 мг/кг. В почвах ряда островов (Ирландии, Японии, Новой Зеландии) содержание иода может достигать 80 мг/кг, что обусловлено высоким содержанием иода в морской воде. Почвы прибрежной зоны также обогащены иодом, тогда как почвы, сформированные на современных ледниковых отложениях, обычно им обеднены. Легкие почвы гумидных районов также относительно обеднены иодом, а высокогумусные и оглеенные почвы — обогащены. При обычных условиях иод существует в

виде иодидов, иодатов, иодорганических соединений. Накоплению иода в почвах способствует обогащение их коллоидными частицами и органическим веществом. В кислых почвах подвижность иода возрастает, что способствует его потерям, особенно при легком механическом составе.

Загрязнения окружающей среды иодом и его соединениями возможно при сжигании углей (вблизи ТЭЦ) или бурых водорослей, из которых добывают иод, а также в районах автомагистралей. Некоторые осадки сточных вод могут служить источником загрязнения поверхностных горизонтов иодом. В связи с развитием ядерной энергетики особую актуальность приобретает проблема выбросов и обнаружения в биосфере долгоживущих радионуклидов ^{129}I , ^{131}I .

Соединения брома

Содержание брома в земной коре колеблется от 0,2 до 10 мг/кг, причем максимальные концентрации характерны для глинистых отложений. Бром — сильнолетучий элемент, его соли легкорастворимые. К числу природных минералов брома относятся AgBr , $\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})$.

Основными антропогенными источниками брома могут быть фумиганты (метилбромид) или пестициды, используемые в газообразном состоянии, калийные удобрения, а также автомобильные выхлопы.

Содержание брома в почвах колеблется от 5 до 40 мг/кг. В торфах и почвах, обогащенных органическим веществом, содержание брома может достигать 120 — 170 мг/кг.

Избыток брома токсичен для растений.

Соединения фтора

Свойства соединений фтора значительно отличаются от свойств других галогенопроизводных.

Фториды щелочных металлов растворимы в воде и их растворимость уменьшается в ряду $\text{KF} > \text{NaF} > \text{LiF}$. Фтор образует 92 минерала, в том числе фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, флюорит CaF_2 (48,7% F), криолит $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (54,3% F), биотит, мусковит (3—4% F), фосфориты (апатиты, химически

связанные в разной пропорции с фосфатами кальция) —0,1 —6% F.

Фторсодержащие минералы обычно находятся в горных породах и почвах в рассеянном состоянии, но встречаются и в виде месторождений.

Главными источниками фтора в окружающей среде, в том числе в почве, являются: 1) разрушающиеся горные породы, содержащие в среднем 0,03% F и их минералы (апатит, турмалин, биотит, мусковит, другие слюды); 2) вулканические газы; 3) газопылевые выбросы алюминиевых, сталелитейных, стекольных и фарфоровых заводов, в состав которых входят NaF, KF, NaAlF_4 , AlF_3 , CaF_2 , HF, SiF_4 ; 4) фосфорные удобрения, содержащие от 1 до 4% фтора, фосфогипс (0,3 — 0,8% F), другие химические мелиоранты. Фтор накапливается преимущественно в илистой фракции почв (до 70%), тогда как в песчаной фракции его содержание не превышает 0,2 — 4% от общего количества, поэтому глинистые почвы всегда содержат больше фтора, чем песчаные.

Природный фтор малодоступен растениям. Напротив, поступающие в почву при техногенном загрязнении соединения фтора легкорастворимы и доступны для растений. Значительная часть поступившего фтора либо фиксируется почвенными компонентами (глинистыми минералами, карбонатами кальция, соединениями фосфора), либо выщелачивается из почв легкого механического состава в нижележащие горизонты. Способность почв удерживать фтор обуславливается значениями pH почвенного раствора. Наиболее высокой поглотительной способностью по отношению к фтору характеризуются кислые почвы. По мере возрастания pH способность почв связывать фторид-ион быстро падает.

На территориях, прилегающих к алюминиевым, суперфосфатным, металлургическим заводам, значительно повышается содержание фтора в почвах и растениях. Наибольшие концентрации в почвах аридных регионов бывают приурочены к летнему периоду, в периоды дождей содержание подвижного фтора несколько снижается благодаря его связыванию твердыми фазами и частичному выщелачиванию.

Почвы на известняках сорбируют примерно в 2 раза больше фтора, чем почвы на базальтах, и в 3 — 4 раза больше, чем песчаные почвы. Интенсивная сорбция фтора имеет важное экологическое значение; это, в частности, снижает поступление фтора в почвенно-грунтовые воды при химическом загрязнении. Преимущественные механизмы связывания — взаимодействие фторид-иона с оксидами и гидроксидами Al и Fe. При хемосорбции фторида на гидроксидах, вероятно, обменно выделяется в раствор OH^- и pH равновесного раствора повышается. Связывание фторид-иона гидроксидами железа зависит от концентрации F^- , pH и строения минеральной фазы. Минимальное связывание наблюдается при pH более 7. В кислой среде связывание фторид-иона увеличивается в ряду гематит < лимонит < гидроксид железа.

