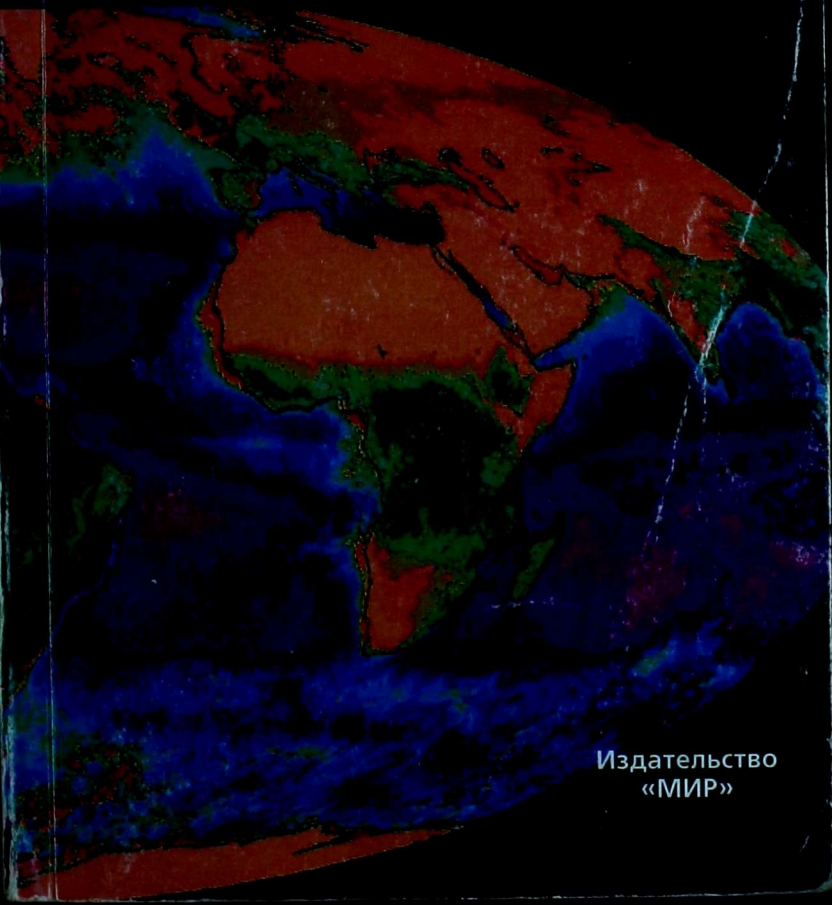


Дж. Андруз, П. Бримблекумб,
Т. Джикелз, П. Лисс

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ



Издательство
«МИР»

Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П.

А65 Введение в химию окружающей среды. Пер с англ. — М.: Мир, 1999. — 271 с., ил.

ISBN 5-03-003289-4

Книга известных английских ученых раскрывает основные принципы химии окружающей среды и их действие в локальных и глобальных масштабах. Важный аспект книги заключается в раскрытии механизма действия природных геохимических процессов в разных масштабах времени и влияния на них человеческой деятельности. Показываются химический состав, происхождение и эволюция земной коры, океанов и атмосферы. Детально рассматриваются процессы выветривания и их влияние на химический состав осадочных образований, почв и поверхностных вод на континентах.

Для студентов и преподавателей факультетов биологии, географии и химии университетов и преподавателей средних школ, а также для широкого круга читателей.

ББК 26.301

Редакция литературы по физике и астрономии

ISBN 5-03-003289-4 (русск.)
ISBN 0-632-03854-3 (англ.)

© 1996 by Blackwell Science Ltd
This edition is published by arrangement
with Blackwell Science Limited, Oxford
© перевод на русский язык, «Мир», 1999

Предисловие

В 1980-е и 1990-е годы проблемы, связанные с окружающей средой, широко обсуждались учеными, политиками и в средствах массовой информации. Большое внимание было уделено вопросам глобального и регионального масштаба, например эмиссии диоксида углерода (CO_2), связанной с глобальным потеплением климата, и истощению озонового слоя стратосферы в связи с выбросами хлорфторуглеродов (ХФУ). Однако проблемы местного значения рассматривались не менее серьезно, поскольку их последствия оказываются более явными и непосредственными. Вопросы, связанные с загрязнением водных ресурсов продуктами выщелачивания, поступающими со свалок, и образованием радона в жилых домах, являются теперь достоянием не только нескольких узких специалистов, но и заботой широкого круга населения. Следует отметить, что многие из этих проблем требуют понимания механизмов химических реакций и потому химия окружающей среды становится особенно важной и актуальной дисциплиной.

Мы решили, что пришло время для создания нового элементарного учебника по химии окружающей среды в основном для студентов, а также для других читателей, у которых химическое образование невелико или отсутствует. Нашей целью было ознакомить их с некоторыми основополагающими химическими принципами, которые используются в химии окружающей среды, и проиллюстрировать их применение в различных ситуациях как глобального, так и регионального масштаба. Мы не видим четкой границы между химией веществ, связанных с деятельностью человека (эмиссия CO_2 , ХФУ), и геохимией Земли. Основной темой этой книги является необходимость понимания того, как протекают природные геохимические процессы и как они действовали в различных временных масштабах. Такое понимание дает базовую информацию, на основе которой можно количественно учесть последствия вмешательства человека в химические процессы. Мы не пытались дать исчерпывающий обзор и избрали темы, освещающие основополагающие химические принципы.

У нас есть некоторый опыт преподавания химии окружающей среды как химикам, так и не химикам, благодаря нашему начальному курсу по химии окружающей среды, который составляет часть курса для студентов факультета наук по окружающей среде в университете Восточной Англии. В течение 14 лет мы использовали учебник Р. В. Рейсвелла, П. Бримблекумба, Д. Л. Дента и П. С. Лисса «Химия окружающей среды», результат более ранней совместной работы в университете Восточной Англии, опубликованный Эдвардом Арнольдом в 1980 г. Книга была неплохой, но сейчас устарела, частично из-за большого числа недавних волнующих открытий в области химии окружающей среды и частично из-за того, что акцент теперь сместился в сторону интересов человека и его временных рамок. Однако в новой книге мы частично сохранили стиль ее «старшего брата», особенно там, где предыдущая книга хорошо воспринималась нашими студентами.

Местами содержание настоящей книги опережает то, что было в начальном курсе, и постепенно подготавливает студентов к дипломной работе. Мы надеемся, что охваченный нами материал подойдет для других начальных курсов по окружающей среде, наукам о Земле и географии в университетах и колледжах. Он может также пригодиться для некоторых курсов по биологическим и химическим наукам.

*Джулиан Андруз,
Питер Бримблекумб,
Тим Джикелз и Питер Лисс*
Университет Восточной Англии,
Норидж, Великобритания

Благодарности

Мы хотели бы поблагодарить следующих друзей и коллег, которые помогли нам в различных аспектах подготовки этой книги: Тима Аткинсона, Тони Гринуэя, Робина Хейнза, Кевина Хискока, Алана Кендалла, Джила Мейлина, Рэчел Миллс и Уилларда Пиннока. Особая благодарность Никола МакАрдул за разрешение использовать некоторые из ее данных по изотопу серы.

Благодарим авторов и издателей за разрешение использовать и модифицировать таблицы и рисунки из следующих источников:

Книги

- Berner K. B. & Berner R. A.* (1978) *The Global Water Cycle*. Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Berner R. A.* (1980) *Early Diagenesis*. Princeton University Press, Princeton.
- Birkeland P. W.* (1974) *Pedology, Weathering, and Geomorphological Research*. Oxford University Press, New York.
- Brimblecombe P.* (1986) *Air Composition and Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Broecker W. S. & Peng T.-H.* (1982) *Tracers in the Sea*. Eldigio Press, New York.
- Burton J. D. & Liss P. S.* (1976) *Estuarine Chemistry*. Academic Press, London.
- Garrels R. M., Mackenzie F. T. & Hunt C.* (1975) *Chemical Cycles and the Global Environment*. Kaufmann, Los Altos.
- Gill R.* (1989) *Chemical Fundamentals of Geology*. Unwin Hyman, London.
- IPCC* (1990) *Climate Change; The IPCC Scientific Assessment*, ed. by Houghton J. T., Jenkins G. J. & Ephraim J. J. Cambridge University Press, Cambridge.
- IPCC* (1995) *Radiative Forcing and Climate Change*. Report of the Scientific Assessment Group (WGI) of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (in press).
- Krauskopf K. B.* (1979) *Introduction to Geochemistry*, 2nd edn. McGraw-Hill, Tokyo.
- McKie D. & McKie C.* (1974) *Crystalline Solids*. Nelson, London.
- Marland C. & Boden T. A.* (1989) *Carbon Dioxide Releases from Fossil Fuel Burning*, testimony before the Senate Committee on Energy and Natural Resources. 26 July 1989, pp. 62–84, S. Hrg. 101–235, DOE's National Energy Plan and Global Warming, US Senate, US Government Printing Office, Washington, D.C.

- Moss B. (1988) Ecology of Freshwaters. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Raiswell R. W., Brimblecombe P., Dent D. L. & Liss P. S. (1980) Environmental Chemistry. Edward Arnold, London.
- Schaug et al. (1987) Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transport of Air Pollutants in Europe (EMEP). Summary report of the Norwegian Institute of Air Research, Oslo.
- Scoffin T. P. (1987) An Introduction to Carbonate Sediments and Rocks. Blackie, Glasgow.
- Spedding D. J. (1974) Air Pollution. Oxford University Press, Oxford.
- Strakhov N. M. (1967) Principles of Lithogenesis, vol. 1. Oliver & Boyd, London.
- Svedrup H., Johnson M. W. & Fleming R. H. (1941) The Oceans. Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Taylor R. S. & McLennan S. M. (1985) The Continental Crust; Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Wood L. (1982) The Restoration of the Tidal Thames. Adam Higher, Bristol.

Статьи

- Ayers G. P., Ivey J. P. & Giller R. W. (1991) Nature 349, 404–406, Macmillan, London.
- Boyle E. A., Collier R., Dengler A. T., Edmond J. M., Ng A. C. & Stallard R. F. (1974) Geochimica Cosmochimica Acta 38, 1717–1728, Pergamon, Oxford.
- Brimblecombe P., Hammer C., Rodhe H., Ryaboshapko S. & Boutron C. F. (1989) in: Evolution of the Global Biogeochemical Sulphur Cycle, ed. by Brimblecombe P. & Lein A. Yu, pp. 77–121, Wiley, Chichester.
- Brunland K. W. (1980) Earth and Planetary Science Letters 47, 189–192, Elsevier, Amsterdam.
- Crane A. & Liss P. S. (1985) New Scientist 108 (1483), 50–54, IPC Magazines, London.
- Crawford N. C. (1984) in: Sinkholes: Their Geology, Engineering and Environmental Impact, ed. by Beck B. F., pp. 297–304, Balkema, Rotterdam.
- Davies T. A. & Gorsline D. S. (1976) in: Chemical Oceanography vol. 5, ed. by Riley J. P. & Chester R., pp. 1–80, Academic Press, London.
- Drever J. I., Li Y.-H. & Maynard J. B. (1988) in: Chemical Cycles and the Evolution of the Earth, ed. by Gregor C. B., Gregor C. B., Garrels R. M., Mackenzie F. T. & Maynard J. B., pp. 17–53, Wiley, New York.
- Duce et al. (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean. Global Biogeochemical Cycles 5, 193–259. American Geophysical Union, Washington, D. C.
- Edwards A. (1973) Journal of Hydrology 18, 219–242, Elsevier, Amsterdam.
- Fell N. & Liss P. S. (1993) New Scientist 139 (1887), 34–38, IPC Magazines, London.
- Fichez R., Jickells T. D. & Edmonds H. M. (1992) Estuarine Coastal Shelf Science 35, 577–592, Academic Press, London.
- Fonselius S. (1981) Marine Pollution Bulletin, 12, 187–194, Pergamon, Oxford.
- Gibbs R. J. (1970) Science 170, 1088–1090, American Association for the Advancement of Science, Washington DC.
- Cieskes J. M. & Lawrence J. R. (1981) Geochimica Cosmochimica Acta 45, 1687–1703, Pergamon, Oxford.

- Greenwood R. J.* (1982) *Plant and Soil* 67, 45–59, Nijhoff/Junk, The Hague.
- Houghton R. A.* (1995) in: *The Carbon Cycle*, ed. by Schimel D. S. & Wigley T. M. L., Cambridge University Press, Cambridge.
- Kimmel G. E. & Braids O. C.* (1980) US Geological Survey Professional Paper 1085, 38 pp, US Government Printing Office, Washington, D.C.
- Likens G., Wright R. F., Galloway J. N. & Butler T. J.* (1979) *Scientific American* 241, 39–47, Scientific American Inc., New York.
- Livingstone D. A.* (1963) Chemical composition of rivers and lakes. US Geological Survey Professional Paper, US Government Printing Office, Washington, D. C.
- Macintyre I. G. & Reid R. P.* (1992) *Journal of Sedimentary Petrology* 62, 1095–1097, Society for Sedimentary Geology, Tulsa.
- Manabe S. & Wetherald R. T.* (1980) *Journal of the Atmospheric Sciences* 37, 99–118, American Meteorological Society, Boston.
- Martin J.-M. & Whitfield M.* (1983) in: *Trace Metals in Sea Water*, ed. by Wong C. S., Boyle E., Bruland K. W., Burton J. D. & Goldberg E. D., Plenum Press, New York.
- Martin R. T., Bailey S. W., Eberl D. D. et al.* (1991) *Clays and Clay Minerals* 39, 333–335, Clay Minerals Society, Bloomington.
- Maynard J. B., Ritger S. D. & Sutton S. J.* (1991) *Geology* 19, 265–268, Geological Society of America, Boulder.
- Meybeck M.* (1979) Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et appots en solution aux oceans. *Rew Geol Dyn Geogr Phys* 21(3), 215–246.
- Michot L. J. & Pinnavaia T. J.* (1991) *Clays and Clay Minerals* 39, 634–641, Clay Minerals Society, Bloomington.
- Nehring D.* (1981) *Marine Pollution Bulletin* 12, 194–198, Pergamon. Oxford.
- Nesbitt H. W. & Young G. M.* (1982) *Nature* 299, 715–717, Macmillan, London.
- Nesbitt H. W. & Young G. M.* (1984) *Geochimica Cosmochimica Acta* 48, 1523–1534, Pergamon, Oxford.
- Orians K. J. & Bruland K. W.* (1986) *Earth Planetary Science Letters* 78, 397–410, Elsevier, Amsterdam.
- Rotty R. M.* (1980) *Science of the Total Environment* 15, 73–86, Elsevier, Amsterdam.
- Shen G. T. & Boyle E. A.* (1987) *Earth Planetary Science Letters* 82, 289–304, Elsevier, Amsterdam.
- Sherman G. D.* (1952) in: *Problems in Clay and Laterite Genesis*, p. 154, American Institute of Mining, Metallurgical, Petroleum Engineers, New York.
- Sohrin Y., Isshiki K. & Kuwamoto T.* (1987) *Marine Chemistry* 22, 95–103, Elsevier, Amsterdam.
- Spilhaus A. F.* (1942) in: *Geographical Review* 32, 431–435, American Geographical Society, New York.
- Stallard R. F. & Edmond J. M.* (1983) *Journal of Geophysical Research* 88, 9671–9688, American Geophysical Union, Washington DC.
- Stommel H.* (1958) *Deep Sea Research* 5, 80–82, Pergamon, London.

Обозначения и сокращения

Коэффициенты кратности

Обозначение	Наименование	Коэффициент
T	тера	10^{12}
Г	гига	10^9
M	мега	10^6
к	кило	10^3
д	деци	10^{-1}
с	санти	10^{-2}
м	милли	10^{-3}
МК	микро	10^{-6}
н	нано	10^{-9}
п	пико	10^{-12}

Химические обозначения

Обозначение	Величина	Единица измерения
<i>a</i>	активность	моль · л ⁻¹
<i>c</i>	концентрация	моль · л ⁻¹
экв	эквиваленты	экв · л ⁻¹
<i>I</i>	ионная сила	моль · л ⁻¹
ПАИ	произведение активностей ионов	моль ⁿ · л ⁻ⁿ
<i>K</i>	константа равновесия	моль ⁿ · л ⁻ⁿ
<i>K'</i>	первая константа диссоциации	моль ⁿ · л ⁻ⁿ
<i>K_a</i>	константа равновесия для кислоты	моль ⁿ · л ⁻ⁿ
<i>K_b</i>	константа равновесия для основания	моль ⁿ · л ⁻ⁿ
<i>K_H</i>	константа Генри	моль · л ⁻¹ · атм ⁻¹
<i>K_{сп}</i>	произведение растворимости	моль ⁿ · л ⁻ⁿ
<i>K_w</i>	константа равновесия для воды	моль ² · л ⁻²
моль	моль (количество вещества — см. вставку 2.1)	
<i>p</i>	парциальное давление	атм

Общие обозначения и сокращения

<i>Обозначение</i>	<i>Величина</i>
<i>A</i>	общее количество газа в атмосфере
(водн)	водные формы
атм	атмосфера (давление)
Б(α)П	бензо(α)пирен
°С	градусы Цельсия (температура)
ГКК	глубина компенсации кальцита
ЯКО	ядра конденсации облаков
ТКД	троилит каньона Дьявола
ЕКО	емкость катионного обмена
ХФУ	хлорфторуглеводороды
ХПИ	химический показатель изменений
D	дейтерий
ДДТ	2,2-ди(р-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан
РНФ	растворенный неорганический фосфор
ДМС	диметилсульфид
ДМСП	бета-диметилсульфопропионат
ДНК	дизоксирибонуклеиновая кислота
E°	стандартный электродный потенциал (В)
e^{-}	электрон
E_h	окислительно-восстановительный потенциал (В)
<i>F</i>	поток
ОССВ	обогащение свободным CO_2 из воздуха
<i>G</i>	свободная энергия Гиббса ($кДж \cdot моль^{-1}$)
<i>g</i>	грамм (вес)
(г)	газ
ГтС	гигатонны, выраженные через углерод
<i>H</i>	шкала высот
<i>H</i>	энтальпия ($Дж \cdot моль^{-1}$)
ГХФУ	гидрохлорфторуглеводороды
$h\nu$	фотон света
IGBP	Международная Геосфера-Биосферная Программа
Дж	джоуль (энергия, количество теплоты)
К	кельвин (температура)
л	литр (объем)
(ж)	жидкость
ln	натуральный логарифм
lg	логарифм с основанием 10
м	метр (длина)
М	третье тело

<i>Обозначение</i>	<i>Величина</i>
МСК	метансульфо кислота
<i>N</i>	количество нейтронов
<i>n</i>	целое число
Па	паскаль (давление)
ПАН	пероксиацетилнитрат
ПАУ	полициклический ароматический углеводород
ppb	части на 10 ⁹
ppm	части на миллион
ПХБ	полихлорированные бифенилы
<i>r</i>	ионный радиус
<i>S</i>	энтропия (Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹)
<i>s</i>	секунда (время)
(тв)	твердый
<i>T</i>	абсолютная температура (кельвин)
ТБО	трибутилолово
УФ	ультрафиолетовое излучение
<i>V</i>	вольт (электрический потенциал)
<i>V</i>	объем
Вт	ватт (сила — Дж · с ⁻¹)
вес. %	весовые проценты
<i>Z</i>	атомный номер
<i>z</i>	заряд
<i>z</i>	модуль заряда

Греческие обозначения

α	альфа-частица (радиоактивное излучение)
γ	коэффициент активности
γ	гамма-частица (радиоактивное излучение)
δ	обозначение стабильного изотопа (вставка 5.2)
δ^-	частичный отрицательный заряд
δ^+	частичный положительный заряд
Δ	изменение
Σ	сумма
τ	время пребывания
Ω	степень насыщения

Константы

<i>F</i>	постоянная Фарадея ($6,02 \cdot 10^{23} e^-$)
<i>R</i>	газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)

1

ВВЕДЕНИЕ

1.1. Что такое химия окружающей среды ?

Вероятно, будет правильным сказать, что термин «*химия окружающей среды*» не имеет четкого определения. Для разных людей он означает разное. Мы не собираемся предлагать новое определение. Ясно, что специалисты по химии окружающей среды принимают участие в решении важных вопросов по состоянию окружающей среды — истощению озонового (O₃) слоя стратосферы, глобальному потеплению и им подобных. Кроме того, установлена роль химии окружающей среды в проблемах регионального и локального масштабов — например, в влиянии кислотных дождей и загрязнении водных ресурсов. Это краткое обсуждение иллюстрирует четкую связь в нашем сознании между химией окружающей среды и существованием человечества. Для многих людей «химия окружающей среды» безоговорочно связана с «загрязнением». Мы надеемся, что эта книга продемонстрирует ограниченность такого взгляда и покажет, что предмет «химии окружающей среды» гораздо шире.