При взаимодействии фторидов с $\text{Al}(\text{OH})_3$ значительная часть гидроксида алюминия растворяется вследствие образования комплекса AlF_x , если, конечно, в реагирующей системе было высокое отношение $(\text{F}^-):(\text{Al})$. При низких соотношениях фторид-иона и алюминия твердые фазы устойчивы в диапазоне pH 4 — 7 и интенсивно фиксируют фторид-ион. Таким образом, избыток F^- может переводить в раствор почвенный Al, но в диапазоне pH 4 — 7 твердый $\text{Al}(\text{OH})_3$ может удалять F^- из водной фазы, очищая почвенный раствор и предупреждая загрязнение фтором природных вод и растений.

Фтор вызывает сильные изменения природных почв. Добавление к почве NaF практически всегда вызывает увеличение pH, повышает растворимость органического вещества. В кислых почвах эта закономерность более выражена, чем в щелочных. Значительно увеличивается подвижность Al, Fe, Ca, умеренное увеличение характерно для Mg, K, Mn, P. Небольшое увеличение растворимости (подвижности) выявлено для Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, V, Mo, Ba.

Фреоны

Группа фтор- и фторхлоруглеводородов жирного ряда, главным

образом метана, которые, благодаря своим термодинамическим свойствам, нашли широкое применение в практике как хладоносители в холодильных машинах, называется фреонами (слово фреон происходит от *lat. frigor*—холод). Фреоны представляют собой газообразные или жидкие вещества, как правило, хорошо растворимые в органических растворителях, а также во многих смазочных маслах и практически нерастворимые в воде. Фреоны негорючи, не образуют взрывоопасных смесей с воздухом и относительно инертны. Они не действуют на большинство металлов (до 200°C), стойки к окислителям, кислотам. При контакте с открытым пламенем фреоны разлагаются с образованием токсичных дифтор- и фторхлорфосгенов. Известны следующие фреоны: CF₄ - фреон-14; CClF₃ - фреон-13; CCl₂F₂ - фреон-12; CHClF₂ - фреон-22; CCl₃F - фреон-11; CBrF₃ - фреон-13. Наибольшее значение имеет фреон-12 (Ф-12), получаемый при действии фторида сурьмы (III) на тетрахлорид углерода:



Производство Ф-12 достигает 85% всей мировой продукция фторорганических соединений. Фреоны устойчивы к действию серной кислоты и концентрированных щелочей, не взаимодействуют с большинством металлов. Фреоны нетоксичны для организма, однако их воздействие на окружающую среду может иметь и негативные последствия — образование «озоновой дыры».

5.2 Тяжелые металлы

Металлы в очень высокой степени вовлечены в антропогенную деятельность, они отличаются настолько высокой технофильностью, что нередко говорят о современной «металлизации» биосферы. Особое значение приобрело загрязнение биосферы группой так называемых «тяжелых

металлов» (ТМ). К ним относят более 40 химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева с атомными массами свыше 50 а.е.м. Иногда тяжелыми металлами называют элементы, которые имеют плотность более 7 — 8 тыс. кг/м³ (кроме благородных и редких). Оба определения условны и перечни ТМ по этим формальным признакам не совпадают. И хотя термин «тяжелые металлы» неудачен, им приходится пользоваться, так как он прочно вошел в экологическую литературу. Группа элементов, обозначаемых ТМ, активно участвует в биологических процессах, многие из них входят в состав ферментов. Набор «тяжелых металлов» во многом совпадает с перечнем «микроэлементов». Под микроэлементами подразумеваются такие химические элементы, облигатные (обязательные) для растительных и живых организмов, содержание которых измеряется величинами порядка 10^{-2} — 10^{-5} %. Также их называют «следовые», «малые», «редкие», «рассеянные». Большинство микроэлементов выполняет в живых организмах функции инициаторов и активаторов биохимических процессов. В число микроэлементов входят и многие неметаллы.

Районы, в которых концентрация химических элементов (соединений) в силу природных причин оказывается выше или ниже кларкового уровня, называют *биогеохимическими провинциями*. Формирование биогеохимических провинций обусловлено особенностями почвообразующих пород, почвообразовательного процесса, а также присутствием рудных аномалий. При загрязнении биосферы происходит образование техногенных аномалий, в которых содержание химических элементов превышает в 10 раз и более так называемое фоновое (или среднестатистическое содержание в незагрязненных ландшафтах).

К числу тяжелых металлов относят хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, галлий, германий, молибден, кадмий, олово, сурьму, теллур, вольфрам, ртуть, таллий, свинец, висмут и др. Главным природным источником ТМ являются породы (магматические и осадочные) и породообразующие минералы. Многие минералы в виде высокодисперсных

частиц включаются в качестве акцессорных (микропримеси) в массу горных пород. Примером таких минералов являются минералы титана (брукит, ильменит, анатас), хрома (FeCr_2O_4). Породообразующие минералы содержат также рассеянные элементы в качестве изоморфных примесей в структуре кристаллических решеток, замещая макроэлементы с близким ионным радиусом. Так, К может быть замещен на Sr, РЬ, В; Na — на Cd, Mn, Sr, Вi; Mg—на J, Co, Zn, Sb, Sn, РЬ, Mn; Fe—на Cd, Mn, Sr, Вi. Многие элементы поступают в биосферу с космической и метеоритной пылью, с вулканическими газами, горячими источниками, газовыми струями.

Поступление тяжелых металлов в биосферу вследствие техногенного рассеяния осуществляется разнообразными путями. Важнейшим из них является выброс при высокотемпературных процессах (черная и цветная металлургия, обжиг цементного сырья, сжигание минерального топлива). Кроме того, источником загрязнения биоценозов могут служить орошение водами с повышенным содержанием тяжелых металлов, внесение осадков бытовых сточных вод в почвы в качестве удобрения, вторичное загрязнение вследствие выноса ТМ из отвалов рудников или металлургических предприятий водными или воздушными потоками, поступление больших количеств тяжелых металлов при постоянном внесении высоких доз органических, минеральных удобрений и пестицидов, содержащих тяжелые металлы.

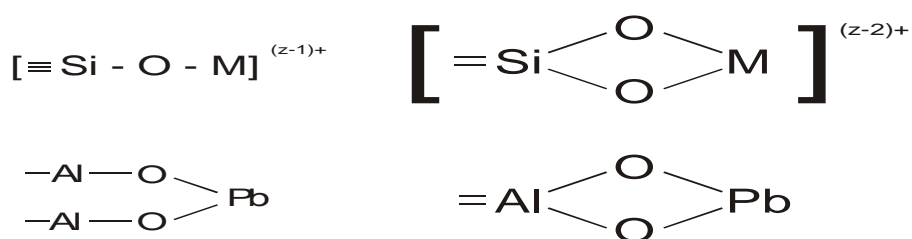
Несмотря на значительное разнообразие соединений тяжелых металлов, поступающих в почву из окружающей среды, формы нахождения элементов в составе газопылевых выбросов предприятий цветной металлургии довольно однотипны; они представлены преимущественно оксидами. Количество сульфидов и водорастворимых фракций тяжелых металлов сравнительно невелико.

Первым этапом трансформации оксидов ТМ в почвах является взаимодействие их с почвенным раствором и его компонентами. Даже в такой простой системе, как вода, находящаяся в равновесии с CO_2

атмосферного воздуха, оксиды тяжелых металлов подвергаются изменениям и существенно различаются по своей устойчивости. Оксид цинка наиболее стабилен и менее растворим по сравнению с оксидами свинца и кадмия. Его растворимость в диапазоне pH 4 — 8 более чем в 100 раз ниже, чем растворимость PbO, и почти в 10000 раз ниже CdO. В отличие от оксида цинка оксиды свинца и кадмия неустойчивы в воде и преобразуются в гидроксид и (или) карбонат (гидрокарбонат) свинца и карбонат кадмия.

Парциальное давление CO₂ в почвенном воздухе во много раз превышает таковое в атмосфере и поэтому в почве преобладают более устойчивые гидрокарбонаты и карбонаты цинка и свинца. Следующими реакциями после растворения неустойчивых оксидов являются катионный обмен и специфическая адсорбция. Реакции адсорбции и катионного обмена могут быть описаны уравнениями Фрейндлиха, Ленгмюра и закона действующих масс.

Ионы тяжелых металлов способны специфически адсорбироваться почвами с образованием относительно прочных связей координационного типа с некоторыми поверхностными функциональными группами. Так, при взаимодействии ионов тяжелых металлов с поверхностными OH-группами алюмосиликатов или гидроксида алюминия возможно образование следующих соединений:



где M^{Z+} — ион металла с зарядом z+.