Такие термины, как разного рода *загрязнения*, имеют мало смысла вне рамок для сравнения. Как можно надеяться понять поведение и влияние химических загрязнителей без понимания того, как действуют природные химические системы? В течение многих лет сравнительно небольшая группа ученых неуклонно разгадывала тайну действия химических систем Земли — как в настоящее время, так и в геологическом прошлом. Обсуждение в этой книге обрисовывает лишь небольшую часть этого материала. Наша цель — продемонстрировать различные масштабы, скорости и типы природных химических процессов, встречающихся на Земле. Мы также пытаемся показать существующее или возможное влияние, которое человек может оказать на природные химические системы. Значение антропогенных воздействий обычно наиболее понятно, если возможно прямое сравнение с нетронутыми природными системами.

В основном в книге рассматривается Земля в современном ее состоянии или какая она была в течение последних нескольких миллионов лет, а химия воды на ее поверхности — это тема, к которой мы периодически возвращаемся. Здесь подчеркивается связь между природными химическими системами и живыми организмами (не только человеком), поскольку вода является ключевым компонентом поддержания жизни. Мы начнем с объяснения того, как возникли основные околоповерхностные компоненты Земли — кора, океаны и атмосфера — и как эволюционировал их общий химический состав. Поскольку все химические вещества построены из атомов отдельных элементов (вставка 1.1), мы начинаем с происхождения этих основных химических компонентов.

ВСТАВКА 1.1. Элементы, атомы и изотопы

Элементы состоят из атомов — мельчайших частиц элемента, которые могут принимать участие в химических реакциях. Атомы имеют три основные составляющие: протоны, нейтроны и электроны. Протоны заряжены положительно и несут массу, равную массе атома водорода. Нейтроны не заряжены и имеют массу, равную массе протона. Масса

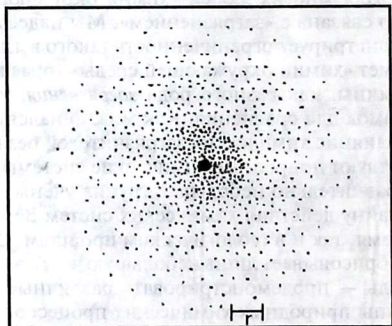


Рис. 1. Представление атома водорода. Точки показывают положение электрона по отношению к ядру. Электрон движется волнообразно. Он не имеет четкой позиции по отношению к ядру, однако вероятность нахождения электрона на определенном радиусе (радиус Бора, r) можно вычислить; для водорода $r = 5,3 \cdot 10^{-5}$ мкм.

электронов составляет около $1/1836$ массы протонов, они несут отрицательный заряд, равный (положительному) заряду протонов.

Атомы электронейтральны, поскольку имеют одинаковое количество (Z) протонов и электронов. Величина Z известна как атомный номер, отражающий химические свойства элемента.

Атомный вес одного атома определяется его массовым числом; основная масса атома сосредоточена в ядре.

Массовое число = число протонов (Z) + число нейтронов (N). (1)

Из уравнения (1) видно, что масса элемента может меняться в результате изменения числа нейтронов. Это не влияет на химические свойства элемента (которые определяются величиной Z). Атомы элемента, различающиеся по массе (т. е. N), называются изотопами. Например, атомы углерода имеют число Z , равное 6, но массовые числа, равные 12, 13 и 14, т. е.:

^{12}C , ^{13}C , ^{14}C (изотопы углерода).

В общем, когда число протонов и нейтронов в ядре почти одинаково (т. е. различается на 1 или 2) — изотопы стабильны. По мере того как числа N и Z становятся менее похожими, изотопы склонны к нестабильности и разрушаются в процессе радиоактивного распада (обычно отдавая тепло) до более устойчивых изотопов.

1.2. В начале

Принято считать, что Вселенная возникла в один момент в результате огромного взрыва, обычно называемого *Большим Взрывом* («big bang»). Астрономы до сих пор находят свидетельства этого взрыва в движении галактик и микроволновом фоновом излучении, приписываемом первородной вспышке. В первые доли секунды после Большого Взрыва установилось отношение вещества и излучения порядка $1:10^8$. Минутами позже определилось относительное содержание водорода (H), дейтерия (D) и гелия (He). Более тяжелые элементы должны были ждать образования и переработки этих газов внутри звезд. Такие тяжелые элементы, как железо (Fe), могли быть созданы в ядрах звезд, в то время как звезды, оканчивающие свое существование как взрывающиеся сверхновые, производили гораздо более тяжелые элементы.

Водород и гелий содержатся во Вселенной в наибольшем количестве как реликты самых ранних мгновений образования элементов. Однако именно процесс образования звезд привел к характерному относительному содержанию элементов в космо-

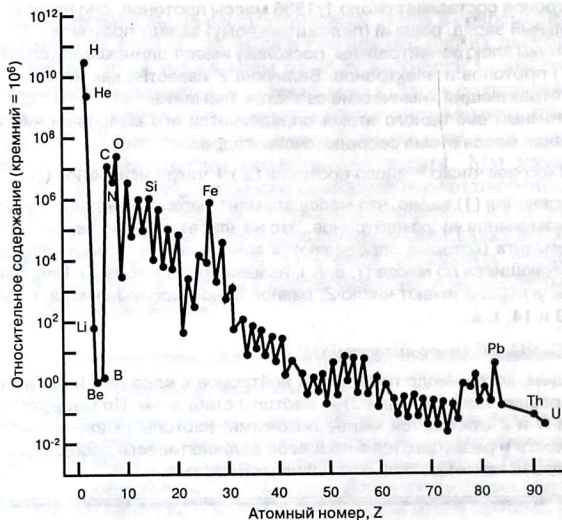


Рис. 1.1. Содержание элементов в космосе. Относительное содержание элементов (вертикальная ось) определяется как число атомов каждого элемента, приходящееся на 10^6 атомов кремния, и откладывается на логарифмическом масштабе.

се (рис. 1.1). Литий (Li), бериллий (Be) и бор (B) не очень устойчивы внутри звезд, отсюда небольшое содержание этих элементов во Вселенной. Углерод (C), азот (N) и кислород (O) образовались в результате продуктивного циклического процесса в звездах, что привело к их относительно большому содержанию. Кремний (Si) довольно устойчив к фотодиссоциации (разложению светом) в звездах, поэтому он тоже распространен и доминирует в окружающем нас мире минералов.

1.3. Происхождение и эволюция Земли

Планеты нашей Солнечной системы образовались, по-видимому, из дискообразного облака горячих газов, остатков взрыва сверхновой звезды. Сконденсировавшиеся пары образовали твердые частицы, объединившиеся в небольшие тела (планете-

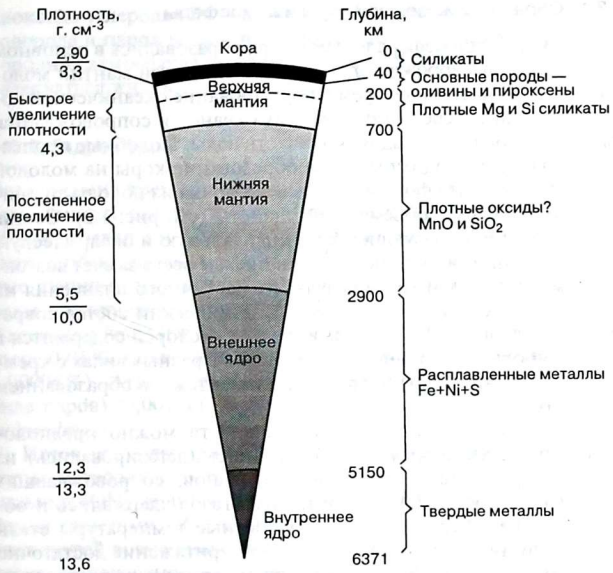


Рис. 1.2. Схематичный разрез Земли. Содержание кремния в коре выше по сравнению с мантией. По Raiswell *et al.* (1980).

зимали), в результате срастания которых возникли плотные внутренние планеты (от Меркурия до Марса). Крупные внешние планеты, будучи более удаленными от Солнца, состоят из газов меньшей плотности, конденсация которых происходила при гораздо более низких температурах.

Когда молодая Земля выросла примерно до своей современной массы, она нагрелась, в основном за счет радиоактивного распада нестабильных изотопов (см. вставку 1.1) и частично путем улавливания кинетической энергии от столкновений планетезималей. В результате такого нагрева расплавились железо и никель (Ni), а их высокая плотность позволила им погрузиться в центр планеты, образовав ядро. Последующее охлаждение способствовало затвердеванию оставшегося материала в виде мантии с составом $MgFeSiO_3$ (рис. 1.2).

1.3.1. Образование земной коры и атмосферы

Земная кора, гидросфера и атмосфера образовались в основном в результате высвобождения веществ из верхней мантии молодой Земли. В настоящее время формирование океанической коры происходит в срединных хребтах океанов и сопровождается выходом газов и небольших количеств воды. Подобные процессы отвечали, по-видимому, и за образование коры на молодой Земле, за счет них сформировалась оболочка из породы толщиной менее 0,0001% объема всей планеты (см. рис. 1.2). Состав этой оболочки, образующей континентальную и океаническую кору, эволюционировал во времени прежде всего за счет возгонки элементов из мантии в результате частичного плавления на глубине примерно 100 км. Средний химический состав современной коры (рис. 1.3) показывает, что кислород содержится в ней в наибольшем количестве, сочетаясь в разных видах с кремнием, алюминием (Al) и другими элементами с образованием силикатов.

На основании различных свидетельств можно предположить, что летучие элементы выделились (дегазировались) из мантии в результате извержений вулканов, сопровождавших образование коры. Некоторые из этих газов удержались и образовали атмосферу, когда поверхностные температуры стали достаточно низкими и гравитационное притяжение достаточно сильным. По-видимому, первоначально атмосфера состояла из

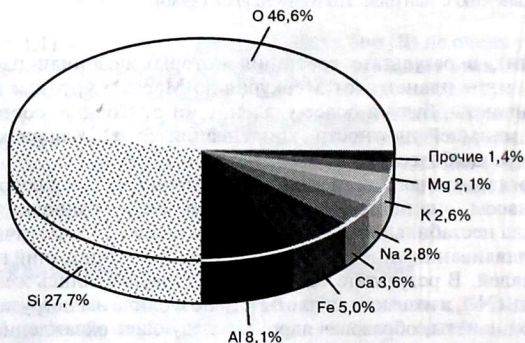


Рис. 1.3. Процентный состав основных элементов коры Земли.

диоксида углерода (CO_2) и азота (N_2) с некоторым количеством водорода и паров воды. Эволюция в сторону современной кислородной атмосферы не происходила до тех пор, пока не начала развиваться жизнь.

1.3.2. Гидросфера

Вода в своих трех состояниях — жидкость, лед и водяные пары — широко распространена на поверхности Земли и занимает объем 1,4 млрд. км³. Почти вся эта вода (> 97 %) находится в океанах, а большая часть из оставшейся образует полярные ледяные шапки и ледники (около 2 %). Континентальные пресные воды представляют менее 1 % общего объема, в основном это подземные воды (глубинные — 0,38 %, поверхностные — 0,30 %; озера 0,01 %, почвенная влага 0,005 %, реки 0,0001 %, биосфера 0,00004 %). Атмосфера содержит сравнительно мало воды (в виде паров) (0,001 %). В целом эти резервуары воды называют *гидросферой*.

Источник воды при образовании гидросферы неясен. Некоторые метеориты содержат до 20 % воды в связанных гидроксильных (ОН) группах, в то же время бомбардирование прото-Земли кометами, обогащенными водяными парами, представляет другой возможный источник. Как бы это ни происходило, но когда поверхность Земли остыла до 100 °С, водяные пары, дегазирующиеся из мантии, могли сконденсироваться. По существованию погруженных в воду осадочных пород известно, что океаны образовались около $3,8 \cdot 10^9$ лет назад.

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

Круговорот между резервуарами воды в гидросфере называется *гидрологическим циклом*. Хотя объем водяных паров, содержащихся в атмосфере, мал (около $0,013 \cdot 10^6$ км³), вода постоянно движется через этот резервуар. Она испаряется с поверхности океанов ($0,423 \cdot 10^6$ км³/год) и суши ($0,073 \cdot 10^6$ км³/год) и переносится с воздушными массами ($0,037 \cdot 10^6$ км³/год). Несмотря на короткое время пребывания (см. разд. 2.3) в атмосфере

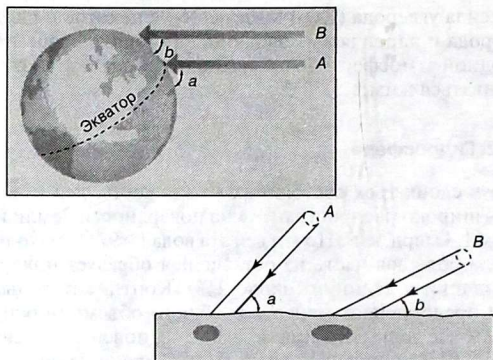


Рис. 1.4. Изменение относительного количества солнечного излучения (энергия на единицу поверхности) с широтой. Равные количества энергии A и B распространяются на большие пространства в высоких широтах, что приводит к уменьшению интенсивности облучения. На нижнем рисунке — поперечные сечения лучей Солнца, попадающих на поверхность Земли.

(обычно 10 дней), среднее расстояние водопереноса составляет около 1000 км. Водяные пары затем возвращаются либо в океаны ($0,386 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$), либо на континенты ($0,110 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$) в виде снега или дождя. Большая часть дождевых осадков, попадающих на континенты, просачивается через отложения и пористые или раздробленные породы, образуя подземные воды ($9,5 \cdot 10^6 \text{ км}^3$); остальная вода течет по поверхности в виде рек ($0,13 \cdot 10^6 \text{ км}^3$) или вновь испаряется в атмосферу. Поскольку общее количество воды в гидросфере постоянно во времени, процессы испарения и осаднения должны быть сбалансированы для Земли в целом, несмотря на большие локальные различия между гумидными и аридными регионами.

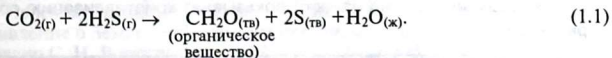
Быстрый перенос воды в атмосфере обуславливается поступающим солнечным излучением. Почти все излучение, достигающее коры, идет на испарение жидкой воды и образование атмосферных водяных паров. Энергия, используемая для этого преобразования, которая затем содержится в парах, называется *скрытой теплотой испарения*. Большая часть из оставшегося излучения поглощается корой, причем эффективность этого процесса уменьшается с увеличением широты, в основном из-за

сферической формы Земли. Солнечные лучи нагревают поверхность Земли под углом 90° на экваторе, но с увеличением широты под все меньшими углами, приближаясь к 0° на полюсах. Таким образом, одинаковое количество излучения распространяется на большие площади в высоких широтах по сравнению с экватором (рис. 1.4). Изменение с широтой количества поступающего излучения не сбалансировано противоположным явлением излучения с поверхности Земли, таким образом, результатом является общий радиационный дисбаланс. Однако полюса не становятся все более холодными, а экватор — теплее, поскольку тепло перемещается в направлении полюсов с теплыми океаническими течениями, а также существует направленное к полюсам движение теплого воздуха и скрытой теплоты испарения водяных паров.

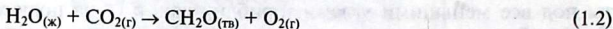
1.3.3. Происхождение жизни и эволюция атмосферы

Неизвестно, какие случайные события вызвали синтез органических молекул или сборку способных к метаболизму самокопирующихся структур, которые мы называем организмами, но можно догадаться о некоторых необходимых условиях и ограничениях. В 1950-е годы был большой оптимизм по поводу того, что открытие дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и лабораторный синтез подобных примитивным биомолекул из экспериментальной атмосферы, богатой метаном (CH_4) и аммиаком (NH_3), покажет ясную картину происхождения жизни. Однако сейчас кажется более вероятным, что синтез биологически важных биомолекул происходил в ограниченных, специфических средах, таких как поверхности глинистых минералов, или в подводных вулканических выходах.

Наиболее вероятные предположения ведут к тому, что жизнь началась в океанах около 4,2–3,8 млрд. лет назад, но здесь нет данных об ископаемых. Древнейшие из известных ископаемых — бактерии из пород с возрастом около 3,5 млрд. лет. В породах этого возраста имеются свидетельства достаточно продвинутого метаболизма, при котором использовалась солнечная энергия для синтеза органического вещества. Самые ранние из этих реакций, вероятно, были основаны на сере (S), поступающей из вулканических выходов:



В конце концов было достигнуто фотохимическое разложение воды, или фотосинтез:



(если вы незнакомы с химическими реакциями и условными обозначениями, смотрите вставку 1.2).

ВСТАВКА 1.2. Использование химических уравнений

Химические принципы, обсуждаемые в этой книге, часто иллюстрируются с использованием уравнений. Полезно знать несколько основных правил, которые мы приняли для их написания. Начнем с уравнения, которое описывает процесс ржавления металлического железа:



Прежде всего, стрелка указывает на то, что реакция идет в одном направлении (это будет продемонстрировано позже при обсуждении энергии, необходимой для осуществления реакций). Далее видно, что реакция *уравновешена*, т. е. мы имеем по четыре атома железа и шесть атомов кислорода в обеих частях уравнения. При протекании химических реакций атомы ни приобретаются, ни теряются. Наконец, указанные в скобках символы определяют *состояние* химических форм. В этой книге ж — жидкость, г — газ, тв — твердое вещество, водн — водные формы, т. е. компонент растворен в воде.

Важно понимать, что эти реакции обычно являются упрощением настоящих химических превращений, которые происходят в природе. В уравнении (1) ржавое, или окисленное, железо представлено как Fe_2O_3 , минерал гематит. В природных условиях ржавый металл представляет собой сложную смесь гидроксидов железа и молекул воды. Таким образом, реакция (1) суммирует ряд сложных стадий взаимодействия. Она показывает продукт, образование которого мы можем скорее всего ожидать, без необходимого описания стадий реакции или сложностей, с которыми мы сталкиваемся в природе.

Множество уравнений в этой книге написаны с использованием знака обратимой реакции [стрелок в двух направлениях — см. ур. (2)]. Он показывает, что реакция может протекать в каждом из направлений. Это является основополагающим принципом в химии равновесий (см. вставку 2.4). Молекула воды может присутствовать или отсутствовать в уравнениях, описывающих растворение веществ в воде, но растворение подразумевается знаком состояния (водн). Уравнение (2), если читать его слева направо, показывает растворение каменной соли (галита):



Обратная реакция (справа налево) показывает кристаллизацию соли из раствора.

Образование кислорода в процессе фотосинтеза имело важные последствия. Сначала кислород (O_2) быстро потреблялся в процессе окисления восстановленных веществ и минералов. Однако наступил момент, когда скорость поступления превысила потребление и O_2 начал постепенно накапливаться в атмосфере. Первичная биосфера под смертельной угрозой своего собственного отравляющего побочного продукта (O_2) была вынуждена приспосабливаться к таким изменениям. Она осуществляла это посредством развития новых типов биогеохимического метаболизма, которые поддерживают разнообразие жизни на современной Земле. Постепенно возникла атмосфера современного состава (см. табл. 2.1). К тому же кислород в стратосфере (см. гл. 2) претерпел фотохимические реакции, приведшие к образованию озона (O_3), защищающего Землю от ультрафиолетового излучения. Этот экран позволил высшим организмам колонизовать сушу континентов.

В последние десятилетия некоторые ученые доказывали, что Земля действует скорее как единое живое существо, чем как управляемая случайным образом геохимическая система. Вокруг этой проблемы, часто называемой гипотезой Геи, а позже теорией Геи, возникло множество философских споров. Согласно этому подходу, предложенному Джеймсом Ловелоком, биология контролирует способность планеты быть обитаемой, делая атмосферу, океаны и сушу удобными для поддержания и развития жизни. У этой «геянской» точки зрения пока немного последователей, но идеи Ловелока и других ученых стимулировали активные споры о роли организмов как посредников в геохимических циклах. Многие специалисты используют термин «биогеохимические циклы», в котором признается влияние организмов на геохимические системы¹⁾.