Специфическая адсорбция более избирательна, чем неспецифическая, и зависит как от свойств сорбируемых ионов, так и от природы поверхностных функциональных групп, поэтому тяжелые металлы энергично адсорбируются

почвами из растворов. Механизм специфического поглощения более свойствен свинцу, чем цинку и кадмию. Коэффициенты селективности, рассчитанные для обменной реакции катионов тяжелых металлов с поглощенным кальцием, подтверждают преимущественное поглощение тяжелых металлов по сравнению с кальцием, а в ряду тяжелых металлов селективность адсорбции свинца более чем в 1000 раз выше, чем цинка и кадмия. Таким образом, процесс трансформации поступивших в почву в процессе техногенеза тяжелых металлов включает следующие стадии:

преобразование оксидов тяжелых металлов в гидроксиды (карбонаты, гидрокарбонаты);

растворение гидроксидов (карбонатов, гидрокарбонатов) тяжелых металлов и адсорбция соответствующих катионов тяжелых металлов твердыми фазами почв;

образование фосфатов тяжелых металлов и их соединений с органическими веществами почвы.

Железо

Железо относится к числу сидерофильных элементов (типичных металлов), имеющих химическое сродство к углероду (с образованием карбонатов), к фосфору (фосфаты), к сере и кремнию (сульфаты, сульфиды, силикаты). Помимо железа к сидерофильным элементам относят кобальт, никель, молибден, технеций, рутений, родий, осмий, иридий и платину. При окислительном выветривании и почвообразовании образуются и накапливаются в биосфере минералы железа (II), преимущественно оксиды и гидроксиды, слабо растворимые и геохимически относительно инертные. В почвах обнаружены многие минералы железа (II) и железа (III), в том числе оксиды: гематит Fe_2O_3 , магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; гидроксиды: гетит FeOOH , лимонит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; сульфиды; кислые железистые минералы: ярозит $[\text{NaKFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4]$, феронатрит $[\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, фосфаты, силикаты, арсенаты железа, органожелезистые соединения, аморфные осадки гидроксидов. Различные соединения железа играют существенную и весьма

сложную роль в почвенных процессах в связи со способностью элемента менять степень окисления с образованием соединений различной растворимости, окисленности, подвижности.

Почвенно-геохимическая судьба соединений железа обусловлена кислотно-основными, окислительно-восстановительными условиями, аэрированностью и увлажненностью почвы, микробиологической активностью. Восстановление железа (и марганца) происходит при E_h ниже +300 - +400 мВ. В автоморфных почвах, как правило, преобладают соединения железа (III) при значениях E_h около +400 - +650 мВ; в гидроморфных почвах, если E_h опускается до +300 - +400 мВ, представлены либо обе формы железа, либо железо (II).

Биогеохимический цикл соединений железа и марганца представляется следующим. Выветривание и почвообразование сопровождаются десиликацией пород и потерей оснований, окислением соединений железа и марганца, образованием осадков оксидов и гидроксидов. Во влажных субтропиках образуются кислые коры выветривания (красноземы, бокситы), обогащенные окисленными соединениями железа, марганца, а также титана и алюминия. Этот процесс осложняется растущей кислотностью среды, наличием органического вещества, деятельностью микроорганизмов. При развитии восстановительных процессов активизируется геохимическая миграция железа и марганца в виде хелатных соединений, гидрокарбонатов, сульфатов.

С водными потоками геохимически активные соединения железа, марганца интенсивно мигрируют, но при смене теплового, окислительно-восстановительного, кислотно-основного режимов, минерализации органического вещества (иными словами, при прохождении потоков через геохимические барьеры) соединения железа и марганца осаждаются и аккумулируются. Выветривание, переувлажнение, кислотно-анаэробное почвообразование способствуют постоянному пополнению подвижных соединений железа и марганца.

Аэрация восстановленных горизонтов почвы, различных отвалов, терриконов приводит к реакциям окисления; при этом присутствующие в таких материалах сульфиды железа преобразуются в сульфаты железа с одновременным образованием серной кислоты:



В таких средах значения pH могут опускаться до 2,5 — 3,0. Серная кислота разрушает карбонаты с образованием гипса, сульфатов магния и натрия. Периодическая смена окислительно-восстановительных условий среды приводит к декарбонизации почв, дальнейшему развитию устойчивой кислой среды с pH 4 — 2,5, причем соединения железа и марганца накапливаются в поверхностных горизонтах.

Гидроксиды и оксиды железа, марганца при образовании осадков легко захватывают и связывают никель, кобальт, медь, хром, ванадий, мышьяк.

Свинец

В IV группе периодической системы особое значение имеет свинец вследствие его высокой токсичности. Свинец ингибирует ферментативные реакции, вступая в химическое взаимодействие с белками и осаждая их. Присутствие повышенных концентраций свинца в воздухе и продуктах питания представляет угрозу для здоровья человека.