1.4. Структура этой книги

В следующих главах мы опишем, как работают компоненты химической системы Земли. Каждая глава посвящена отдельному аспекту проблемы и отражает широкий спектр химических составов и скоростей реакций, которые встречаются в околоповерхностных средах Земли. На современную атмосферу (гл. 2),

¹⁾ В современной литературе биогеохимические циклы связаны с именем В. И. Вернадского, о книге которого «Биосфера» (1926 г.) Д. Ловелоку не было известно, что впоследствии он и признал. Представление о Земле как огромном организме (системе) было сформулировано С. Н. Виноградским в 1896 г. — *Прим. ред.*

в которой скорости реакций высоки, сильно влияет человеческая деятельность. В наземных средах (гл. 3) во взаимодействии находится множество процессов, связанных с твердыми и жидкими компонентами. Внимание здесь сосредоточено на процессах выветривания и их влиянии на химический состав осадков, почв и континентальных поверхностных вод. Тема выветривания как источника веществ связана с океанами (гл. 4), но ясно, что химический состав этого огромного водного резервуара контролируется множеством других физических, биологических и химических процессов. В гл. 5 рассматривается химия окружающей среды в глобальном масштабе, в ней суммируется информация предыдущих глав и основное внимание посвящено влиянию человека на глобальные химические процессы. Быстрые циклы углерода и серы являются примерами природных химических циклов, нарушенных в результате человеческой деятельности. В противоположность им реакция между хлорфторуглеродами (ХФУ) и озоном (O_3) стратосферы является примером непредвиденного влияния на природные среды, вызванного химикатами, синтезированными человеком.

Во всех этих главах мы выбрали объекты, которые демонстрируют затронутые нами химические принципы. Для тех, кто незнаком с основами химии, мы предусмотрели информационные «вставки», в которых упрощенным языком описываются некоторые законы, допущения и методы, используемые химиками. Кроме того, мы приводим «вставки», обрисовывающие специфичные примеры, которые часто описывают химическое влияние, вызванное человеком.

1.5. Литература

- Allerge C.* From stone to star. — Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1992.
- Broecker W. S.* How to build a habitable planet. — Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, Palisades, New York, 1985.
- Emiliany C.* Planet Earth: Cosmology, Geology and the Evolution of Life and Environment. — Cambridge University Press, New York, 1992.
- Lovelock J.* Gaia: A New Look At Life On Earth. — Oxford University Press, Oxford, 1982.
- Lovelock J.* The Ages Of Gaia. — Oxford University Press, Oxford, 1988.

2

АТМОСФЕРА

2.1. Введение

Об атмосфере говорят в новостях! Химия атмосферы стала предметом всеобщего беспокойства в последние два десятилетия. Если сложные проблемы современной науки обычно не приводят к большим политическим и общественным спорам, то изменения в атмосфере вызвали большой интерес. Главы государств встречались в Стокгольме, Монреале, Лондоне и Рио-де-Жанейро и уделяли внимание судьбе атмосферы. Телевидение, которое обычно отдает научным вопросам не лучшие часы, показало тщательно сделанные цветные снимки, полученные при дистанционных измерениях озоновой дыры, и огромные выбросы от нефтяных пожаров во время войны в Персидском заливе в 1991 г. Что вызвало такой интерес к атмосфере?

Атмосфера является самым маленьким из геологических резервуаров Земли (рис. 2.1). Именно ограниченные размеры делают атмосферу такой чувствительной к загрязнению. Даже внесение небольших количеств вещества может привести к значительным изменениям в ее поведении.

Следует заметить, что время перемешивания атмосферы очень мало. Выбросы от крупных катастроф, например при аварии на атомном реакторе в Чернобыле в 1986 г., можно было быстро обнаружить по всему земному шару. Такое перемешивание, распространяя загрязнители на большие площади, в то же время ослабляет их действие. В противоположность этому распространение загрязняющих веществ в океане идет намного медленнее, а в других резервуарах Земли происходит только в геологических временных масштабах, равных миллионам лет.

2.2. Состав атмосферы

Общий состав атмосферы почти одинаков по всей Земле в результате высокой степени перемешивания в пределах атмосферы. В горизонтальном направлении перемешивание осуще-

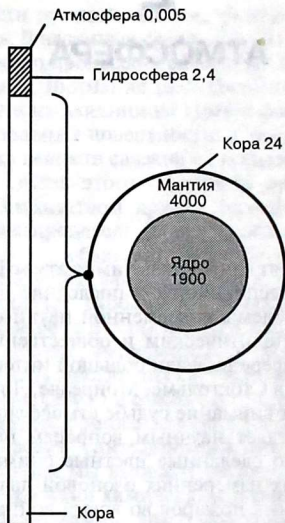


Рис. 2.1. Относительные размеры основных резервуаров Земли. Единица измерения 10^{24} г.

ствляется благодаря вращению Земли. Вертикальное перемешивание в основном является результатом нагревания поверхности Земли приходящим солнечным излучением. Скорость перемешивания в океанах значительно ниже, но даже этого достаточно, чтобы обеспечить сравнительно постоянный общий состав примерно таким же путем, как в атмосфере. Однако некоторые части атмосферы не так однородны, и в них обнаруживаются достаточно глубокие изменения в общем составе.

Нижняя часть атмосферы, называемая тропосферой, хорошо перемешана из-за конвекции. Из движущих сил конвекции наиболее наглядные явления — грозы. В тропосфере температура падает с высотой; солнечная энергия нагревает поверхность Земли, которая в свою очередь нагревает непосредственно прилегающий к ней воздух, вызывая конвекционное перемешивание. Это происходит потому, что теплый воздух, находящийся в контакте с поверхностью Земли, легче и имеет тенденцию под-

ниматься. Однако на высоте около 15–25 км атмосфера нагревается путем поглощения ультрафиолетового излучения кислородом (O_2) и озоном (O_3). Следствием повышения температуры с высотой является большая устойчивость верхней части атмосферы к вертикальному перемешиванию, поскольку тяжелый холодный воздух в ее основании не склонен подниматься. Эта область атмосферы имеет два отдельных слоя воздуха и называется поэтому стратосферой¹⁾. Хорошо известный слой O_3 образуется на этих высотах. Несмотря на такую устойчивость, стратосфера достаточно хорошо перемешана по сравнению с более высокой частью атмосферы. Выше 120 км турбулентное перемешивание так слабо, что отдельные молекулы газов могут разделяться под действием гравитации. Так, относительные концентрации (вставка 2.1) атомарного кислорода (O) и азота (N) (вставка 2.2) здесь наибольшие внизу, тогда как более легкие водород (H) и гелий (He) доминируют выше.

ВСТАВКА 2.1. Моль

Химики принята специальная единица измерения, называемая *моль* (сокращенно моль) для обозначения количества вещества. Моль соответствует $6,0221367 \cdot 10^{23}$ молекул. Это число выбрано, чтобы быть эквивалентным молекулярной массе вещества в граммах. Так, один моль натрия, имеющий атомную массу 23 (если быть очень точными — 22,9898), весит 23 грамма и содержит $6,0221367 \cdot 10^{23}$ молекул. Это особое число частиц называется числом Авогадро, в честь итальянского физика Амедео Авогадро.

Моль используется потому, что он всегда означает одинаковое количество вещества по числу молекул, независимо от массы атомов.

Единицы концентрации по этой причине также выражаются в молях. Так, концентрация представлена как количество вещества на единицу объема — моль \cdot dm^{-3} (единица молярности) или единицу массы — моль \cdot g^{-1} (единица молярности). Последняя часто используется в настоящее время в химии, поскольку имеет ряд преимуществ (например, она не зависит от температуры). Однако при 25 °C в растворе единицы моль \cdot kg^{-1} , моль \cdot dm^{-3} и моль \cdot l^{-1} практически эквивалентны. Хотя моль \cdot l^{-1} не является принятой единицей в системе СИ, она часто применяется в науках об окружающей среде, поэтому мы также будем пользоваться ею в этой книге.

¹⁾ От *strata* — слой, пласт. — Прим. перев.

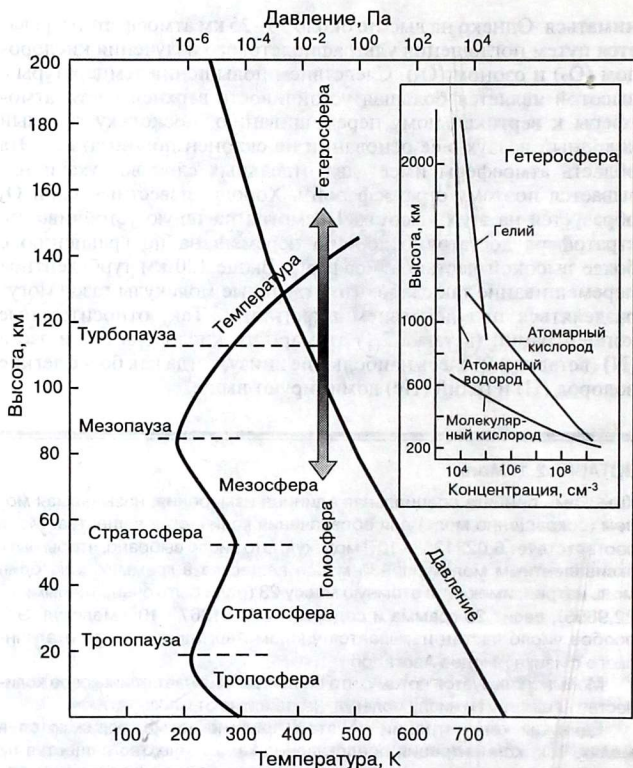


Рис. 2.2. Вертикальное строение атмосферы и соответствующие изменения температуры и давления. Обратите внимание на логарифмический масштаб давления. Вставка показывает концентрацию газов в зависимости от высоты в гетеросфере и иллюстрирует присутствие легких газов (водорода и гелия) на больших высотах.

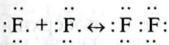
На рис. 2.2 показаны разные слои атмосферы. Та часть, где действует гравитация, обычно называется гетеросферой из-за переменного состава. Более хорошо перемешанная часть атмосферы, расположенная ниже, называется гомосферой. Термин

«турбопауза» дан границе, которая разделяет эти две части. Гетеросфера находится столь высоко (сотни километров), что давление здесь крайне низкое, это подчеркнуто логарифмическим масштабом на рисунке.

ВСТАВКА 2.2. Связи

Многие элементы не существуют отдельно в виде атомов, а связаны друг с другом и образуют молекулы. Например, основные компоненты воздуха — кислород и азот — присутствуют в нижней части атмосферы в виде молекул O_2 и N_2 . В отличие от них аргон как инертный элемент (или благородный газ) находится в несвязанной форме в виде отдельных атомов. Инертные элементы — это исключения, большинство веществ в окружающей среде находятся в форме молекул.

Связи в молекулах образуются путем электростатических взаимодействий между электронами и ядрами атомов. Существует множество механизмов, приводящих к образованию связи, а тип связи влияет на свойства образовавшегося в результате вещества. В образование связи вовлечены электроны, наиболее удаленные от центра атома. Прототипом химической связи является ковалентная связь, и, вероятно, можно представить ее наилучшим образом как образующуюся из внешних обобщенных электронов двух атомов. Рассмотрим, например, два атома фтора, образующих молекулу фтора:



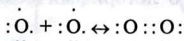
На этом изображении химической связи электроны обозначены точками. На самом деле электроны связи размазаны по всей молекуле, но с большей вероятностью они располагаются между ядрами. Связь показана в виде двух электронов, находящихся между атомами, т. е. связь образуется двумя электронами, общими для обоих атомов. Проще говоря, этим положением электронов достигается структура, подобная аргону:



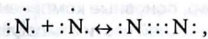
Следовательно, образование связи можно рассматривать как результат достижения структуры, подобной благородным газам, которые имеют особо устойчивые конфигурации электронов. Условно ковалентная связь обозначается $F-F$. Мы можем представить связанные электроны, стремящиеся находиться между двумя ядрами, как щит от сил отталкивания между протонами в ядре.

ВСТАВКА 2.2. (Продолжение)

Кислород и азот немного отличны:



Здесь для структуры, подобной аргону, требуются по два электрона от каждого атома, и образующаяся двойная связь обозначается как $\text{O} = \text{O}$. Для азота имеем



что обозначается как $\text{N} \equiv \text{N}$ (тройная связь).

Газы в атмосфере, вода и органические вещества образуются в основном за счет этих типов ковалентных связей.

В такой смеси газов, как в атмосфере, выполняется закон парциального давления Дальтона (вставка 2.3). Из него следует, что давление отдельных газов в атмосфере будет падать с той же скоростью, что и общее давление. Это можно представить в виде барометрического уравнения:

$$p_z = p_0 \exp(-z/H), \quad (2.1)$$

где p_z — давление на высоте z , p_0 — давление на поверхности земли и H — высота (около 8,4 км в нижней тропосфере, а также мера скорости, с которой давление падает с высотой). Из уравнения (2.1) видно, что давление в нижней части атмосферы уменьшается так быстро, что на высоте 5,8 км достигает 50 % от своего значения на земной поверхности. Падение давления болезненно ощущается людьми, которые чувствуют себя утомленными при восхождении на высокие горы. Заметим, что в пределах тропосферы уравнению (2.1) отвечает около 90 % всех атмосферных газов. Остальные находятся в основном в стратосфере, а небольшая масса верхней части атмосферы говорит о том, что она будет чувствительна к загрязнителям. В стратосфере так мало газов, что относительно небольшие количества следовых загрязнителей могут оказывать существенное влияние. Кроме того, благодаря ограниченному вертикальному перемешиванию, мешающему их диспергированию и растворению, загрязнители будут содержаться в относительно хорошо обозначенных слоях.

ВСТАВКА 2.3. Парциальное давление

Общее давление смеси газов равно сумме давлений отдельных компонентов. Взаимосвязь давление — объем для идеального газа (т. е. газа, состоящего из атомов незначительного объема, которые претерпевают только упругие столкновения друг с другом) определяется как

$$pV = nRT, \quad (1)$$

где p — парциальное давление, V — объем, n — число молей газа, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. Реальные газы ведут себя как идеальные при низком давлении, и смесь газов (1, 2, 3...) обозначается

$$p_1V = n_1RT, \quad p_2V = n_2RT, \quad p_3V = n_3RT.$$

Следовательно,

$$(p_1 + p_2 + p_3)V = (n_1 + n_2 + n_3)RT, \quad (2)$$

или

$$p_T V = (n_1 + n_2 + n_3)RT, \quad (3)$$

где p_T — общее давление смеси. То, что парциальное давление p_i является функцией n_i , означает, что барометрический закон (2.1)

$$p_z = p_0 \exp(-z/H) \quad (4)$$

может быть переписан в виде

$$n_z = n_0 \exp(-z/H) \quad (5)$$

или даже

$$X_z = X_0 \exp(-z/H), \quad (6)$$

где X — некоторое количество вещества на единицу объема ($г \cdot м^{-3}$ или молекулы $\cdot см^3$). Из барометрического закона вытекает, что давление и концентрация газов в атмосфере одинаково быстро уменьшаются с высотой.

Взаимосвязь между парциальным давлением и концентрацией газовой фазы объясняет, почему концентрации в атмосфере часто выражаются как части на миллион (ppm)¹⁾ или части на миллиард (ppb) (табл. 2.1). Такие обозначения введены на основе отношения объемов: 1 ppm означает 1 см³ вещества, содержащегося в 10⁶ см³ воздуха. Предполагается также, что одна молекула вещества приходится на каждый миллион молекул воздуха или один моль вещества присутствует в миллионе молей воздуха. Таким образом, единица ppm является разновидностью молярного отношения. Она может быть непосредственно связана с давлением по закону парциального давления — так, при давлении в 1 атмосфере (1 атм) газ с концентрацией 1 ppm будет иметь давление 10⁻⁶ атм.

¹⁾ Микро (10⁻⁶) — микрокомпонент, содержащийся в концентрации 10⁻⁶, т. е. ppm (partes pro million). Аналогично процент 10⁻² (pro centum, иначе %) и промилле, например, для солености, 10⁻³ (pro mille, иначе ‰). — Прим. ред.

Таблица 2.1. Валовый состав незагрязненного воздуха. Приведены компоненты, составляющие средний фон, в среде которого происходят химические атмосферные процессы (Brimblecombe, 1986)

Газ	Концентрация
Азот	78,084%
Кислород	20,946%
Аргон	0,934%
Вода	0,5–4%
Углекислый газ	360 ppm
Неон	18,18 ppm
Гелий	5,24 ppm
Метан	1,7 ppm
Криптон	1,14 ppm
Водород	0,5 ppm
Ксенон	0,087 ppm

Известно, что атмосфера состоит прежде всего из азота (N_2) и кислорода (O_2) и небольшого процента аргона (Ar). Концентрации основных газов перечислены в табл. 2.1. Вода (H_2O) также является важным газом, но ее содержание сильно варьирует. В атмосфере в целом концентрация воды зависит от температуры. Дioxid углерода (CO_2) имеет гораздо меньшую концентрацию, чем множество других сравнительно инертных (т. е. не реагирующих) микрокомпонентных газов. В отличие от воды и, в меньшей степени, CO_2 концентрация большинства газов в атмосфере остается практически постоянной. Хотя едва ли можно утверждать, что эти инертные газы не важны, внимание химиков, изучающих атмосферу, обычно сфокусировано на реакционноспособных следовых газах. Таким же образом основной интерес химии морской воды сосредоточен на ее следовых компонентах, а не на воде как таковой или хлориде натрия ($NaCl$), ее основной растворимой соли.

2.3. Устойчивое состояние или равновесие?

Рассмотрим отдельный микрокомпонентный газ в атмосфере. Возьмем в качестве иллюстрации метан (CH_4), не очень реакционноспособный газ. Его содержание в атмосфере составляет около 1,7 ppm (см. вставку 2.3). Метан может реагировать с кислородом следующим образом:



Реакцию можно представить как состояние равновесия (вставка 2.4) и описать традиционным уравнением

$$K = \frac{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}^2}}{c_{\text{CH}_4} \cdot c_{\text{O}_2^2}}, \quad (2.3)$$

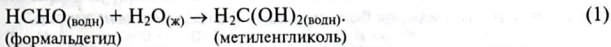
которое можно записать через давление (см. вставку 2.2):

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}^2}}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{O}_2^2}}. \quad (2.4)$$

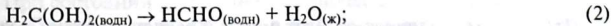
Константа равновесия (K) равна примерно 10^{140} (вставка 2.4). Это крайне высокое значение, которое предполагает, что равновесие этой реакции очень сильно смещено вправо и что CH_4 должен содержаться в атмосфере в низких концентрациях. Насколько низких? Это можно вычислить, преобразовав уравнение и решив его для CH_4 . Как видно из табл. 2.1, кислород имеет концентрацию около 21 %, т. е. 0,21 атм, в то время как CO_2 и вода имеют значения 0,00036 и около 0,01 атм соответственно. Подставляя их в уравнение (2.4) и решая его, приходим к равновесной концентрации $8 \cdot 10^{-147}$ атм. Она очень отличается от значения $1,7 \cdot 10^{-6}$ атм, которое на самом деле находят для метана в воздухе.

ВСТАВКА 2.4. Химическое равновесие

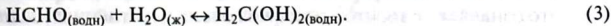
Многие химические реакции протекают в обоих направлениях, и таким образом из продуктов могут вновь образоваться реагенты. Например, в химии, изучающей дождевые осадки, гидролиз (т. е. реакция с водой) растворенного в воде формальдегида до метилена рассматривается согласно уравнению



Возможна также обратная реакция



таким образом, система находится в динамическом равновесии, т. е.



Взаимосвязь веществ при равновесии описывается уравнением

$$K = \frac{c_{\text{H}_2\text{C}(\text{ОН})_{2(\text{водн})}}}{c_{\text{НСНО}_{(\text{водн})}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4)$$

ВСТАВКА 2.4. (Продолжение)

где c — концентрации веществ, участвующих в реакции. Это уравнение следовало бы записать через активности химических форм, что является термодинамически правильным отображением концентрации. Однако в разбавленных растворах активность и концентрация практически одинаковы. Разбавленные растворы, такие, как дождевая вода, представлены водой почти без примесей. Активность чистых веществ принята равной единице, так что в случае дождевой воды уравнение может быть упрощено:

$$K = \frac{c_{\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2(\text{водн})}}{c_{\text{НСНО}(\text{водн})}}. \quad (5)$$

K является константой равновесия и в приведенном случае ее значение равно 2000. Значение константы равновесия, большее единицы, означает, что равновесие смещено вправо и имеет место преимущество прямой реакции. Константы равновесия зависят от температуры, но не от концентрации веществ, если последние были корректно выражены активностями.

Взаимосвязь веществ при равновесии часто называют законом действия масс, и его можно запомнить, исходя из того, что константа равновесия получается в результате деления концентраций продуктов реакции на концентрации реагирующих веществ. В общем виде



$$k = \frac{cC^m \cdot cD^n}{cA^k \cdot cB^l}, \quad (7)$$

Может быть, легче осознать понятие сдвигов равновесия количественным образом, используя принцип *Ле-Шателье*. Он гласит, что если равновесие системы нарушено, она отреагирует таким образом, чтобы довести до минимума эти навязанные изменения. Так, в случае равновесия для формальдегида (3) любое повышение содержания НСНО в растворе будет снижено за счет стремления реакции сдвинуться вправо, производя большее количество метиленгликоля.

Что же сделано неверно? Этот простой расчет свидетельствует о том, что газы в атмосфере не обязательно находятся в равновесии. Это означает не то, что атмосфера очень неустойчива, а лишь то, что она не управляется химическим равновесием. Многие микрокомпонентные газы в атмосфере находятся в устойчивом состоянии. Оно относится к хрупкому балансу между поступлением и выходом газа в атмосферу. Понятие баланса между источ-

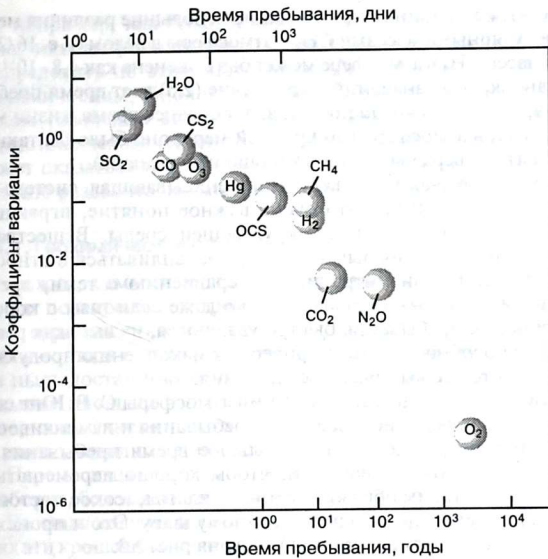


Рис. 2.3. Изменчивость следовых и других соединений в атмосфере как функция времени пребывания. Большие коэффициенты вариации отражают более высокую вариабельность. По Grimblecombe (1986).

ником газа для атмосферы и стоком этого газа является крайне важным. Ситуация часто описывается с помощью уравнения:

$$F_{\text{вх}} = F_{\text{вых}} = A/\tau, \tag{2.5}$$

где $F_{\text{вх}}$ и $F_{\text{вых}}$ — это потоки в атмосферу и из нее, A — общее количество газа в атмосфере и τ — время пребывания газа в атмосфере.

При состоянии устойчивости приход должен быть равен расходу. Представьте атмосферу в виде дырявого ведра, в которое льется вода из крана. Ведро наполняется, пока давление растет и утечка становится равной притоку. Можно сказать, что в этот момент система устойчива.

Приток метана в атмосферу происходит со скоростью $500 \text{ Тг} \cdot \text{год}^{-1}$ (т. е. $500 \cdot 10^9 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$). Содержание CH_4 в атмосфере составляет 1,7 ppm. Общая масса атмосферы равна

$5,2 \cdot 10^{18}$ кг. Если принять во внимание небольшие различия между молекулярными массами CH_4 и атмосферы в целом (т. е. 16/29), общая масса CH_4 в атмосфере может быть оценена как $4,8 \cdot 10^{12}$ кг. Подстановка этих значений в уравнение (2.5) дает время пребывания 9,75 лет. Это число представляет среднее время жизни молекулы CH_4 в атмосфере (по крайней мере, оно было бы таким, если бы атмосфера была очень хорошо перемешана).

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

Знаменитый специалист по химии атмосферы С. Е. Юнг сделал важное наблюдение о времени пребывания и изменчивости газов в атмосфере. Если у газа большое время пребывания, у него будет достаточно времени, чтобы хорошо перемешаться в атмосфере, и таким образом можно ожидать высокое постоянство его концентраций по всему земному шару. Это и происходит, а результаты измерений показаны на рис. 2.3.

2.4. Природные источники

Поскольку в глобальном масштабе атмосферу можно рассматривать как находящуюся в состоянии равновесия, была создана модель, в которой атмосфера представлена как система, имеющая источники, резервуар (это сама атмосфера) и стоки, пребывающие в хрупком равновесии. Источники должны быть достаточно стабильными в течение длительного периода, в противном случае равновесие сдвинется. На языке нашей предыдущей аналогии уровень воды в дырявом ведре изменится.

Наиболее известный и тревожный пример такого сдвига — это увеличение источников CO_2 из-за потребления огромных количеств ископаемого топлива в процессе человеческой деятельности, вызвавшем продолжительное возрастание концентрации CO_2 в атмосфере. Предсказываемое повышение температуры вследствие парникового эффекта более подробно изложено в гл. 5.

Существует множество источников микрокомпонентов в атмосфере, которые можно разделить по различным категори-

ям, например, как геохимические, биологические и человеческие, или антропогенные. Некоторые из источников трудно распределить по этим категориям. Является ли лесной пожар геохимическим, биологическим или антропогенным источником (особенно если лес был посажен или пожар начался вследствие человеческой деятельности)? Хотя наше разделение может оказаться несколько нечетким, источники тем не менее полезно разделить по категориям именно таким образом.

2.4.1. Геохимические источники

Возможно, самыми мощными геохимическими источниками служат переносимая ветром пыль и морские брызги, поставляющие огромные количества твердых веществ в атмосферу. Пыль — это в основном почва аридных регионов Земли. Если эта пыль достаточно тонка, то она может распространяться на большие площади и играть важную роль в перераспределении материала. Однако часто химическое влияние пыли в атмосфере не столь очевидно из-за ее слабой химической активности¹⁾.

Переносимые ветром в виде частиц соли морские брызги, наоборот, более реакционноспособны в атмосфере.

Частицы соли из океанов гигроскопичны, и во влажных условиях эти крошечные кристаллы NaCl притягивают воду и образуют концентрированный капельный раствор или аэрозоль. В результате этот процесс принимает участие в образовании облаков. Капельки могут быть также местом протекания важных химических реакций в атмосфере. Если в капельках растворяются сильные кислоты (вставка 2.5), например азотная (HNO₃) или серная (H₂SO₄), то может образоваться соляная кислота (HCl). Считается, что этот процесс является важным источником HCl в атмосфере:



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

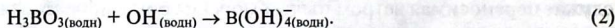
¹⁾ Вклад аэрозолей может быть очень значительным, см. В. А. Исидоров, «Органическая химия атмосферы». — С-Пб.: Химия, 1992. — Прим. ред.

ВСТАВКА 2.5. Кислоты и основания

Кислоты и основания — это важный класс химических соединений, поскольку они осуществляют контроль над реакциями в воде. Традиционно кислотами считались соединения, в результате диссоциации которых в воде появляются ионы водорода:



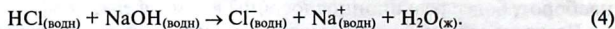
Определение кислоты, однако, было расширено принятием во внимание переноса электронов и охватывает широкий спектр соединений. Например, борная кислота (H_3BO_3), контролирующая кислотность морской воды, приобретает электроны от гидроксид-иона (OH^-):



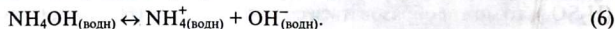
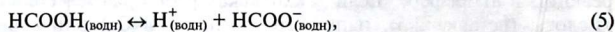
В большинстве случаев достаточно простого определения, и основаниями (или щелочами) можно считать соединения, которые вносят OH^- в водный раствор:



Кислоты и основания вступают в реакции нейтрализации, образуя растворенную соль и воду:



Различают два класса кислот и оснований — сильные и слабые. Считается, что соляная кислота (HCl) и гидроксид натрия (NaOH) [(1) и (4)] полностью диссоциируют в растворе с образованием ионов, поэтому их относят к «сильным». Слабые кислоты и основания диссоциируют лишь частично:



Диссоциация — это равновесный процесс, который удобно описать с помощью констант равновесия для диссоциации кислоты (K_a) и основания (K_b):

$$K_a = \frac{c\text{H}^+ \cdot c\text{HCOO}^-}{c\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (7)$$

$$K_b = \frac{c\text{NH}_4^+ \cdot c\text{OH}^-}{c\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \quad (8)$$

* Кислотные свойства океанской воды обычно определяются ее значением pH, которое обсуждается во вставке 2.10.

ВСТАВКА 2.6. Радиоактивное излучение

Некоторые элементы, встречающиеся в природе, радиоактивны. Это значит, что их ядра нестабильны и спонтанно распадаются с образованием ядер другого элемента. Уравнения реакций радиоактивного распада выглядят подобно уравнениям химических реакций, но в них должны быть отражены атомная масса участвующих элементов и типы частиц, излучаемых в виде радиации. Распад калия (^{40}K) записывается как



В этом преобразовании электрон калия захватывается ядром, протон которого превращается в нейтрон. Избыточная энергия теряется в виде γ -частицы, которая в сущности является фотоном, несущим большое количество электромагнитной энергии. Важным для атмосферы является образование устойчивой формы (изотопа) аргона, который излучается калийсодержащими породами Земли и накапливается в атмосфере. Некоторые элементы распадаются с образованием α -частицы, которая на самом деле является ядром гелия (He):



В процессе потери энергии α -частица захватывает электроны и становится ^4He в атмосфере. Другой источник гелия — это распад радия (Ra):



в результате которого образуется также инертный, но радиоактивный газ радон (Rn).

Наземные вулканы представляют, пожалуй, наибольший источник пыли, которая в результате особенно сильных извержений может выноситься и в стратосферу. Издавна известно, что вулканические частицы могут влиять на глобальную температуру, задерживая солнечный свет. Они также могут нарушать химические процессы на больших высотах. Вулканы служат также огромным источником не только пыли, но и таких газов, как диоксид серы (SO_2), CO_2 , HCl и фтористый водород (HF). Эти газы вступают в реакции в стратосфере, давая начало другим частицам, из которых важнейшей является H_2SO_4 , вырабатываемая косвенным путем из вулканических источников.

Необходимо понимать, что вулканы — это весьма непостоянный источник частиц как во времени, так и в пространстве. Сильные вулканические извержения редки. Бывает, что проходят годы без больших извержений и затем вдруг единовре-

менно высвобождается больше вещества, чем за многие предыдущие десятилетия. Извержения происходят в очень специфичных районах, где расположены действующие вулканы. Кроме крупных извержений, в результате которых большое количество вещества попадает в верхние слои стратосферы, следует учитывать и небольшие фумарольные выбросы из вулканических трещин и расселин, из которых газы медленно выходят в нижние слои атмосферы в течение очень длительного времени. Баланс между этими двумя типами вулканических источников точно неизвестен, хотя для SO_2 он составляет, вероятно, 50 : 50.

Радиоактивные элементы пород (вставка 2.6), в основном калий (K) и такие тяжелые элементы, как радий (Ra), уран (U) и торий (Th), могут высвобождать газы. Аргон (Ar) является результатом распада калия, а радон (Rn, радиоактивный газ с периодом полураспада 3,8 дней) — распада радия. Серии уран-ториевых распадов приводят к образованию α -частиц, являющихся ядрами гелия. Когда эти ядра захватывают электроны, гелий поступает в атмосферу.

Гелий не накапливается в атмосфере, поскольку он достаточно легкий газ и выносится в космос. Таким образом, концентрация гелия в состоянии устойчивости определяется балансом между его радиоактивным излучением из коры и потерей из верхних слоев атмосферы.

2.4.2. Биологические источники

В отличие от геологических источников биологические не являются крупным прямым источником поступления частиц в атмосферу, за исключением лесных пожаров. В табл. 2.2 показано, что лесные пожары служат значительным источником углерода (C), т. е. частиц сажи.

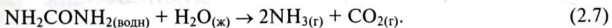
Таблица 2.2. Источники появления загрязняющего материала в виде частичек в атмосфере. По Gimblecombe (1986)

Источник	Глобальный привнос, Тг · год ⁻¹
Лесные пожары	35
Пыль	750
Морская соль	1500
Вулканическая пыль	50
Метеоритная пыль	1

Кроме того, живой лес играет большую роль в обмене газов с атмосферой. Основные газы атмосферы O_2 и CO_2 вовлечены в процессы дыхания и фотосинтеза. Однако лесами выделяются также огромные количества следовых органических соединений. Такие терпены, как пинен и лимонен, придают лесам их чудесный аромат. Леса являются также источниками органических кислот, альдегидов и других органических соединений (вставка 2.7).

Несмотря на очевидность того, что леса представляют мощный источник газов, особенно важную роль в генерации атмосферных следовых газов играют микроорганизмы. Метан — газ, который накапливается вследствие протекания реакций в анаэробных системах. Влажные почвы маршей и рисовников служат средой преобладания микроорганизмов так же, как и пищеварительный тракт жвачных животных, например крупного рогатого скота¹⁾.

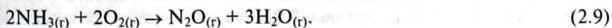
Почвы Земли богаты соединениями азота, дающими начало всему спектру активных химических процессов с участием азота, в результате которых накапливаются многие азотсодержащие следовые газы. Можно взять мочевины (NH_2CONH_2), присутствующую в моче животных, как типичное азотное соединение почв, накапливаемое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



Если почва, где произошел этот гидролиз, имела щелочную реакцию (см. вставку 2.5), то выделяется газообразный NH_3 , тогда как в условиях кислой среды он прореагирует с образованием иона аммония $NH_4^+_{(водн)}$:



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

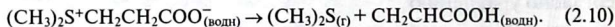


¹⁾ См. Заварзин Г. А. «Бактерии и состав атмосферы». — М.: Наука, 1984. — Прим. ред.

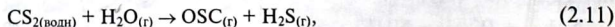
Это биологический источник оксида азота (N_2O), важного и достаточно устойчивого газа тропосферы. В природе протекают многие другие реакции с участием соединений азота, в процессе которых образуются газы NH_3 , N_2 , N_2O и оксид азота (NO).

Деятельность микроорганизмов в океанах также является мощным источником следовых газов. Морская вода обогащена растворенными сульфатами и хлоридами [и в меньшей степени солями других галогенов: фтора (F), брома (Br), йода (I)]. Морские микроорганизмы используют эти элементы в метаболизме, в результате чего образуют серу (S)- и галогенсодержащие следовые газы. Однако содержание азота в поверхностных морских водах настолько низкое, что в действительности океаны являются азотной пустыней. Это означает, что морская вода не служит достаточно большим источником азотсодержащих микрокомпонентных газов.

Органические сульфиды, продуцируемые морскими микроорганизмами, вносят особо существенный вклад в накопление серы в атмосфере. Наиболее типичным соединением является диметилсульфид [ДМС; $(CH_3)_2S$]. Это летучее соединение образуется морским фитопланктоном, например *Phaeocystis pouchetii*, в верхних слоях океана в процессе гидролиза бета-диметилсульфопропионата [ДМСП; $(CH_3)_2S^+CH_2CH_2COO^-$] до ДМС и акриловой кислоты ($CH_2=CHCOOH$):



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



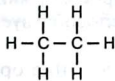
ВСТАВКА 2.7. Структура органических молекул

Органические молекулы содержат углерод, водород и часто другие неметаллы — кислород, азот, серу или галогены, например хлор. Сложность органических молекул такова, что часто целесообразнее представлять их в виде простых рисунков, чем записывать формулу. Как было уже показано во вставке 2.2, связи обозначаются в виде черточек между молекулами. Этот принцип используется для того, чтобы показать конфигурацию некоторых органических молекул, обсуждаемых в данной главе.

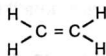
а) метан



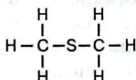
б) этан



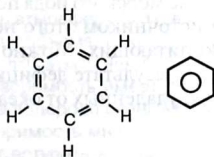
в) этен

г) трихлорфторметан
(Фреон - II)

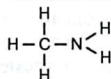
д) диметилсульфид



е) бензол (кольцо бензола)



ж) метиламин



з) толуол



и) фенол



к) бензо(α)пирен

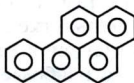


Рис. 1. Органические молекулы: метан (а); этан (б); этен (в) — обратите внимание на двойную связь; трихлорфторметан (Фреон-11) (г); диметилсульфид (д); бензол (е) — двойные связи становятся делокализованными, что изображается в виде кольца. Принято опускать атомы Н при символическом изображении бензола; метиламин (ж) — содержит аминогруппу (NH_2); толуол (з); фенол (и); бензо(α)пирен (к) — полициклический ароматический углеводород (ПАУ). Кольцо бензола особенно устойчиво, что позволяет ему быть связующим блоком более крупных молекул, например таких, как бензопирен.

и, несмотря на то что поток его в атмосферу меньше, чем ДМС, из его устойчивости следует, что он будет накапливаться в больших концентрациях. Эти серосодержащие газы малорастворимы в воде (вставка 2.8), что способствует их выходу из океанов в атмосферу.

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

2.5. Реакционная способность следовых веществ в атмосфере

Очевидно, что газы с коротким временем пребывания в атмосфере могут быть легко удалены. Некоторые из них удаляются в процессе поглощения растениями, твердыми веществами или водой. Однако наиболее частой причиной короткого времени пребывания газа в атмосфере служит протекание химических реакций.

Что заставляет газы вступать в реакции в атмосфере? Оказывается, большинство микрокомпонентных газов, перечисленных в табл. 2.3, не очень активно вступает в реакции с основными компонентами воздуха. На самом деле, наиболее реакционноспособной единицей в атмосфере является фрагмент молекулы воды, радикал гидроксила (OH). Этот радикал (реакционноспособный молекулярный фрагмент) образуется в результате фотохимически инициируемой последовательности реакций, которая запускается фотоном света, $h\nu$:



ВСТАВКА 2.8. Растворимость газов

Растворимость газов в жидкостях рассматривается обычно как равновесный процесс. Возьмем в качестве примера растворение карбонилсульфида (OSC):

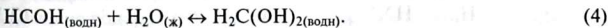


где $OSC_{(г)}$ и $OSC_{(водн)}$ обозначают концентрации карбонилсульфида в газообразной и жидкой фазах. Это равновесное взаимодействие обычно называют законом Генри в честь английского специалиста по физической химии, работавшего в XVIII в. Константа Генри (K_H) описывает равновесие. Используя давление (p) для описания концентрации (c) $OSC_{(г)}$ в газовой фазе, имеем:

$$K_H = \frac{c OSC_{(водн)}}{p OSC_{(г)}}. \tag{2}$$

Если взять атмосферу (атм) в качестве единицы давления и моль · л⁻¹ как единицу объема, то константа Генри будет иметь единицу измерения моль · л⁻¹ · атм⁻¹. Чем больше значение константы Генри, тем большую растворимость имеет газ. Из табл. 1 видно, что растворимость пероксида водорода очень велика, а кислорода намного меньше.

Растворимость многих очень важных газов ограничена, но часто они могут вступать в реакции в воде, что увеличивает их растворимость. Возьмем обычную диссоциацию формальдегида (НСОН), который быстро гидролизуется до метиленгликоля [H₂C(OH)₂]:



Второе равновесие сдвинуто так сильно вправо, что растворимость повышается почти в 2000 раз.

Таблица 1. Некоторые константы Генри при 15 °С

Газ	K_H , моль · л ⁻¹ · атм ⁻¹
Перекись водорода	2 · 10 ⁵
Аммиак	90
Формальдегид	1,7
Диметилсульфид	0,14
Дисульфид углерода	0,035
Озон	0,02
Кислород	0,0015
Оксид углерода	0,001

Таблица 2.3. Время пребывания следов газов в естественной атмосфере. По Brimblecombe (1986)

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

Радикал OH может вступать в реакции со многими соединениями атмосферы, поэтому у него короткое время пребывания, и скорости реакций его больше, чем у такого распространенного газа, как O_2 . Реакция между диоксидом азота (NO_2) и радикалом OH приводит к образованию HNO_3 , важной составляющей кислотных дождей:



С другой стороны, кинетические измерения в лаборатории (цель которых — установить скорость реакции) показали, что газы, у которых низкие скорости реакций с радикалом OH, имеют большое время пребывания в атмосфере. В табл. 2.3 показано, что COS, N_2O и даже CH_4 имеют большое время пребывания. ХФУ (хлорфторуглеводороды: охлаждающие вещества и распыляющие вещества аэрозолей) также ограниченно вступают в реакции с OH. Подобные газы накапливаются в атмосфере и со временем просачиваются в стратосферу. Там имеют место совершенно другие химические процессы, в которых преобладает не OH, а атомарный кислород (т. е. O). Газы, реагирующие с атомарным кислородом стратосферы, могут препятствовать образованию O_3 по реакции



и отвечать за истощение озонового слоя стратосферы (вставка 2.9).