В характерных для биосферы условиях свинец представлен соединениями со степенями окисления +2 и +4 (оксид PbO и диоксид свинца PbO₂). Более устойчивы и распространены в природе соединения Pb(II). Наибольшее влияние на состояние свинца в почвах могут оказывать анионы: CO₃²⁻, OH⁻, S²⁻, PO₄³⁻ и SO₄²⁻. Попадающий при химическом загрязнении в почву свинец сравнительно легко образует гидроксид при нейтральной или щелочной реакции. Если почва содержит растворимые фосфаты, тогда Pb(OH)₂ переходит постепенно в Pb₃(PO₄)₂ или другие труднорастворимые фосфаты, например плюмбогуммит PbAl₃H(OH)₆(PO₄)₂. Эти соединения

преимущественно определяют уровень содержания Pb в почвенных растворах, который в нейтральной среде близок к 10^{-8} моль/л.

Растворимость соединений свинца в диапазоне pH 8,5—11,0 и в восстановительных условиях при pH 2 низкая—менее 1 мг/л.

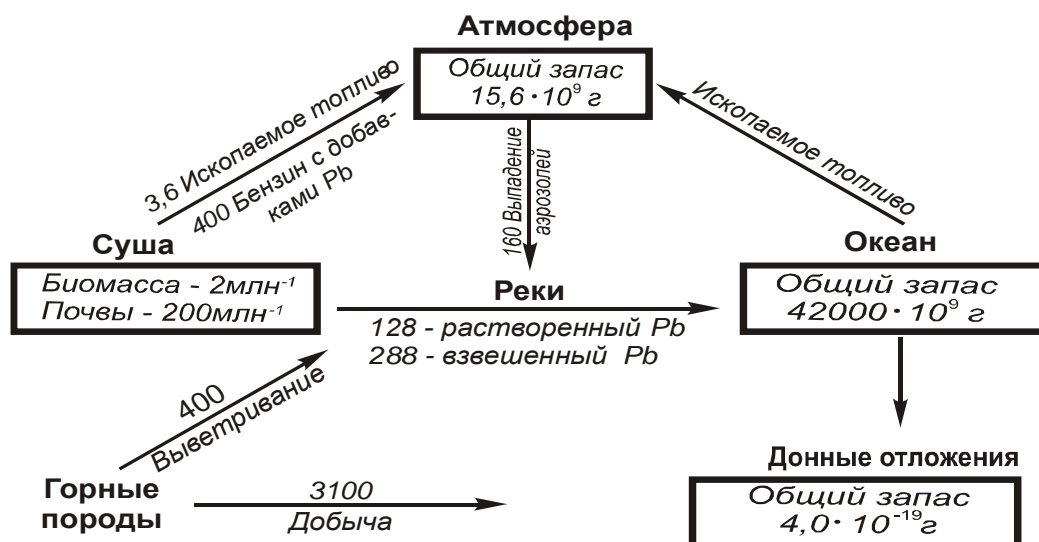


Рис. 27. Глобальный цикл свинца в окружающей среде (10^6 кг/год)

в интервале pH 6 — 8 растворимость элемента является сложной функцией pH, концентрации CO_2 и соединений серы в воде.

Мировое производство свинца постоянно возрастает, причем выбросы свинца в атмосферу достигают $4300 \cdot 10^3$ т в год и его антропогенное поступление значительно превышает природное. При сжигании нефти и бензина в окружающую среду поступает не менее 50% всего антропогенного свинца, что является важной составляющей в глобальном цикле элемента (рис. 27). Автомобильные выхлопы дают около 50% общего неорганического свинца, попадающего в организм человека. Другим важным источником антропогенного поступления свинца в окружающую среду является производство черных и цветных металлов, а также горнодобывающая промышленность. Добыча, переработка, выплавка металла сопровождаются рассеиванием свинца в биосфере, причем часто в более активной миграционно способной форме, чем его природные соединения. Большая

часть элемента находится в природе в рассеянном состоянии: он входит в состав более чем 200 минералов, и только три из них образуют промышленные запасы элемента: галенит PbS , англезит $PbSO_4$, церрусит $PbCO_3$. Свинец входит в состав многих породообразующих минералов. Так, в калиевых полевых шпатах (ортоклаз и микроклин) содержится от 10 до 280 мг/кг свинца.

Хром

Хром отличается широким разнообразием состояний окисления (от +2 до +6) и способностью образовывать комплексные анионные и катионные ионы, например $Cr(OH)_2^+$ CrO_4^{2-} . В природных соединениях он имеет степени окисления +3 и +6. Высокоокисленные формы хрома менее устойчивы, чем Cr^{3+} .

Главными источниками хрома в биосфере являются промышленные отходы (гальванические осадки, отходы кожевенных заводов и производств, где хром содержится в составе пигментов и красителей), осадки сточных вод. Другими менее важными источниками загрязнения хромом являются воды из циркуляционных систем охлаждения, производство клея, средства для стирки белья. Источниками загрязнения являются также жидкие стоки кожевенных производств, красилен, отвалы шлаков при производстве феррохрома, хромовых сталей; некоторые фосфорные удобрения содержат до 10^2 — 10^4 мг/кг хрома.

Поступающий из антропогенных источников Cr^{6+} в пресных водах восстанавливается до Cr^{3+} , а затем сорбируется взвесью и донными осадками. Поступление бытовых стоков в реки вызывает резкое падение содержания растворенного кислорода и образование сероводорода. Это в 2,5 — 3 раза снижает долю Cr^{6+} от общего содержания хрома в растворе.

Поведение хрома зависит как от pH, так и от окислительно-восстановительного потенциала. Так, при одном и том же значении $Eh = 500$ мВ в интервале pH 5—7 преобладает Cr (III), а при $pH > 7$ — Cr (VI). На поведение хрома существенное влияние оказывают органические вещества.

Биогеохимические циклы хрома подробно изучены на примере экосистем пресных и соленых водоемов. Модель круговорота хрома в морской экосистеме показана на рис. 28. Установлено, что Cr^{6+} и органические соединения хрома не соосаждаются с гидроксидом железа в морской воде; в водах хром на 10—20% представлен формой Cr^{3+} , на 25—40% — Cr^{6+} , на 45 — 65% — органической формой.

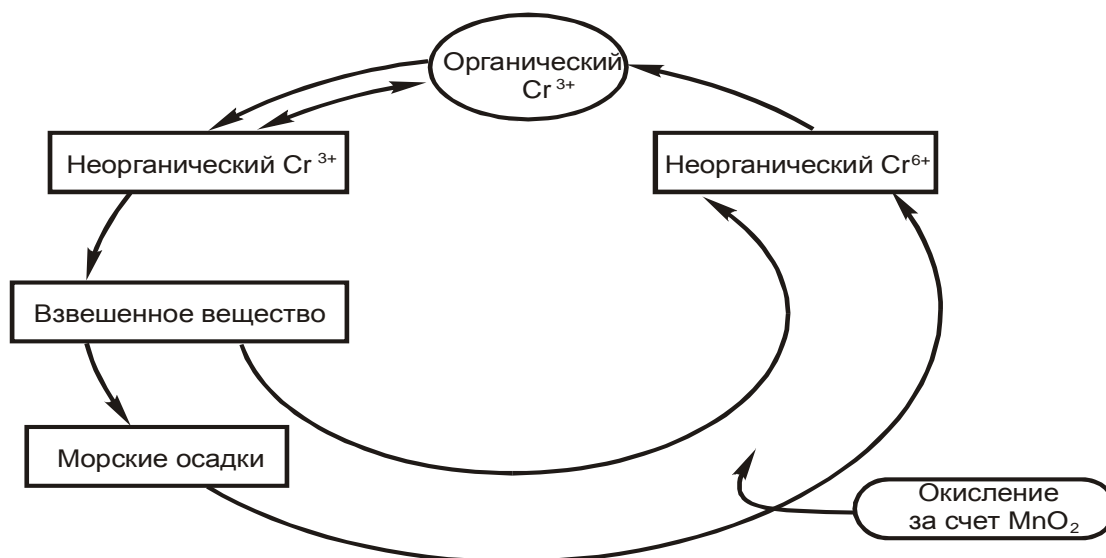


Рис. 28. Круговорот хрома в морской воде

Поскольку хром (III) в кислой среде инертен (выпадая почти полностью в осадок при pH 5,5), его соединения в почве весьма стабильны. Напротив, хром (VI) крайне нестабилен и легко мобилизуется в кислых и щелочных почвах. Снижение подвижности хрома в почвах может приводить к его дефициту в растениях.

Установлено, что известкование, а также применение фосфора и органических веществ существенно снижают токсичность хроматов в загрязненных почвах. При загрязнении почв хромом (VI) подкисление, а затем применение восстанавливающих агентов (например, серы) используется для восстановления его до хрома (III), после чего проводится известкование для осаждения соединений Cr (III).

Стронций

Sr - хороший пример ранее малоизученного элемента, который теперь служит объектом особого внимания в связи с большой опасностью его радиоактивного изотопа для человека и животных. По свойствам стронций похож на кальций. На 1000 атомов кальция, участвующих в биогеохимическом цикле в природе, приходится 2,4 атома стронция. При производстве ядерного оружия и при работе атомных станций среди отходов обнаруживается радиоактивный стронций-90, который был неизвестен до расщепления атома человеком. Даже ничтожно малые количества радиоактивного Sr, поступающие в окружающую среду с утечками из ядерных реакторов и после испытаний атомного оружия, опасны, поскольку мигрируют вместе с кальцием. Стронций, попадая через растения и животных в пищу человека, может накапливаться в костных тканях людей, как и кальций. По мнению некоторых ученых, в костях человека уже содержится такое количество стронция, которое может оказывать канцерогенное действие.