ВСТАВКА 2.9. Озон

Образование озона (O_3) — это фотохимический процесс с использованием энергии света. Чем меньше длина волны света, тем больше энергии он несет. Чтобы разорвать на части молекулу кислорода (O_2), требуется ультрафиолетовое излучение (УФ) с длиной волны меньше 242 нм:



Фотон УФ обозначен здесь $h\nu$. Как только образовались атомы кислорода (O), они взаимодействуют с образованием O_2 :



Образование O_3 в результате фотохимического процесса может быть уравновешено реакциями, вследствие которых O_3 разрушается. Это можно записать в виде



вместе с дополнительной реакцией, описывающей разрушительный для атомов кислорода процесс:



Отметим присутствие «третьего тела» M, которое забирает избыточную энергию в процессе реакции. Этим третьим телом может быть O_2 или молекула азота (N_2). Без «третьего тела» образовавшаяся молекула O_2 может распасться снова. Эти принципиально «только кислородные» реакции не полно описывают химию O_3 , поэтому надо принимать во внимание водород (H)-, азот (N)- и хлор (Cl)-содержащие формы:



что в сумме дает



Подобные реакции могут быть записаны для других форм, например окиси азота (NO), попадающей из двигателей сверхзвуковой авиации, или закиси азота (N_2O), которая проходит через тропопаузу и проникает в стратосферу:



$N_2O_{(r)}$ может вступить в реакцию (9) через начальную ступень:



ВСТАВКА 2.9. (Продолжение)

Последовательность реакций для хлора из хлорфторуглеродородов (ХФУ) такова:



Каждая из этих трех пар реакций [(7)–(8), (9)–(10), (12)–(13)] суммируется так, что O_3 и атомарный кислород разрушаются, в то время как молекулы OH , NO или Cl возобновляются. Таким образом, они могут рассматриваться как катализаторы разрушения O_2 . Катализаторы — это химические формы, которые облегчают реакцию, но в результате не происходит их потребления или образования. Важным моментом для химии стратосферного O_3 в этих каталитических цепях реакций является то, что единственная молекула загрязнителя может служить причиной разрушения большого количества молекул O_3 .

Это значит, что ХФУ — одни из первых разрушителей озонового слоя стратосферы (вопрос далее обсуждается в гл. 5). Отметим, что соединения азота также разрушительны для O_3 , если переносятся в стратосферу, поскольку они включаются в простые последовательности реакций. Нами уже было сказано, что NO_2 тропосферы вряд ли будет перенесен в стратосферу (2.14). Однако именно азотные соединения из выхлопов самолетов коммерческой сверхзвуковой авиации, летающих на больших высотах, были первыми предполагаемыми значительными загрязнителями. В этом случае газам не обязательно было иметь низкую реакционную способность и медленно проникать в стратосферу — они вносились непосредственно из авиационных двигателей. Большой стратосферный воздушный флот не возник, поэтому внимание в настоящее время сосредоточилось на N_2O , гораздо более инертном оксиде азота, который образуется на уровне земли и способен легко проникать в стратосферу. Этот газ выделяется как в результате биологической активности в плодородных почвах (разд. 2.4.2), так и вследствие ряда процессов сгорания, наиболее интересными из которых являются происходящие в автомобильных двигателях с каталитическими преобразователями.

Подводя итог, отметим, что некоторые реакции приводят к образованию частиц в атмосфере. Большинство частиц быстро удаляется с дождями и поэтому имеет время пребывания, близкое к 4–5 дням пребывания атмосферной воды. С другой стороны, очень мелкие частицы, размером порядка 0,1–1 мкм, не столь эффективно удаляются с дождевыми каплями и имеют гораздо более длительное время пребывания.

2.6. Городская атмосфера

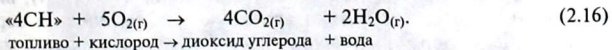
В предыдущем разделе мы начали рассматривать влияние человека на атмосферу. Изменения, вызванные человеком, значительны, хотя иногда и неуловимы в глобальном масштабе. Именно в атмосфере городов влияние человека выражено наиболее ярко, поэтому протекающие здесь химические процессы необходимо рассмотреть как отдельный случай.

В городской среде присутствуют загрязняющие вещества, непосредственно выброшенные в атмосферу, они называются первичными загрязнителями. Дым — это наглядный пример первичного загрязнителя. Многие соединения, однако, подвергаются реакциям в атмосфере, как видно из предыдущего раздела. Продукты таких реакций называются вторичными загрязнителями. Таким образом, многие первичные загрязнители могут вступать в реакции с образованием вторичных. Именно различие между первичным и вторичным загрязнением лежит в основе понимания разницы между двумя отдельными типами загрязнения воздуха, оказывающими влияние на наиболее крупные города.

2.6.1. Лондонский смог — первичное загрязнение

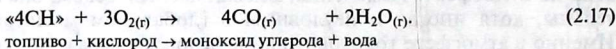
Загрязнение воздуха городов происходит в основном в результате процессов сгорания. В древности такие города, как императорский Рим, испытывали затруднения из-за загрязнений, связанных с древесным дымом. Однако именно переход к сжиганию ископаемого топлива вызвал быстрое развитие проблем, обусловленных с загрязнением воздуха. Жители Лондона сжигали уголь с XIII века. Беспокойство и желание отрегулировать этот процесс возникли почти сразу же из-за ошутимого и весьма странного запаха. Жители средневекового Лондона считали, что с этим запахом могли быть связаны заболевания.

Топливо обычно состоит из углеводов, за исключением в основном экзотических применений, таких, как ракетная промышленность, где иногда используются азот, алюминий (Al) и даже бериллий (Be). Опишем обычный процесс сгорания согласно уравнению

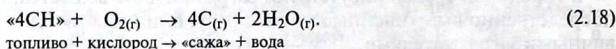


Этот процесс не производит впечатления особо опасной деятельности, поскольку ни CO_2 , ни вода не являются слишком токсичными. Рассмотрим, однако, ситуацию, когда в процессе

сжигания имеет место недостаток кислорода, что может случиться внутри двигателя или котла. Теперь уравнение можно записать так:



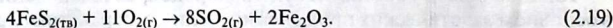
Здесь образуется оксид углерода (CO), ядовитый газ. Если кислорода еще меньше, можно получить углерод (т. е. сажу):



При низких температурах и в случаях относительно небольшого количества O₂ реакции пиролиза (т. е. реакции, когда разрушение происходит в результате нагревания) могут вызвать изменения в расположении атомов, приводящие к образованию полициклических ароматических углеводородов в процессе сжигания (см. вставку 2.7). Наиболее печально известен — бензо(α)пирен, Б(α)П, соединение, вызывающее рак.

Таким образом, несмотря на то, что сжигание топлива первоначально кажется безвредным, оно может привести к образованию ряда загрязняющих соединений углерода. Когда были созданы первые паровые двигатели, инженеры полагали, что избыток кислорода поможет преобразовать весь углерод в CO₂. Поэтому они приняли философию «сжигания своего собственного дыма», что хотя и потребовало большого мастерства для осуществления, но в результате имело лишь ограниченный успех.

Кроме того, загрязнение воздуха могут вызвать вещества, входящие в состав топлива. Наиболее распространенной и причиняющей беспокойство примесью в ископаемом топливе является сера (S), частично представленная в виде минерала пирита, FeS₂. В некоторых углях может содержаться до 6% серы, которая превращается при сжигании в SO₂:



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

Если рассмотреть состав различных топлив (табл. 2.4), видно, что они содержат сильно варьирующие количества серы. Наибольшее содержание серы найдено в углях и горючих маслах. Это виды топлива, используемые в стационарных источниках, таких, как котлы, печи (и традиционные паровые двигатели), домовые трубы, паровые турбины и электростанции.

Таблица 2.4. Содержание серы в топливах

Топливо	S, %
Уголь	0,2–0,7
Горючие масла	0,5–0,4
Кокс	1,5–2,5
Дизельное топливо	0,3–0,9
Бензин	0,1
Керосин	0,1
Дерево	Очень мало
Природный газ	Очень мало

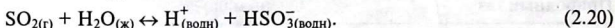
Серное загрязнение и, конечно, дым в атмосфере городов обусловлены прежде всего стационарными источниками. Сажу также связывают в основном со стационарными источниками. Паровозы и пароходы вызывали дополнительные затруднения, но именно стационарные источники были наиболее значительными.

Для многих людей SO_2 и сажа стали воплощением проблем, связанных с загрязнением воздуха городов. Сажа и SO_2 являются, очевидно, первичными загрязнителями, поскольку они образуются прямым путем из хорошо известного загрязняющего источника и проникают в атмосферу в этой форме.



Рис. 2.4. Лондонский смог 1952 года. Фотография, любезно предоставленная Popperfoto Northampton, Англия.

Классические случаи загрязнения воздуха в Лондоне имели место зимой в условиях сырости и тумана. Использование топлива было максимальным, и воздух был практически неподвижным. Одновременное присутствие тумана (англ. fog) и дыма (англ. smoke) привело к возникновению слова «смог» (англ. smog = sm[oke + f]og), которое сейчас часто используется для описания загрязнения воздуха вообще (рис. 2.4). Диоксид серы хорошо растворим и поэтому может растворяться в воде, которая конденсируется вокруг частиц дыма:



ВСТАВКА 2.10. Шкала pH

Кислотность водных растворов часто описывается с помощью шкалы pH. Кислоты (см. вставку 2.5) повышают концентрацию водородных ионов (H^+) в растворе и значение pH такого раствора определяется как

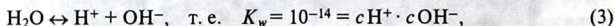
$$\text{pH} = -\lg(c\text{H}^+_{(\text{водн})}). \quad (1)$$

Строго говоря, $c\text{H}^+_{(\text{водн})}$ должна означать активность ионов водорода ($a\text{H}^+_{(\text{водн})}$), но в данном случае можно представить ее подобной концентрации, выраженной в единицах моль \cdot л $^{-1}$

Можно записать похожее отношение, определяющее pOH:

$$\text{pOH} = -\lg(c\text{OH}^+_{(\text{водн})}). \quad (2)$$

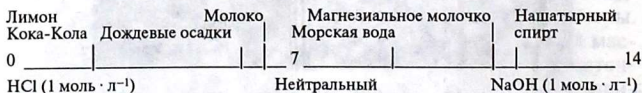
Однако величина pH связана с pOH через равновесие, описывающее диссоциацию воды:



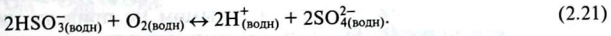
таким образом, $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Важно отметить, что это логарифмический масштаб и поэтому нельзя усреднять pH растворов (хотя можно усреднить концентрации H^+).

По шкале pH значение 7 считается нейтральным. Это точка, в которой $c\text{H}^+ = c\text{OH}^-$. Существует ряд других важных в отношении окружающей среды значений шкалы (размах которой традиционно принят от 0 до 14).



Следы металлов-загрязнителей [железа (Fe) или марганца (Mn)] катализируют переход растворенного SO_2 в H_2SO_4 (см. вставку 2.9 для определения катализатора):



Серная кислота обладает большим сродством к воде, поэтому образовавшаяся капелька дополнительно адсорбирует воду. Капельки постепенно растут и туман сгущается, достигая очень низких значений pH (вставка 2.10).

Ужасные туманы беспокоили Лондон на пороге прошлого столетия, когда Шерлок Холмс и Джек Потрошитель шагали по улицам столицы. Случаи легочных болезней неизменно учащались во время продолжительного зимнего тумана — ничего удивительного, учитывая, что капельки тумана содержали H_2SO_4 . Медицинские архивариусы в викторианской Англии сознавали, что туманы влияют на здоровье, но они наравне с другими не могли издать законы об уничтожении дыма. Даже там, где было желание и энтузиазм в Европе и в Северной Америке, которые боролись за изменения, техника была совершенно неспособна достигнуть ощутимых улучшений. Те улучшения, которые действительно происходили, были связаны чаще всего с изменениями вида топлива, местоположения предприятия или климата.

2.6.2. Смог Лос-Анджелеса — вторичное загрязнение

Загрязнители воздуха, которые обсуждались до сих пор, поступали из стационарных источников. Традиционно в результате индустриальной и хозяйственной деятельности в больших городах сжигался уголь. Переход в XX веке к топливам, получаемым из бензина, привел к возникновению совершенно нового вида загрязнения воздуха, связанного с более высокой летучестью жидких топлив. Автотранспорт как важнейший потребитель жидкого топлива стал основным источником современного загрязнения воздуха. Однако загрязнители, которые действительно вызывают проблемы, сами по себе не выбрасываются автотранспортом. Скорее, они образуются в атмосфере в результате реакций первичных загрязнителей, таких, как NO, с негоревшим топливом, поступающим непосредственно из автомобилей. Химические реакции, приводящие к образованию вторичных загрязнителей, протекают наиболее эффективно при солнечном свете, поэтому возникающее загрязнение воздуха называется фотохимическим смогом.

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

Хотя традиционно загрязнение воздуха и смог считали тесно взаимосвязанными, всегда находились исследователи, полагавшие, что не только дым вносит вклад в загрязнение воздуха. Сейчас мы рассмотрим, как примеси в топливе дают начало другим загрязнителям. Тот факт, что топливо сжигается не в O_2 , а в воздухе, также имеет важные последствия. Известно, что воздух является смесью O_2 и N_2 . При высокой температуре в пламени молекулы в воздухе могут распадаться и даже молекулы сравнительно инертного N_2 подвергаются реакциям:

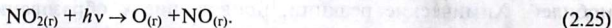


Согласно уравнению (2.23) образуется атом кислорода, который входит в уравнение (2.22). Однажды возникший в пламени атом кислорода будет воссоздаваться и участвовать во всей цепочке реакций, приводящих к образованию NO . Если просуммировать эти две реакции, получим



Уравнения показывают, как оксиды азота образуются в пламени. Они появляются потому, что топливо сжигается скорее в воздухе, нежели только в O_2 . Кроме того, некоторые топлива содержат соединения азота в качестве примесей, и в результате продукты сгорания этих примесей служат дальнейшим источником оксидов азота (т. е. NO_x , сумма NO и NO_2).

Окисление оксида азота в смоге дает диоксид азота (вставка 2.11), бурый газ. Этот цвет означает, что газ поглощает свет, фотохимически активен и претерпевает диссоциацию:



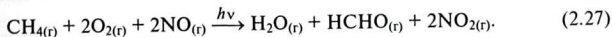
Таким образом, согласно уравнению (2.25) вновь возникает оксид азота, но также одиночный и реакционноспособный атом

кислорода, который может вступать в реакции с образованием O_3 :



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

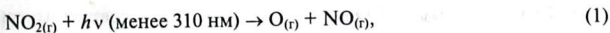
Летучие органические соединения, высвобождаемые благодаря использованию топлив на основе бензина, способствуют превращению NO в NO_2 . Эти реакции очень сложные, но их можно упростить, взяв простую органическую молекулу, например CH_4 , для описания выхлопов от автотранспорта:



В этой реакции происходят две вещи. Во-первых, образуется NO_2 , во-вторых, углеводород топлива окисляется до альдегида (т. е. молекулы, содержащей CHO -группу). В приведенной реакции это формальдегид ($HCHO$). Альдегиды раздражают глаза и при высоких концентрациях канцерогенны. Уравнение упрощенно показывает чистые реакции, протекающие в фотохимическом смоге. Во вставке 2.11 этот процесс описан более детально. Там подчеркивается роль повсеместно встречающегося радикала OH^- в активизации химических реакций в атмосфере.

ВСТАВКА 2.11. Реакции в фотохимическом смоге

Реакции, в которые входят оксиды азота (NO и NO_2), лежат в основе фотохимического смога:

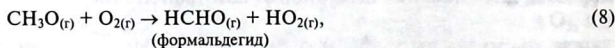
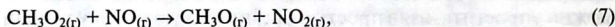
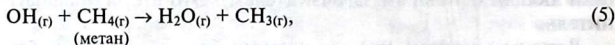


Традиционно эти процессы, в ходе которых разрушается и образуется диоксид азота (NO_2), представляют в виде некоего равновесия, описываемого константой равновесия, связывающей парциальные давления двух оксидов азота и O_3 :

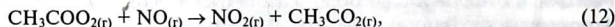
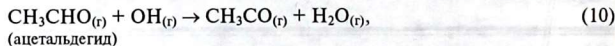
$$K = \frac{p_{NO} \cdot p_{O_3}}{p_{NO_2}}. \quad (4)$$

ВСТАВКА 2.11. (Продолжение)

Если бы мы увеличили концентрацию NO_2 (таким образом, чтобы при этом не использовался O_3), тогда равновесие поддерживалось бы за счет увеличения концентрации O_3 . Это происходит в фотохимическом смоге через посредничество радикалов гидроксила (OH) в процессе окисления углеводородов. Рассмотрим метан (CH_4) в качестве простого примера этого процесса:

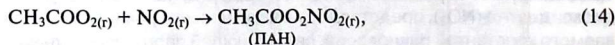


Эти реакции показывают превращение оксида азота (NO) в NO_2 и простого алкана типа CH_4 в альдегид, в данном случае формальдегид (HCHO). Заметим, что радикал OH восстанавливается, поэтому может считаться в некотором роде катализатором. Несмотря на то что реакция протекает в фотохимическом смоге, воздействие радикала OH на большие и более сложные органические молекулы более быстрое. Альдегиды также могут претерпевать воздействие радикалов OH :



Метил-радикал (CH_3) из уравнения (13) может возвращаться в уравнение (6).

Важным дополнением к этому ряду реакций является следующая:



приводящая к образованию раздражающего глаза пероксиацетилнитрата (ПАН).

Смог, обнаруженный в бассейне Лос-Анджелеса, сильно отличается от того, который обсуждался ранее как типичный для городов, где сжигают уголь. Когда образуется лос-анджелесский смог, тумана нет и видимость не уменьшается до нескольких метров, что было характерно для лондонских туманов. Конечно, быстрее всего смог Лос-Анджелеса образуется в солнечные дни. Лондонские туманы развеивались ветром, но легкие морские бризы в бассейне Лос-Анджелеса удерживают загрязнение вблизи гор и препятствуют его попаданию в море. Загрязнение также не может подниматься вверх в атмосфере, поскольку задерживается инверсионным слоем: воздух в нижнем слое холоднее, чем наверху, и шапка теплого воздуха препятствует поднятию холодного и распространению загрязнителей. Полный список различий смогов Лос-Анджелеса и Лондона приводится в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Сравнение смогов Лос-Анджелеса и Лондона. По Raiswell *et al.* (1980)

Характеристика	Лос-Анджелес	Лондон
Температура воздуха	От 24 до 32 °С	От -1 до 4 °С
Относительная влажность	< 70%	85% (+ туман)
Тип температурных изменений	Падение на высоте 1000 м	Излучение на высоте нескольких сотен метров
Скорость ветра	< 3 м · с ⁻¹	Безветренно
Видимость	< 0,8–1,6 км	< 30 м
Месяцы наиболее частого появления	Август–сентябрь	Декабрь–январь
Основные топлива	Бензин	Уголь и бензин
Основные составляющие	O ₃ , NO, NO ₂ , CO, органические вещества	Частички вещества, CO, соединения S
Тип химической реакции	Окислительная	Восстановительная
Время максимального сгущения	Полдень	Раннее утро
Основные воздействия на здоровье	Временное раздражение глаз (ПАН)	Раздражение бронхов, кашель (SO ₂ /копоть)
Повреждающиеся материалы	Трескается резина (O ₃)	Железо, бетон

2.7. Загрязнение воздуха и здоровье

В п. 2.6.1 было показано, что насыщенные кислотой частицы сажи в атмосфере Лондона приносили большой вред здоровью людей. Загрязнители в атмосфере все еще вызывают беспокойство из-за их влияния на здоровье людей, хотя в настоящее время необходимо принимать во внимание более широкий спектр потенциально вредных следовых веществ. Фотохимический смог, с которым сталкиваются все чаще в современных городах, создает в них атмосферу, непохожую на дымный воздух городов в прошлом. В отличие от угля бензин как топливо дает мало дыма.

Два газа, особенно характерные для фотохимического смога, O_3 и оксиды азота, ухудшают дыхание. Озон ослабляет работу легких, тогда как оксиды азота при высоких концентрациях более всего опасны для астматиков. Кислородсодержащие соединения типа альдегидов вызывают раздражение глаз, носа и горла, а также головную боль в периоды смога. На раздражение глаз наиболее часто жалуются в Лос-Анджелесе и других городах с фотохимическим смогом. Его связывают в основном с группой азотсодержащих органических соединений, которые образуются в результате реакций между оксидами азота и различными органическими соединениями дыма (см. вставку 2.11). Наиболее известный из этих азотсодержащих раздражителей для глаз — пероксиацетилнитрат, который часто называют ПАН.