Ртуть

В соединениях ртуть может быть как двухзарядной, так и формально однозарядной; она характеризуется высоким потенциалом ионизации и окислительным потенциалом, является химически стойким элементом. Одной из главных особенностей иона ртути является способность к образованию комплексных соединений с координационными числами от 2 до 8. Связь «ртуть — лиганд» во всех комплексах является ковалентной. Наиболее устойчивы комплексы с лигандами, содержащими атомы галогенов, углерода, азота, фосфора, серы. Ртуть образует также значительное число комплексов с органическими реагентами, характеризующихся высокой прочностью (8-меркаптохиолин, тиомочевина). Известны и ртуть органические соединения типа $RHgX$ или R_2Hg , обнаруженные в последнее время в различных компонентах биосферы — донных осадках, природных водах.

Ртуть встречается в природе как в самородном состоянии, так и в соединениях, образуя ртутные минералы: киноварь HgS , тиманит HgSe , ливингстонит $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ монтроидит HgO . Ртуть входит в качестве изоморфной или механической примеси в реальгар, антимонит, молибденит, пирит, пирротин, сфалерит. Среднее содержание ртути в каменном угле составляет $1 \cdot 10^{-6} \%$.

За геологическое время в биосферу в результате природных процессов (вулканическая деятельность) поступило около $1,6 \cdot 10^{10}$ т ртути. Около 0,1% остается в океанах в растворенном виде.

Биогеохимический цикл ртути Hg - пример круговорота природного элемента, который почти не влиял на организмы до наступления индустриальной эры. Ртуть химически малоподвижна, а концентрации ее в природе невелики. Разработка месторождений и промышленное использование увеличили поток ртути в атмосферу. Соответственно увеличился и ее сток с поверхностными водами. Увеличение содержания ртути, как, впрочем, и других тяжелых металлов (кадмия, меди, цинка, хрома) в окружающей среде стало серьезной проблемой. Ртуть используется в различном электротехническом оборудовании, термометрах, зубных пломбах, лекарствах, красках, фунгицидах и др. Больше половины расходуемой ртути не возвращается в производство. Это означает, что она попадает в природные воды и оказывается в окружающей среде (рис. 29).

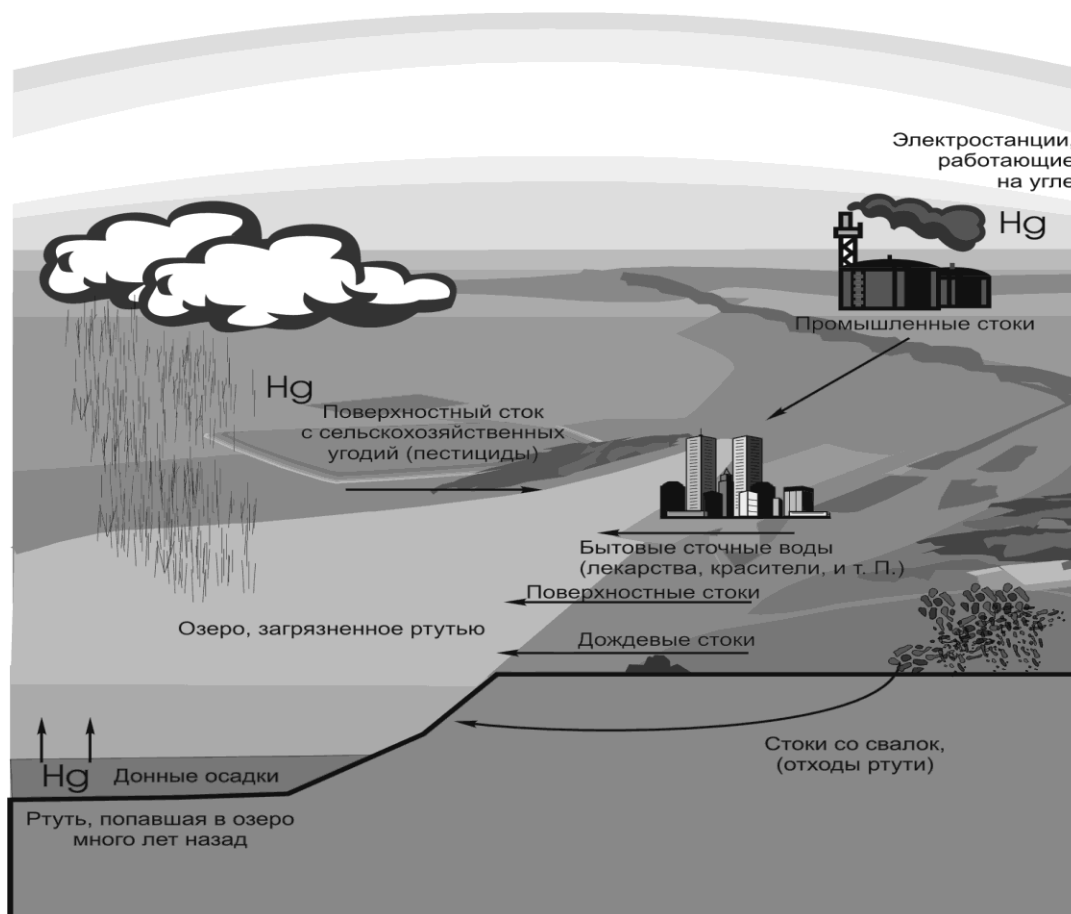


Рис.29. Загрязнение озера ртутью

На рис. 30 показаны оценки потоков ртути в сравнении с ее потоками в доиндустриальный период. Запасы ртути указаны в прямоугольниках в сотнях тонн, а потоки (стрелки) - в сотнях тонн в год. Цифры в скобках показывают потоки до появления человека. Штрихами обозначены два новых потока, порожденных деятельностью человека

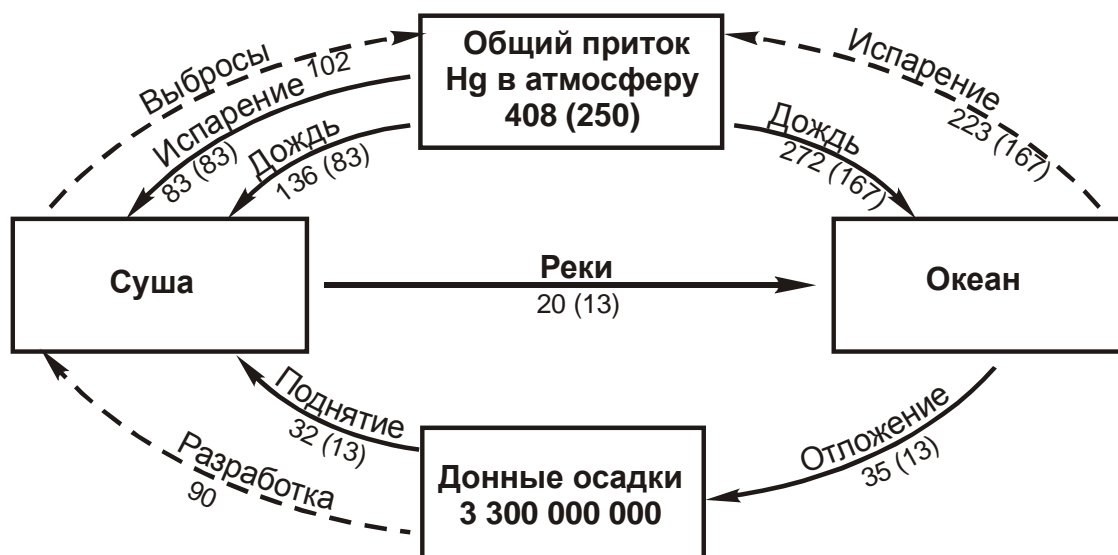


Рис.30. Схема круговорота ртути

В результате разработки отложений и увеличения выбросов ртути возрастает ее количество в почвах, воде, живых организмах. При этом микроорганизмы, участвующие в круговороте, превращают ее нерастворимые формы в растворимую, очень подвижную и очень ядовитую - метилртуть. Рыбы и моллюски накапливают метилртуть до концентраций, опасных для человека, использующего их в пищу.

Трансформация веществ в окружающей среде и накопление их в живых организмах в процессе круговорота должны учитываться при использовании опасных химических элементов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем различаются большой и малый круговороты веществ?
2. Какой процесс лежит в основе большого круговорота веществ?
3. Какие процессы лежат в основе малого круговорота веществ?
4. Что называют биогеохимическими циклами?
5. В чем различие газообразных и осадочных биогеохимических циклов?
6. В результате каких процессов происходит поступление углекислого газа в атмосферу в современных условиях?
7. Назовите процессы, в результате которых углекислый газ связывается.
8. Как влияет человек на содержание CO_2 в атмосфере?
9. Какие ядовитые соединения углерода могут накапливаться в воздухе, как они влияют на человека?
10. Какие процессы лежат в основе круговорота азота?
11. Какого рода процессы (физические, химические, биологические) относят к нитрификации? К денитрификации?
12. Какие организмы могут усваивать газообразный азот из атмосферы? Как называется этот процесс?
13. Почему азотные удобрения более дорогие, чем другие виды удобрений?
14. Как влияет человек на круговорот азота?
15. В чем особенности круговорота фосфора?
16. Как влияет человек на биогеохимический цикл фосфора?
17. К каким последствиям приводит избыточный сток фосфора в реки, озера, моря?