Фотохимический смог — не единственная проблема, создаваемая транспортом. С автомобилями связывают и другие загрязнители, например свинец (Pb) и бензол (C_6H_6). Успех использования тетракилов свинца в качестве антидетонаторов для улучшения работы автомобильных двигателей привел к тому, что в странах, где много автомобилей, сконцентрировались очень большие количества свинца. Особенно много его осаждалось в городах и вблизи наиболее загруженных дорог. Свинец токсичен, и с ним связан ряд проблем, относящихся к здоровью. Пожалуй, наиболее тревожны результаты исследований (правда, трудно воспроизводимых), дающие основание предполагать, что сравнительно низкие концентрации свинца снижают умственные способности детей.

Не содержащий свинца бензин был предложен в США в 1970-х, чтобы в машинах могли использоваться каталитические конвертеры. С тех пор не содержащий свинца бензин стал ис-

пользоваться более широко. Имеются свидетельства того, что концентрация свинца в крови снизилась параллельно уменьшению автомобильного источника свинца. Тем не менее пониженные количества свинца в атмосфере может быть все еще недостаточным, чтобы уменьшить до удовлетворительного уровня возможные неуправляемые воздействия на здоровье детей. Причина заключается в том, что количество потребляемой пищи у детей велико относительно веса тела. Таким образом, дети скорее, чем взрослые, получают относительно большие количества свинца с едой и водой. Хотя часть свинца могла поступить в пищевые продукты из атмосферы, свинец в пище может появиться также в процессе ее переработки.

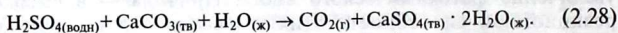
Бензол — другой загрязняющий компонент из автомобильных топлив. Он естественным путем присутствует в неочищенной нефти и является полезным компонентом, поскольку предотвращает преждевременное возгорание не содержащего свинца бензина (производственный процесс обычно построен так, чтобы концентрация бензола составляла около 5%). Существуют свидетельства того, что в некоторых районах (например, Мехико Сити), где перешли на виды топлива с высокими концентрациями ароматических углеводородов, произошло резкое увеличение фотохимического смога. Причина — в высокой реакционной способности этих углеводородов в городской атмосфере. Отсюда видно, что решение одной очевидной экологической проблемы (свинец из бензина) может породить другую гораздо более острую (т. е. увеличившийся фотохимический смог из-за реакционноспособных ароматических соединений).

Бензол является также потенциальным возбудителем рака. Считается, что более 10% бензола, используемого обществом ($33 \text{ Мт} \cdot \text{год}^{-1}$), в конце концов теряется в атмосфере. Высокие концентрации бензола можно обнаружить в воздухе городов, и они могут увеличить количество заболеваний раком. Обнаружение этого источника затруднено из-за значительной роли других источников бензола для людей, например табачного дыма. Другим ароматическим соединением, присутствующим в больших концентрациях в бензине, является толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Толуол с меньшей вероятностью, чем бензол, может вызывать рак, но он имеет ряд нежелательных качеств. Возможно, наиболее важной является его реакция с образованием соединения типа ПАН, пероксибензилнитрата, который служит потенциальным раздражителем глаз.

2.8. Последствия загрязнения воздуха

В прошлом, когда дым являлся главным загрязнителем воздуха, было легко увидеть его воздействие. Даже в настоящее время видны черные вкрапления на старых зданиях во многих больших городах. Кроме того, одежда была запачканной, занавески и портьеры почерневшими, страдали растения. Городские садовники тщательно выбирали только наиболее устойчивые растения. Несколько десятилетий назад деревья вблизи промышленных центров были настолько почерневшими, что светлоокрашенные мотыльки не могли больше маскироваться. Меланиновые (темные) формы распространились, поскольку хищники не могли их легко увидеть. Растения также очень чувствительны к SO_2 и, по-видимому, первое из последствий заключается в ингибировании фотосинтеза.

Обычный смог накапливался путем сжигания угля, содержащего, кроме дыма, диоксид серы SO_2 и продукт ее окисления, H_2SO_4 . Серная кислота является сильным агентом коррозии, поражает ржавчиной полосы железа и выветривает строительные камни. Архитекторы иногда жалуются на слои сульфата, повреждающего до 10 см толщи карбонатных пород по реакции

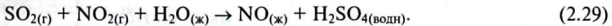


Серная кислота превращает известняк (CaCO_3) в гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Это серьезная порча, поскольку гипс растворим и растворяется дождем. Вероятно, более важным является то, что гипс занимает больший объем, чем известняк, в результате чего возникает механическое давление и камень разрывается изнутри.

Дизельный транспорт все более популярен в Европе, и это не ограничивается только крупным транспортом. В настоящее время многие автомобили стали дизельными из-за более низкой цены на топливо. Преимущество дизельных топлив состоит в том, что они не содержат свинца. Однако процесс подачи топлива в дизельные двигатели приводит к тому, что топливо распыляется в виде капелек внутри двигателя. Последние не всегда полностью сгорают, в результате чего дизельные двигатели могут выделять большое количество дыма, если неправильно отрегулированы. Дизельное топливо не только вносит существенный вклад в загрязнение городского воздуха: его частички богаты канцерогенными полиароматическими углеводородами (ПАУ).

В современной городской атмосфере особенно опасным в отношении здоровья загрязнителем может быть O_3 . Кроме того, этот реакционноспособный газ очень быстро разрушает двойные связи органических молекул (см. вставку 2.7). Полимерным материалом с большим количеством двойных связей является резина, которая повреждается и трескается под воздействием O_3 . Покрышки и щетки стеклоочистителей особенно чувствительны к окислителям, несмотря на то, что новейшие синтетические резины имеют двойные связи, защищенные другими химическими группами, которые делают их более устойчивыми к разрушению посредством O_3 .

Многие пигменты и красители также разрушаются O_3 . Обычно это приводит к тому, что краска блекнет. Отсюда следует, что в художественных галереях загрязненных городов необходимо фильтровать воздух, особенно в помещениях, где находятся коллекции картин, написанных с использованием обычных красящих веществ, наиболее чувствительных к O_3 . Оксиды азота, присутствующие в фотохимических смогах, также могут повреждать пигменты. Возможно, что оксиды азота увеличивают скорость разрушения строительных камней, но недостаточно ясно, как это происходит. Некоторые исследователи высказывали мнение, что NO_2 увеличивает эффективность образования H_2SO_4 на поверхности камней в городах с умеренными концентрациями SO_2 :



Другие исследователи предполагали, что соединения азота в загрязненной атмосфере способствовали более эффективному росту микроорганизмов на поверхности камней и увеличивали биологически опосредованное разрушение. Существует также возможность того, что в результате протекания реакций в газовой фазе образуется HNO_3 [см. (2.14)], которая непосредственно выпадает на карбонатные породы.

Наконец, необходимо напомнить, что не только материалы разрушаются фотохимическим смогом, но и растения особенно чувствительны к современным атмосферным загрязнителям. Вспомните, что именно эта чувствительность привела Хааген-Смита к признанию необычности лос-анджелесского смога. Озон повреждает растения путем изменения «проницаемости» клеток для важных ионов типа калия. Ранние симптомы такого повреждения проявляются в виде мокрых областей на листьях.

Городское загрязнение воздуха остается вопросом большого общественного внимания. Хотя традиционные проблемы дыма и SO_2 из стационарных источников во многих городах стали делом прошлого, однако возникают все новые проблемы. В частности, автомобили и использование летучих топлив привели к повсеместному появлению фотохимического смога. Отсюда последовал подъем в издании законов о снижении эмиссии органических соединений в атмосферу.

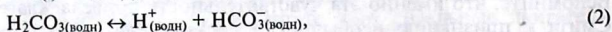
2.9. Процессы удаления

Итак, мы узнали об источниках микрокомпонентных газов и поллютантов в атмосфере и путях их химических изменений. Теперь необходимо рассмотреть процессы удаления, чтобы завершить примененную для микрокомпонентных газов модель источник—резервуар—сток.

В нашем обсуждении была подчеркнута важность радикала OH как ключевой единицы, стимулирующей протекание реакций в атмосфере. Воздействие обычно происходит посредством отщепления атома водорода и последующих реакций с участием кислорода и оксидов азота (как показано во вставке 2.11) и служит напоминанием того, что основным процессом трансформации, происходящим в атмосфере, является окисление. Вряд ли это неожиданно в атмосфере, где преобладает кислород. Итак, можно утверждать, что в результате протекания реакций в атмосфере микрокомпонентные газы окисляются.

ВСТАВКА 2.12. Подкисление дождевых капель

Во вставке 2.8 было показано, как реакции влияют на растворимость газов. Для некоторых газов возможно протекание более сложных реакций гидратации в воде, которые влияют на величину pH (см. вставку 2.10). Наиболее известной из этих реакций является растворение диоксида углерода (CO_2), который придает природной дождевой воде характерное для нее значение pH :



Уравнение (3) не является важным для атмосферы, таким образом, значение pH капельки воды в равновесии с атмосферным CO_2 может быть определено путем комбинирования двух первых уравнений для

равновесных констант, которые управляют растворением (т. е. закона Генри, обсуждавшегося во вставке 2.8) и диссоциацией. Если угольная кислота (H_2CO_3) — это единственный источник протонов, то cH^+ должно быть обязательно равно $cHCO_3^-$. Условие равновесия для уравнения (2) может быть записано так:

$$K' = \frac{cH^+ \cdot cHCO_3^-}{cH_2CO_3} = \frac{(cH^+)^2}{cH_2CO_3} \quad (4)$$

Константа Генри, определяемая с помощью уравнения (1), равна:

$$K_H = \frac{cH_2CO_3}{pCO_2}, \quad (5)$$

откуда cH_2CO_3 соответствует $K_H \cdot pCO_2$, что можно подставить в уравнение (4):

$$K' = \frac{(cH^+)^2}{K_H \cdot pCO_2} \quad (6)$$

Преобразовав, получим

$$cH^+ = (K_H K' pCO_2)^{1/2} \quad (7)$$

Подставляя нужные значения равновесных констант (табл. 1) и взяв парциальное давление CO_2 (pCO_2) равным $336 \cdot 10^{-4} \%$, т. е. $3,6 \cdot 10^{-4}$ атм, получим концентрацию водородных ионов (H^+), равную $2,4 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$, или pH 5,6.

Диоксид серы (SO_2) находится в атмосфере в гораздо меньших концентрациях, но он имеет бoльшие растворимость и константу диссоциации. Приведем уравнения, аналогичные таковым для CO_2 :



и, вновь преобразовав, получим

$$cH^+ = (K_H K' pSO_2)^{1/2} \quad (10)$$

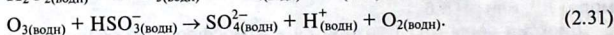
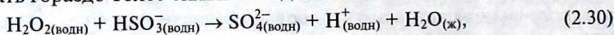
Если небольшое количество SO_2 присутствует в воздухе в концентрации $5 \cdot 10^{-9}$ атм (что вполне вероятно для воздуха над континентами), можно получить значение pH 4,85. Таким образом, даже низкие концентрации SO_2 имеют огромное влияние для капельки воды.

Таблица 1. Константы Генри и первые константы диссоциации для атмосферных газов, претерпевающих гидролиз

Газ	K_H , моль \cdot л $^{-1} \cdot$ атм $^{-1}$	K' , моль \cdot л $^{-1}$
Диоксид серы	2,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Диоксид углерода	0,04	$4,0 \cdot 10^{-7}$

Окисление неметаллов приводит к накоплению кислых соединений, и именно это объясняет ту легкость, с которой происходит окисление в атмосфере. Соединения углерода могут быть окислены до органических соединений, таких, как муравьиная кислота (HCOOH) или уксусная кислота (CH_3COOH), или, более полно, до угольной кислоты (H_2CO_3 , т. е. растворенной углекислоты). Из соединений серы может образовываться H_2SO_4 или, в случае некоторых органических соединений серы, метансульфоновая кислота ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). Соединения азота могут быть в конце концов окислены до HNO_3 . Растворимость многих из этих соединений в воде делает дождь эффективным механизмом удаления их из атмосферы. Этот процесс известен как «вымывание».

Важно отметить, что даже в отсутствие SO_2 атмосферные капельки будут иметь кислую реакцию из-за растворения CO_2 (см. вставку 2.12). Это имеет значение в геохимии выветривания (см. гл. 3). Однако SO_2 действительно вносит существенный вклад в кислотность атмосферных капелек. Она может, что называется, создавать кислотный дождь (вставка 2.12). Однако рассмотрим последовательность реакций, которые могут вызывать гораздо более сильное подкисление:



Перекись водорода (H_2O_2) и O_3 являются природными сильными окислителями, присутствующими в дождевой воде. Потенциально эти окислители могут окислить почти всю SO_2 в некотором объеме воздуха. Во вставке 2.13 показано, что в таких условиях дождевая вода вполне может иметь значения pH ниже 3. Это иллюстрирует возможные высокие концентрации кислоты в атмосфере в результате того, что следовые загрязнители переходят из газовой фазы в капельки. Жидкая вода в атмосфере имеет объем примерно в миллион раз меньший, чем газовая фаза; таким образом, в результате растворения происходит существенное увеличение концентрации.

После того как вода падает на землю, может иметь место дальнейшее повышение концентрации, если вода замерзнет в виде снега. В процессе таяния снега происходит преимущественная потеря растворенных ионов, поскольку они стремятся накапливаться снаружи зерен льда, из которых состоят сугробы. Это означает, что на ранних стадиях таяния выносятся именно растворенная H_2SO_4 . Возможна ее 20-кратная концентрация.

Весной, когда тает первый снег, это имеет серьезные последствия для водных организмов и особенно для их потомства. Это не просто кислотный дождь, а умноженный кислотный дождь.

Для газообразных загрязнителей или частиц возможен и прямой вынос из атмосферы на поверхность земли в процессе, известном как сухое осаждение. Он может иметь место на земле или на море, но все равно называется «сухим осаждением». На самом деле это не совсем правильное употребление термина, поскольку поверхности, доступные для сухого осаждения, наиболее эффективны, когда они увлажнены.

ВСТАВКА 2.13. Удаление диоксида серы из частиц воздуха

Обычно считается, что частицы воздуха над сельской областью или индустриальным континентом содержат диоксид серы (SO_2) в концентрации $5 \cdot 10^{-9}$ атм. Это означает, что кубический метр воздуха содержит $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ SO}_2$. Поскольку моль газа занимает $0,0245 \text{ м}^3$ при 15°C и атмосферном давлении, это значение легко перевести в моли. Таким образом, 1 м^3 воздуха содержит $5 \cdot 10^{-9} / 0,0245 = 2,04 \cdot 10^{-7}$ молей SO_2 . Можно ожидать, что в дождевом облаке 1 м^3 содержит около 1 г жидкой воды, т. е. $0,001 \text{ дм}^3$.

Если бы весь SO_2 был перемещен в капельку и окислен до серной кислоты (H_2SO_4), можно было бы ожидать, что $2,04 \cdot 10^{-7}$ молей растворится в $0,001 \text{ дм}^3$ жидкой воды, что дало бы концентрацию в жидкой фазе $2,04 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Образующаяся H_2SO_4 является сильной кислотой (см. вставку 2.5) и диссоциирует в атмосферных условиях с образованием двух протонов:



Таким образом, концентрация протонов будет $4,08 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$, или pH 3,4. Испарение воды из капельки и дальнейший перенос SO_2 в каплю при падении капельки через воздух ниже облака могут привести к дальнейшему понижению pH.

2.10. Литература

- Brimblecombe P.* Air composition and chemistry. — Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- Brimblecombe P.* The Big Smoke. — Methuen, London, 1987.
- Elsom D. M.* Atmospheric Pollution. — Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1982.
- Wellburn A.* Air Pollution and Acid Rain. — Longman, Harlow, 1988.

Наземная среда

3.1. Наземная среда, кора и круговорот веществ

Наземные среды включают твердые (породы, отложения и почвы), жидкие (реки, озера и грунтовые воды) и биологические (растения и животные) компоненты. В химии наземной среды преобладают реакции между земной корой и флюидами в гидросфере и атмосфере.

Наземная среда обитания расположена на континентальной коре, громадном резервуаре магматических и метаморфических пород (масса континентальной коры = $23,6 \cdot 10^{24}$ г). Этими породами, часто называемыми кристаллическим фундаментом, образована большая часть континентальной коры. Около 80% фундамента перекрыто осадочными породами, имеющими среднюю

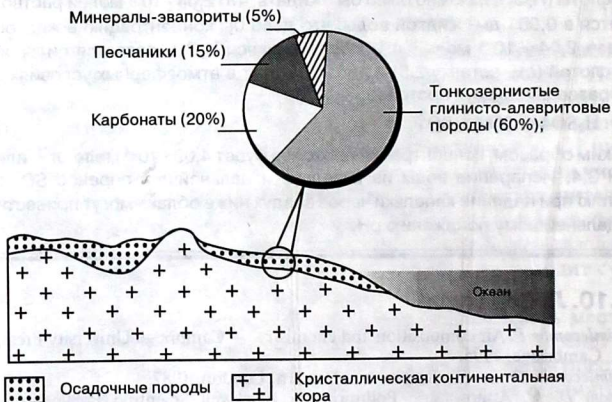


Рис. 3.1. Схема поперечного разреза континентальной коры, на которой показаны геометрия и глобальный средний состав осадочной оболочки.

Таблица 3.1. Средний химический состав верхней континентальной коры, осадочных глинисто-алевритовых пород и взвеси в реках. Данные Taylor & McLennan (1985)

	Средний состав континентальной коры, вес. % ¹⁾	Средний состав осадочных глинисто-алевритовых пород, вес. % ²⁾	Средний состав взвеси реки, вес. % ³⁾
SiO ₂	66,0	62,8	61,0
TiO ₂	0,5	1,0	1,1
Al ₂ O ₃	15,2	18,9	21,7
FeO	4,5	6,5	7,6
MgO	2,2	2,2	2,1
CaO	4,2	1,3	2,3
Na ₂ O	3,9	1,2	0,9
K ₂ O	3,4	3,7	2,7
Σ	99,9	99,9	99,4

¹⁾ Анализ силикатов обычно выражают в единицах вес. % оксида (граммы оксида на 100 г образца). Поскольку большинство пород состоит из кислород-содержащих минералов, эта договоренность устраняет необходимость представлять кислород отдельно. Валентность каждого элемента обуславливает количество связанного с ним кислорода. При хорошем анализе сумма (Σ) должна составлять 100 вес. %.

²⁾ Этот анализ отображает терригенную глинисто-алевритовую породу (т. е. не включает карбонаты и эвапоритовые компоненты), что является разумным представлением материала, выветренного из верхней континентальной коры.

³⁾ Среднее из данных по Амазонке, Конго, Гангу, Гарроне и Меконгу.

толщину 5 км. Около 60% осадочных пород представлено тонкозернистыми глинисто-алевритовыми породами (глины и кварц — SiO₂), а остальная часть — в основном карбонатами [известняками — карбонатом кальция (CaCO₃) и доломитами — MgCa(CO₃)₂] и песчаниками (в основном кварцем) (рис. 3.1).

Ил, пыль и песчаные отложения образуются главным образом за счет выветривания — разрушения и изменения твердой породы. Эти отложения обычно переносятся реками в океаны. В морской воде они погружаются на морское дно, где в результате физических процессов и химических реакций (суммарно известных как диагенез) превращаются в осадочные породы, которые со временем вновь становятся сушей, обычно в процессе образования гор.

Геологическая летопись показывает, что такой механизм транспорта веществ действует уже по меньшей мере 3,8 миллиарда лет. Новые отложения возникают как из более старых по-

Таблица 3.2. Факторы транспорта веществ в океаны. По Garrels *et al.* (1975)

Фактор	Процент общего транспорта	Примечания
Реки	89	Растворенные вещества, 17%, взвешенные вещества, 72%. Содержание взвешенных веществ выше, чем в геологическом прошлом, из-за человеческой деятельности (например, вырубки лесов) и присутствия мягкого осадочного ледникового покрова
Лед ледникового происхождения	7	Обломки горных пород плюс материал размером до галечного. В основном из Антарктики и Гренландии. Распространяется в морях с помощью айсбергов. Состав близок к средним отложениям
Грунтовые воды	2	Растворенный материал, сходный с составом рек. Оценка очень ограничена
Береговая эрозия	1	Осадки, эродированные из утесов, например, волнами, приливами, штормами и т. д. Состав близок к взвеси рек
Вулканы	0,3(?)	Изверженная пыль. Оценка очень ограничена
Переносимая ветром пыль	0,2	Относится к пустынным областям и ветровым структурам, как например в Сахаре, основной источник для тропической Атлантики. Состав близок к средним осадочным породам. Может иметь высокое содержание органического вещества (<30%)

род, так и из заново образованных или древних магматических и метаморфических пород. Средний химический состав взвешенных осадков в реках, осадочных алеврито-глинистых пород и верхнего слоя континентальной коры очень сходен (табл. 3.1). Отсюда можно предположить, что реки представляют собой важный путь транспорта веществ (табл. 3.2), а в осадочных алеврито-глинистых породах отражается состав коры в процессе круговорота веществ.

В гл. 3 внимание сосредоточено на химически активных компонентах наземной среды. Природные водные тела — реки,

озера и грунтовые воды — попадают в эту категорию главным образом потому, что вода является полярным растворителем (вставка 3.1). Организмы, в основном растения и бактерии, могут влиять на типы и скорости химических реакций, протекающих в почвах и водных телах. Человек также может воздействовать на некоторые реакции, со временем изменяя их так глубоко, что происходит смешение или загрязнение.

ВСТАВКА 3.1. Свойства воды и водородные связи

Молекула воды H_2O имеет треугольную форму, где каждый атом водорода (H) связан с кислородом (O), как показано на рис. 1. Такая форма является следствием расположения электронных орбит, участвующих в связи. Кислород имеет гораздо большую электроотрицательность (см. вставку 3.4), чем водород, и притягивает связывающие электроны от атома водорода к себе. Кислород, таким образом, несет частичный отрицательный заряд, обычно обозначаемый как (δ^-) , а водород — частичный положительный заряд (δ^+) , создавая диполь (т. е. электрические заряды одинаковой величины и противоположных знаков на небольшом расстоянии друг от друга). В любой момент времени небольшая часть молекул воды полностью диссоциирует, давая ионы H^+ и OH^- согласно реакции



для которой константа равновесия равна

$$K_w = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}. \quad (2)$$

Активность чистой воды по договоренности принята равной единице, и уравнение (2) упрощается до

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}. \quad (3)$$

Полярная природа молекулы воды позволяет ионам отдельных молекул воды взаимодействовать с их соседями. Небольшой атом водорода может приближаться и взаимодействовать с кислородом соседней молекулы особенно эффективно. Взаимодействие между атомом водорода, несущим частичный положительный заряд, и атомами кислорода соседних молекул воды, несущих частичные отрицательные заряды, особенно сильное — согласно стандартам межмолекулярных взаимодействий, хотя и слабее, чем ковалентная связь. Такой тип взаимодействия называют водородными связями.

Молекулы в жидкой воде распределены менее беспорядочно, чем в большинстве растворов, из-за водородных связей. Полярность связей делает воду эффективным растворителем для ионов; молекулы воды притягиваются к иону с помощью электростатических сил, образуя во-

ВСТАВКА 3.1. (Продолжение)

круг него скопление. Более того, соединения, связанные ионными связями, с разделением зарядов между составляющими их ионами легко разрушаются силами притяжения диполя воды. Водородные связи придают воде относительно высокую вязкость и способность к нагреву по сравнению с другими растворителями. Водородные связи позволяют также воде существовать в виде раствора в большом диапазоне температур. Поскольку большинство биологических транспортных систем жидкие, последнее свойство является основополагающим для поддержания жизни.

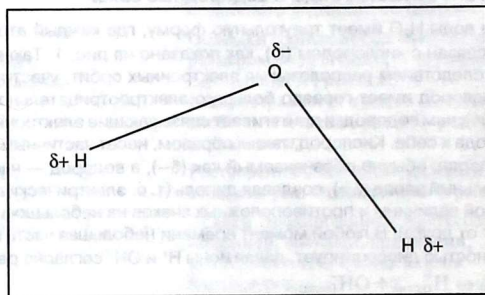


Рис. 1. Молекула воды.

Некоторые твердые вещества коры также реакционноспособны. Урану (U) и калию (K), элементам, часто встречающимся в гранитных породах, свойственна нестабильность из-за их радиоактивности (см. вставку 2.6). Радиоактивный распад изотопов урана с образованием газа радона (Rn) может быть опасным для здоровья людей, живущих в районах с гранитной материнской породой (вставка 3.2). Некоторые минералы стабильны только в определенных условиях температуры и давления. Например, силикаты, образующиеся глубоко в коре при высоких температуре и давлении, становятся неустойчивыми, когда попадают на поверхность земли в процессе выветривания. Минералы приспосабливаются к новым условиям, чтобы вновь приобрести устойчивость. Приспособление может быть быстрым (минуты) для растворимых минералов, например галита (хлорид натрия, NaCl), растворенного в воде, или крайне медленным (тысячи или миллионы лет) при выветривании силикатов.

ВСТАВКА 3.2. Газ радон: природное вредное вещество

Газ радон (Rn) является продуктом радиоактивного распада урана (U), элемента, присутствующего в оксидах (например, уранините — UO_2) и в виде примеси в силикатах (например, цирконе — $ZrSiO_2$) и фосфатах (например, апатите — $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$) земной коры. Эти минералы часто встречаются в гранитных породах, но бывают также в других породах, осадках и почвах. Уран распадается до радия (Ra), который в свою очередь распадается до радона (Rn) (см. вставку 2.6). Изотоп ^{222}Rn существует всего несколько дней перед тем, как распадается, но если поверхностные породы и почвы проницаемы, то у этого газа есть время мигрировать в пещеры, рудники и здания. Здесь радон или продукты его радиоактивного распада может вдыхать человек. Первичные продукты его распада, изотопы полония ^{218}Po и ^{216}Po , не газообразны и прилипают к частичкам в воздухе. Когда их вдыхают, они оседают в бронхах легких, где распадаются в конце концов до стабильных изотопов свинца (Pb), испуская частицы α -излучения во всех направлениях (см. вставку 2.6), включая выстилающие бронхи клетки. Излучение вызывает мутацию клеток и в конце концов рак легких. Отметим, что в Британии радон, по оценкам, вызывает рак легких в одном случае из 20, гораздо более серьезной причиной является курение.

Газ радон невидим, не имеет запаха и вкуса. Поэтому его трудно обнаружить, и опасность усиливается из-за его содержания в зданиях. Радону принадлежит примерно половина годовой дозы облучения населения Англии, по сравнению с $< 1\%$ из радиоактивных осадков, профессионального облучения и выбросов из атомных станций.

В Англии около 100000 домов имеют «уровень действия» выше установленного правительством в 200 беккерель \cdot м⁻³. Чтобы снизить уровень радона в домах, можно предпринять различные сравнительно недорогостоящие шаги, включая улучшенную изоляцию подвалов и/или вентиляцию. Строительство домов в районах с низким содержанием радона остается очевидной долгосрочной стратегией, но столь простые решения не всегда применимы вследствие как географических, так и экономических ограничений. Например, в результате переработки боксита на Ямайке образуются большие количества отходов красной глины. При высыхании этот материал сильно затвердевает и доступен как дешевый строительный материал. К сожалению, красная глина содержит более высокий уровень ^{238}U , чем большинство местных почв. Таким образом, этот дешевый кирпич радиоактивен из-за распада ^{238}U и является потенциальным источником радона. Только в результате тщательного рассмотрения степени риска для здоровья по сравнению с экономической выгодой можно решить, следует ли использовать красную глину в качестве строительного материала.

3.2. Структура силикатов

Большая часть земной коры состоит из силикатов (т. е. полевых шпатов и кварца), которые кристаллизуются из магмы или образуются в процессе метаморфизма. Силикаты состоят в основном из кремния (Si) и кислорода (O), обычно в сочетании с другими металлами. Основной структурной единицей силикатов является тетраэдр SiO_2 , в котором кремний расположен в середине тетраэдра из четырех ионов кислорода (рис. 3.2). Такое расположение ионов вызвано притяжением — и силой связывания — между положительно и отрицательно заряженными ионами (вставка 3.3) и относительным размером ионов, который определяет, насколько тесно могут приблизиться друг к другу соседние ионы (п. 3.2.1).

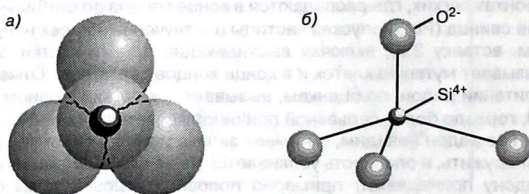
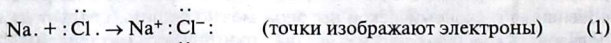


Рис. 3.2. Структура тетраэдра SiO_4 . *а* — Упаковка кремния и кислорода. Затемненный атом кремния находится ниже центрального атома кислорода, но выше трех других атомов кислорода, лежащих в одной плоскости. *б* — Тетраэдр SiO_4 с преувеличенной длиной связи.

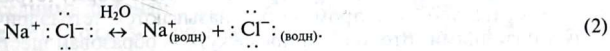
ВСТАВКА 3.3. Ионная связь, ионы и твердые вещества с ионной связью

В таких молекулах, как кислород (O_2) и азот (N_2), отдельные атомы связываются, обобщая электроны. Однако многие кристаллические неорганические вещества соединяются, отдавая или приобретая электроны, а не обобщая их. На самом деле можно говорить о том, что эти структуры вообще не имеют связи, поскольку атомы полностью теряют или приобретают электроны. Такое поведение обычно относят к ионной связи. Классическим примером твердого ионного вещества является хлорид натрия (NaCl):



Теория, лежащая в основе этого поведения, такова, что элементы с электронной структурой, близкой к инертным (благородным) газам, теряют или приобретают электроны, чтобы приобрести стабильную (инертную) структуру. В уравнении (1) натрий (Na; атомный номер 11) теряет один электрон, достигая структуры неона (Ne; атомный номер 10), тогда как хлор (Cl; атомный номер 17) приобретает электрон, добываясь электронной структуры аргона (Ar; атомный номер 18). Соединение NaCl образуется путем переноса одного электрона от натрия к хлору и образования связи из-за электростатического притяжения с помощью отданного/приобретенного электрона. Соединение электронейтрально.

Твердые кристаллические вещества типа NaCl легко растворимы в таких полярных растворителях, как вода (см. вставку 3.1), которые разрушают ионный кристалл до раствора отдельных заряженных ионов:



(В большинстве уравнений в этой книге электроны около отдельных ионов или атомов не показаны).

Положительно заряженные атомы типа Na⁺ известны как катионы, тогда как отрицательно заряженные ионы типа Cl⁻ называют анионами. Так, металлы, атомы которых имеют на один, два или три электрона больше, чем в структуре инертных газов, образуют одновалентные (например, калий K⁺), двухвалентные (например, кальций Ca²⁺) или трехвалентные (например, алюминий Al³⁺) катионы. Подобно этому неметаллы, атомы которых имеют на один, два или три электрона меньше, чем в структуре инертных газов, образуют одновалентные (например, бром Br⁻), двухвалентные (например, сера S²⁻) или трехвалентные (например, азот N³⁻) анионы. В общем, приобретение или потеря более трех электронов энергетически невыгодны, и атомы, нуждающиеся в таких изменениях, в основном связываются ковалентно (см. вставку 2.2).

Ион кремния Si⁴⁺ является интересным исключением. Высокий заряд и небольшой ионный радиус делают этот катион поляризуемым или электроотрицательным (см. вставку 3.4), поэтому его связи с атомами кислорода O²⁻ искривляются, что приводит к существенной доле ковалентности в Si-O-связи.

Когда записывают химические уравнения, сумма зарядов в одной части уравнения должна быть сбалансирована суммой зарядов в другой части уравнения. В левой части уравнения (2) находится NaCl, электронейтральное соединение, тогда как в правой части натрий и хлор каждый несут единичные, но противоположные заряды, которые компенсируют (нейтрализуют) друг друга.

3.2.1. Координация ионов и правило отношения радиусов

В тех кристаллах, где связь в основном ионная (вставка 3.3), плотнейшая возможная упаковка анионов одинакового размера, представленных сферами, достигается складыванием в правильные плоскостные слои. Сферы в отдельном слое имеют гексагональную симметрию, т. е. они находятся в симметричном контакте с шестью сферами. Слои соединяются так, что каждая сфера находится над углублением между тремя другими сферами нижележащего слоя.

Промежутки между соседними сферами имеют одну из двух возможных трехмерных геометрий. Первая геометрия очерчивается по поверхностям четырех смежных сфер. Призма, построенная из центров соседних сфер (рис. 3.3), имеет форму тетраэдра; следовательно, эти промежутки называются тетраэдрическими позициями. Второй тип промежутков образован шестью

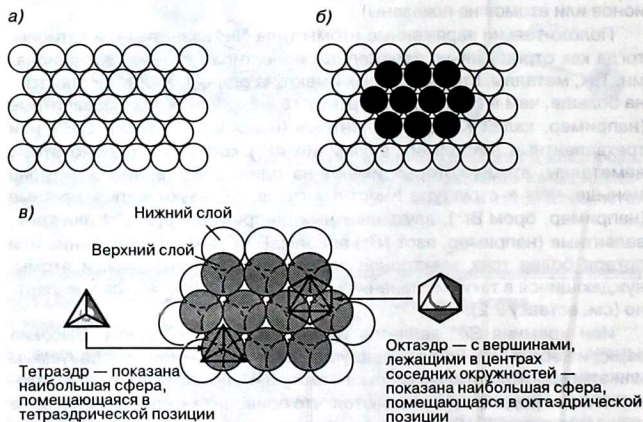


Рис. 3.3. а — Сферы в плоских слоях в гексагональной симметрии. б — Верхний слой сфер (затемненный), помещенный на слой а так, что каждая верхняя сфера соответствует углублению между тремя сферами нижнего слоя. в — Увеличенное изображение б, где жирными линиями показан координационный многогранник, очерчивающий две геометрии — тетраэдрическую и октаэдрическую. По McKie & McKie (1974) и Gill (1989).

смежными сферами, а призма, построенная из центров этих сфер, имеет форму правильного октаэдра. Эти промежутки называются октаэдрическими позициями. В ионных кристаллах некоторые из таких тетраэдрических и октаэдрических позиций занимают катионы. Тип позиции, которую занимает катион, определяется отношением радиусов катиона и аниона, т. е.

$$\text{Отношение радиусов} = r_{\text{катион}}/r_{\text{анион}}, \quad (3.1)$$

где r — ионный радиус.

Чтобы соответствовать октаэдрическим позициям, очерченным шестью сферами с радиусом r , катион должен иметь радиус $0,414r$ (называемый октаэдрической координацией). Катион с таким отношением радиусов соприкасается со всеми шестью соседними анионами, а из небольшого расстояния между ионами следует, что связь короткая и сильная (оптимальная длина связи). В природных кристаллах отношение радиусов обычно меньше или больше $0,414$. Если оно меньше, оптимальная длина связи превышает и структура сжимается до новой, более устойчивой конфигурации, в которой катион поддерживает оптимальную длину связи с меньшим количеством более плотно упакованных анионов. Если отношение радиусов больше $0,414$, сохраняется октаэдрическая координация, но больший по размерам катион не позволяет анионам достигнуть их плотнейшей возможной упаковки. Верхним пределом для октаэдрической координации является близкое к критическому отношение радиусов, равное $0,732$, при котором катион достаточно велик и соприкасается одновременно с восемью равноудаленными соседними анионами; при этом вновь достигается оптимальная длина связи.

В силикатах слоистая масса сфер образована анионами кислорода (O^{2-}), и правило отношения радиусов можно определить так:

$$\text{Отношение радиусов} = r_{\text{катион}}/r_{O^{2-}}. \quad (3.2)$$

Значения отношения радиусов для O^{2-} даны в табл. 3.3. Из таблицы видно, что кремний (Si) существует в четырехкратной (тетраэдрической) координации с кислородом (O), т. е. он соответствует тетраэдрическим позициям. Этим объясняется существование тетраэдров SiO_4 . В октаэдрических позициях, больших по размерам, чем тетраэдрические, размещаются катионы большего радиуса. Однако некоторые катионы, например стронций (Sr^{2+}) и цезий (Cs^+) (отношение радиусов $>0,732$), слишком велики, чтобы соответствовать октаэдрическим пози-

Таблица 3.3. Значения отношения радиусов катионов к радиусу иона O^{2-} . По Raiswell *et al.* (1980)

Критическое отношение радиусов	Предполагаемая координация	Ион	Отношение радиусов $r_k/r_{O^{2-}}$	Обычно наблюдаемые координационные числа
0,225	3	Ca^{4+}	0,16	3
	3	B^{3+}	0,16	3,4
0,414	4	Be^{2+}	0,25	4
	4	Si^{4+}	0,30	4
	4	Al^{3+}	0,36	4,6
	6	Fe^{3+}	0,46	6
0,732	6	Mg^{2+}	0,47	6
	6	Li^{+}	0,49	6
	6	Fe^{2+}	0,53	6
	6	Na^{+}	0,69	6,8
	6	Ca^{2+}	0,71	6,8
	8	Sr^{2+}	0,80	8
1,000	8	K^{+}	0,95	8–12
	8	Ba^{2+}	0,96	8–12
	12	Cs^{+}	1,19	12

циям. Они находятся в восьмикратной или 12-кратной координации и обычно нуждаются в открытой, часто кубической структуре минералов.

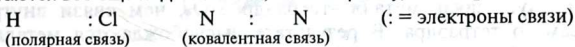
Правило отношения радиусов применимо лишь к ионным соединениям. В силикатах, однако, структурно важными являются связи именно между кислородом и кремнием и между кислородом и алюминием (Al). Эти связи почти в равной степени ионные и ковалентные по характеру, и правило отношения радиусов адекватно предсказывает координацию ионов.

3.2.2. Строение силикатов

Тетраэдр SiO_4 имеет заряд 4^- , поскольку валентность кремния 4^+ , а каждый кислород двухвалентен (2^-). Это означает, что ион кремния (Si^{4+}) может только наполовину удовлетворить связующую способность четырех соседних ионов кислорода. В процессе кристаллизации силикатов из магмы оставшиеся связи используются одним из двух способов.

ВСТАВКА 3.4. Электроотрицательность

Электроотрицательность является мерой стремления атома притягивать дополнительный электрон. Она используется как указатель ковалентной (см. вставку 2.2) или ионной (см. вставку 3.3) природы связи между двумя атомами. Атомы с одинаковой электроотрицательностью, или такие молекулы, как азот (N₂), состоящие из двух одинаковых атомов, делят свои электроны связи поровну и поэтому образуют чистые ковалентные связи (см. вставку 2.2). Когда атомы, из которых состоит соединение, разнородны, связи становятся прогрессивно полярными. Например, в хлористом водороде (HCl) атомы хлора (Cl) обладают сильным сродством к электронам, которые в небольшой степени притягиваются от водорода (H) к хлору. Электроны связи остаются все еще поделенными, но не поровну, как в N₂:



Следовательно, атом хлора несет небольшой отрицательный заряд, а атом водорода — небольшой положительный заряд. Крайняя степень поляризации означает, что связь становится ионной по характеру (см. вставку 3.3). Связь считается ионной, если она больше чем на 50% ионная по характеру.

Элементы, которые скорее отдают электроны (например, магний, кальций, натрий и калий), чем притягивают их, называются электроположительными.

Таблица 1. Частичный перечень электроотрицательности и процента ионного характера связей с кислородом

Ион	Электроотрицательность	% ионного характера	Ион	Электроотрицательность	% ионного характера
Cs ⁺	0,7	89	Fe ³⁺	1,9	54
K ⁺	0,8	87	Ag ⁺	1,9	71
Na ⁺	0,9	83	Cu ⁺	1,9	71
Ba ²⁺	0,9	84	B ³⁺	2,0	43
Li ⁺	1,0	82	Cu ²⁺	2,0	57
Ca ²⁺	1,0	79	P ⁵⁺	2,1	35
Mg ²⁺	1,2	71	Au ²⁺	2,4	62
Be ²⁺	1,5	63	Se ²⁻	2,4	—
Al ³⁺	1,5	60	C ⁴⁺	2,5	23
Mn ²⁺	1,5	72	S ²⁻	2,5	—
Zn ²⁺	1,7	63	I ⁻	2,5	—
Sn ²⁺	1,8	73	N ⁵⁺	3,0	9
Pb ²⁺	1,8	72	Cl ⁻	3,0	—
Fe ²⁺	1,8	69	O ²⁻	3,5	—
Si ⁴⁺	1,8	48	F ⁻	4,0	—

Измерения % ионного характера неприменимы к анионам, поскольку их связь с кислородом имеет преимущественно ковалентный характер. Связь считается ионной, если ее характер более чем на 50% ионный.

1. Некоторые магмы богаты элементами, которые притягиваются к электроотрицательному кислороду тетраэдров (см. вставку 3.4). Связи между этими элементами [например, магнием (Mg)] и кислородом обладают ионным характером (см. вставку 3.4), в результате чего образуются простые кристаллические структуры, например оливин (обогащенная магнием форма называется форстеритом) (п. 3.2.3). Сцепление компонентов форстерита основано на ионной связи $Mg^{2+}-SiO_4^{4-}$. Связывание *в пределах* тетраэдра SiO_4 имеет более ковалентный характер. В процессе выветривания вода, являющаяся полярным растворителем (см. вставку 3.1), быстрее разрушает более слабую ионную связь металл—тетраэдр SiO_4 , чем связи внутри самого тетраэдра. В результате высвобождаются металлы и свободные ионы SiO_4^{4-} в виде кремниевой кислоты (H_4SiO_4).
2. Другие магмы бедны электроположительными элементами (с противоположным электроотрицательным элементом поведением) типа магния. В таких магмах каждый ион кислорода вероятнее всего связывается с двумя ионами кремния, образуя связи ковалентного характера. Образование протяженных кремний-кислородных сеток называется полимеризацией и используется при классификации структурной организации силикатов (п. 3.2.3).

Степень структурной сложности силиката определяет его реакционную способность и характер его поведения в процессах выветривания на поверхности Земли.

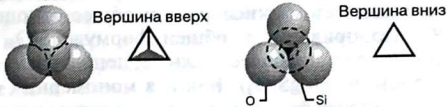
3.2.3. Структурная организация силикатов

Силикаты классифицируются по степени сложности кремний-кислородных решеток (полимеров). Степень полимеризации измеряется числом не входящих в мостики атомов кислорода (т. е. тех, которые связаны только с одним Si^{4+}).

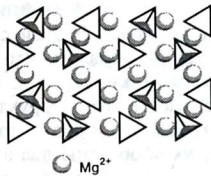
Мономерные силикаты. Они построены из отдельных тетраэдров SiO_4 , связанных с металлами, как в оливине (рис. 3.4, б) или гранате. Эти минералы имеют четыре атома кислорода, не входящих в мостики, и известны также как ортосиликаты.

Цепочечные силикаты. Если каждый тетраэдр SiO_4 имеет два обобщенных атома кислорода, образуются цепочки соеди-

а) Тетраэдр SiO_4



б) Упрощенная структура оливина



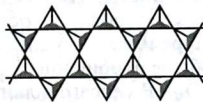
в) Цепочечные силикаты



Вид с края



г) Силикаты с двойной цепочкой



д) Слоистые силикаты

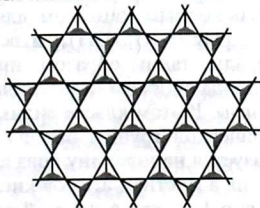


Рис. 3.4. а — Схематичное изображение тетраэдра SiO_4 , показанное на рис. 3.2, а, можно представить в виде тетраэдра, каждая вершина которого соответствует позиции анионов кислорода; б — схема мономерной структуры оливина и постепенная полимеризация соседних тетраэдров с образованием цепочек (е); г — скрещенные двойные цепочки и д — слои. Скрещенные структуры образуют гексагональные кольца, в которых могут помещаться анионы, например OH^- . По Gill (1989).

ненных тетраэдров (рис. 3.4, в). Цепочечные силикаты имеют два немостиковых атома кислорода и общее отношение $\text{Si} : \text{O}$ равно 1 : 3, что приводит к общей формуле SiO_3 . В группу пироксенов входят наиболее важные цепочечные силикаты, например энстатит (MgSiO_3). Как и в мономерных силикатах, связи внутри цепочек более сильные, чем связи между цепочками, т. е. между ионами металлов и немостиковыми атомами кислорода.

Силикаты с двойной цепочкой. В этой структуре отдельные цепочки соединяются таким образом, что чередующиеся тетраэдры имеют обобщенный кислород с соседней цепочкой (рис. 3.4, г). Следовательно, в этой структуре имеется 1,5 не входящих в мостики атома кислорода, поскольку из каждых четырех тетраэдров у двух обобщены два атома кислорода, а у двух других — три атома кислорода. Общее отношение $\text{Si} : \text{O}$ поэтому 4 : 11, что дает общую формулу Si_4O_{11} . Структуру с двойной цепочкой имеют минералы группы амфиболов — например тремолит ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$).

Слоистые силикаты. Следующей ступенью полимеризации является такое соединение цепочек в непрерывные, наполовину ковалентно связанные листы, что каждый тетраэдр имеет три обобщенных атома кислорода с соседним тетраэдром (рис. 3.4, д). В этой структуре имеется один не входящий в мостики атом кислорода и общее отношение $\text{Si} : \text{O}$ равно 4 : 10, что дает общую формулу Si_4O_{10} . В гексагональных кольцах, образующихся при перекрещивании цепочек, могут помещаться дополнительные анионы, обычно гидроксилы (OH^-). Эта структура является основным каркасом для группы слюд — например мусковита [$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$] и всех глинистых минералов. Эти минералы, таким образом, представляют собой множество листов, придающих им «пластинчатый» вид.

Каркасные силикаты. В этом классе силикатов каждый атом кислорода тетраэдрической группы обобщается между двумя тетраэдрами, и образуется наполовину ковалентная трехмерная решетка. Не входящих в мостики атомов кислорода нет, общее отношение $\text{Si} : \text{O}$ равно 1 : 2, как в простейшей формуле минерала этого класса, кварце (SiO_2). Замещение алюминием (Al) некоторых тетраэдрических позиций (ионный радиус алюминия достаточно невелик) обуславливает огромное разнообразие алюмосиликатных минералов, включая группу полевых шпатов, наиболее распространенную группу минералов в коре. Замещение четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием

вызывает дисбаланс заряда в структуре, который нейтрализуется присоединением других двухвалентных или одновалентных катионов: например, в полевом шпате ортоклазе ($KAlSi_3O_8$) одна из четырех тетраэдрических позиций занята алюминием вместо кремния. Заряд компенсируется включением одного иона K^+ на каждый тетраэдрический алюминий.

3.3. Процессы выветривания

Поверхность континентальной коры подвержена действию атмосферы, что делает ее восприимчивой к физическим и химическим процессам. Физическое выветривание является механическим процессом, в результате которого порода размельчается до частиц меньшего размера без существенных изменений в химическом составе. Когда сдерживающее давление коры устраняется поднятием и эрозией, устраняются и внутренние напряжения в пределах подстилающих пород, позволяя расширившимся трещинам открыться. Эти трещины могут потом раздвинуться за счет термического расширения (вызванного суточными флуктуациями температуры), расширения воды в процессе замерзания, а также воздействия корней растений. Другие физические процессы, например ледниковая деятельность, оползни и истирание песком, производят дальнейшее ослабление и разрушение твердой породы. Эти процессы важны, поскольку они значительно увеличивают поверхностные участки породы, подверженные действию агентов химического выветривания, например воздуха и воды.

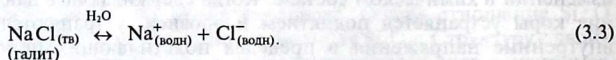
Химическое выветривание вызывается водой — особенно кислой водой — и газами, например кислородом, который разрушает минералы. Некоторые ионы и соединения исходного минерала удаляются с раствором, просачивающимся через обломки минерала и питающим грунтовые воды и реки. Тонкозернистые твердые вещества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

3.4. Механизмы химического выветривания

Известны различные механизмы химического выветривания, разнообразные сочетания которых действуют одновременно в ходе процессов разрушения большинства пород и минералов.

3.4.1. Растворение

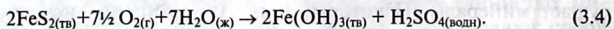
Простейшая реакция выветривания — это растворение минералов. Молекула воды (см. вставку 3.1) эффективна при разрыве ионных связей (см. вставку 3.3), например таких, которые соединяют ионы натрия (Na^+) и хлора (Cl^-) в галите (каменная соль). Мы можем выразить растворение галита упрощенно, т. е.



Это реакция диссоциации (распада целого на части) галита на свободные ионы с образованием раствора электролита. В ней не участвуют ионы водорода (H^+), т. е. процесс не зависит от pH.

3.4.2. Окисление

Свободный кислород играет большую роль при разложении веществ в восстановленной форме (вставка 3.5). Например, окисление восстановленного железа (Fe^{2+}) и серы (S) в обычном сульфиде, пирите (FeS_2), приводит к образованию сильной серной кислоты (H_2SO_4):



Сульфиды часто встречаются в алеврито-глинистых породах, рудных жилах и угольных отложениях. При разработке рудных и угольных месторождений сульфид остается в отработанной породе, которая накапливается в отвалах. Такие отвалы пустой породы имеют большие поверхности, подверженные влиянию атмосферы, где окисление сульфидов происходит быстро и в больших масштабах. Кроме того, заброшенные рудные выработки быстро затопляются грунтовыми водами. Образование серной кислоты делает дренажные воды с заброшенных рудников сильно кислыми (pH до 1 или 2). Такая кислотность может увеличить растворимость алюминия и стать причиной токсичности для водных экосистем (см. п. 3.7.3.). В окисление сульфидов вовлечены

ВСТАВКА 3.5. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительные или восстановительные реакции осуществляются посредством переноса электронов. Так, реакцию окисления железа кислородом



можно рассматривать как состоящую из двух полуреакций:



где e^- соответствует одному электрону.

При окислении происходит потеря электронов, а при восстановлении — приобретение электронов. В уравнениях (1)–(3) кислород—окислитель (часто называемый акцептором электронов) — восстанавливается, поскольку приобретает электроны.

Уравнение (1) показывает, что элементы типа кислорода при заданных температуре и давлении могут существовать в разных состояниях, т. е. в виде газа или оксида. Окислительное состояние элемента в соединении определяется с помощью следующих правил.

1. Степени окисления всех элементов равны нулю.
2. Степень окисления одноатомного иона равна его заряду, например:
 $\text{Na}^+ = \text{Na}(+1)$, $\text{Al}^{3+} = \text{Al}(+3)$, $\text{Cl}^- = \text{Cl}(-1)$.
3. Кислород имеет степень окисления -2 во всех соединениях, за исключением O_2 , перекисей и высших оксидов.
4. Водород имеет степень окисления $+1$ во всех соединениях.
5. Сумма степеней окисления элементов в соединении или ионе равна его заряду.
6. Степень окисления элементов в ковалентном соединении можно установить, считая обобщенные электроны относящимися только к более электроотрицательному атому (см. вставку 3.4). Если оба атома имеют одинаковую электроотрицательность, принято считать, что электроны поделены равномерно. Таким образом, степени окисления углерода и хлора в CCl_4 равны $+4$ и -1 соответственно, а степень окисления хлора в Cl_2 равна 0 .

Окислительные состояния важны для предсказания поведения элементов или соединений. Например, хром нерастворим и не токсичен в виде хрома (III), тогда как хром (VI) образует растворимый токсичный анион CrO_4^{2-} . Как все простые правила, определение окислительных состояний применимо для большинства, но не для всех соединений.

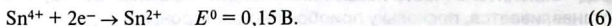
Поскольку окислительно-восстановительные полуреакции включают перенос электронов, они могут быть измерены электрохимически с помощью электродных потенциалов, являющихся мерой переноса энергии (вставка 3.7). Международным соглашением реакции



ВСТАВКА 3.5. (Продолжение)

приписан электродный потенциал (E^0), равный 0 (при стандартных температуре и давлении). Все остальные электродные потенциалы измеряются относительно этого значения (см. Приложение 1). Положительное значение E^0 показывает, что реакция протекает самопроизвольно [например, восстановление газообразного фтора (степень окисления 0) до фтора (F^- , степень окисления -1)]. Отрицательное значение E^0 показывает, что реакция протекает самопроизвольно в обратном направлении (например, окисление Li до Li^+).

Чтобы рассчитать общее значение E^0 , нужно объединить соответствующие полуреакции (обращая внимание на их стехиометрию). Например, реакция раствора Sn^{2+} с раствором Fe^{3+} состоит из двух полуреакций:



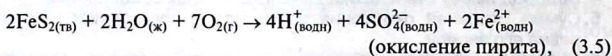
Их объединение дает положительное значение E^0 , что говорит о протекании прямой реакции:



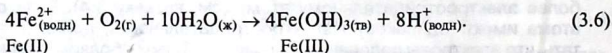
Для этой реакции $E^0 = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В}$.

Способность любой природной среды осуществлять процессы окисления или восстановления количественно измеряется его окислительно-восстановительным потенциалом, или Eh (вставка 3.15).

микроорганизмы, что можно моделировать рядом реакций:

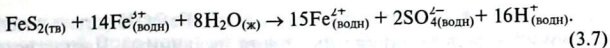


затем следует окисление закисного железа [Fe(II)] в окисное [Fe(III)]:

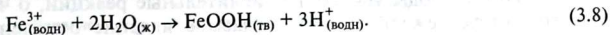


Окисление происходит очень медленно при низких значениях pH кислых рудниковых вод. Однако ниже pH 3,5 окисление железа катализируется железобактерией *Thiobacillus thiooxidans* (вставка 3.6). При pH 3,5–4,5 окисление катализирует *Metallogenium*¹⁾. Окисное железо может далее взаимодействовать с пиритом:

¹⁾ Названия организмов даны неточно: окисление железа в этом интервале pH осуществляют *Thiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* — важнейшие агенты биогеотехнологии металлов. *Thiobacillus thiooxidans* и другие ацидофильные тионовые бактерии окисляют соединения серы до серной кислоты. *Metallogenium* окисляет Mn(II) при нейтральных значениях pH. — Прим. ред.



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

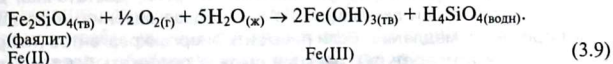


Осажденный гетит покрывает дно ручьев и кирпичную кладку в виде характерного желто-оранжевого налета¹⁾.

Бактерии используют соединения железа в целях получения энергии для своего метаболизма (например, окисление закисного железа в окисное). Поскольку эти бактерии извлекают энергию при окислении неорганических веществ, они развиваются там, где нет органических веществ, используя в качестве источника углерода (С) уголекислоту (СО₂). Однако окисление железа не является эффективным способом получения энергии: для продуцирования 1 г клеточного углерода должно быть окислено примерно 220 г Fe²⁺. В результате там, где живут железобактерии, образуются большие отложения оксида железа (III).

В середине 1980-х годов 10 % ручьев, питаемых грунтовыми водами в северных Аппалачах (США), имели кислую реакцию из-за влияния кислых рудниковых дренажных вод. Подкисление поверхностных вод, вероятно, усилится в таких странах, как Великобритания, где в результате энергетической политики правительства возникает большое количество заброшенных рудных разработок, часто в географически ограниченных областях.

Восстановленные железосодержащие силикаты, например некоторые оливины, пироксены и амфиболы, также могут претерпевать окисление, как было описано для богатого железом оливина, фаялита:



Продуктами являются кремниевая кислота (H₄SiO₄; см. ниже) и коллоидный гидроксид железа [Fe(OH)₃], слабое основание, которое при дегидратации дает ряд оксидов железа, например

¹⁾ Окисление железа при pH > 4 обычно осуществляют бактерии *Galionella*, *Leptothrix* с образованием минерала гидрата окиси железа — ферригидрита, который служит ключевым соединением в цикле железа. Ферригидрит спонтанно превращается в гетит. — Прим. ред.

Fe_2O_3 (гематит — темно-красного цвета), FeOOH (гетит и лепидокрокит — желтого цвета или цвета ржавчины). Частая встречаемость этих оксидов железа говорит об их нерастворимости в окислительных условиях земной поверхности.

Присутствие воды ускоряет окислительные реакции, о чем свидетельствует ежедневно наблюдаемое явление окисления металлического железа (ржавчина). Вода действует как катализатор, окислительный потенциал зависит от парциального давления газообразного кислорода и кислотности раствора. При рН 7 вода в контакте с воздухом имеет E_h порядка 810 мВ (см. вставку 3.5) — окислительный потенциал, намного больший того, который необходим для окисления закисного железа.

ВСТАВКА 3.6. Кинетика реакций, энергия активации и катализаторы

Некоторые восстановленные соединения могут быть устойчивыми в температурных условиях поверхности Земли, несмотря на присутствие атмосферного кислорода. Например, графит является восстановленной формой углерода, и можно ожидать, что он будет реагировать с кислородом, т. е.:



Хотя реакция кислорода с графитом энергетически выгодна, графит тем не менее существует, поскольку эта реакция протекает очень медленно *кинетически*. Многие природные соединения находятся вне равновесия с их окружающей средой и вступают в реакции крайне медленно. Эти вещества метастабильны. Метастабильность можно проиллюстрировать, используя энергетический график химической системы, в которой вещества А и В взаимодействуют с образованием веществ С и D (рис. 1). Для осуществления реакции А и В должны войти в тесный контакт, что обычно требует притока энергии (энергия активации). В холодных условиях (низкая энергия) лишь у небольшого числа молекул А и В случайно окажется энергия, достаточная для преодоления энергии активации, но это редкое явление, и реакция будет протекать медленно. Если повысить энергию реагентов (например, повысив температуру), реакция сможет протекать быстрее, поскольку большее число молекул А и В будут иметь требуемую энергию активации.

Альтернативным способом повышения скорости реакции является снижение энергии активации. Это можно осуществить с помощью катализатора, т. е. вещества, которое изменяет скорость реакции, само при этом не изменяясь. В нашей гипотетической реакции катализатор позволит молекулам А и В соединиться быстрее. В природной среде бактерии и их ферментативные системы часто катализируют реакции,

которые иначе не смогли бы протекать спонтанно из-за кинетических ограничений. Вода может также выполнять роль катализатора, способствуя более тесному контакту ионов, чем это было бы в ее отсутствие.

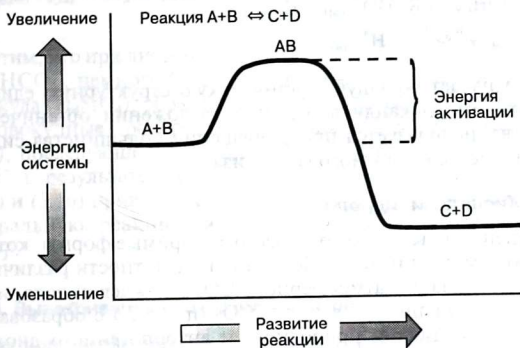
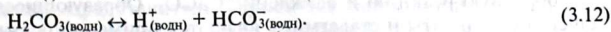
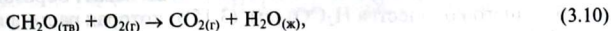


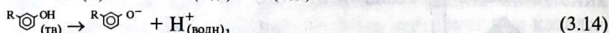
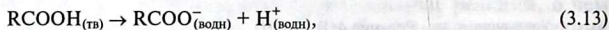
Рис. 1. Схематичное изображение энергии химической системы.

Окисление органического вещества. Окисление восстановленного органического вещества в почвах катализируется микроорганизмами. Опосредованное бактериями окисление мертвого органического вещества до CO_2 важно с точки зрения образования кислотности. В биологически активных (биотичных) почвах концентрация CO_2 может в 10–100 раз превышать ожидаемую при равновесии с атмосферным CO_2 , приводя к образованию угольной кислоты (H_2CO_3) и H^+ при ее диссоциации; чтобы упростить уравнения, органическое вещество представлено обобщенной формулой для углевода, CH_2O :



Эти реакции могут понизить водный pH почв от 5,6 [значение, которое устанавливается при равновесии с атмосферным CO_2 (см. вставку 2.12)] до 4–5. Это является упрощением, поскольку

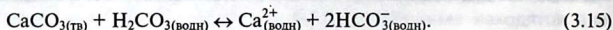
органическое вещество почв (гумус) не всегда полностью разлагается до CO_2 . Однако продукты частичного разрушения обладают карбоксильными (COOH) и фенольными ($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$) группами, которые при диссоциации дают ионы H^+ :



где R означает большую органическую структурную единицу. Кислотность, накапливаемая при разложении органического вещества, используется при разрушении большинства силикатов в процессе кислотного гидролиза.

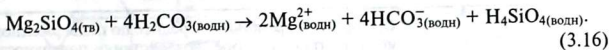
3.4.3. Кислотный гидролиз

Континентальные воды содержат растворимые формы, которые придают им кислотность. Источники кислотности различны — это и диссоциации атмосферного CO_2 в дождевой воде, и частично диссоциация почвенного CO_2 (п. 3.4.2.) с образованием H_2CO_3 , диссоциация природного и антропогенного диоксида серы (SO_2) с образованием H_2SO_3 и H_2SO_4 (см. вставки 2.12 и 2.13). Реакцию между минералом и кислыми агентами выветривания обычно называют кислотным гидролизом. Выветривание CaCO_3 демонстрирует следующая принципиальная реакция:



Ионная связь $\text{Ca}-\text{CO}_3$ в кристалле кальцита разрывается и свободные ионы CO_3^{2-} притягивают от H_2CO_3 достаточно ионов H^+ , чтобы образовался стабильный ион бикарбоната HCO_3^- . Отметим, что вторая молекула HCO_3^- , образующаяся по уравнению (3.15), не участвует в реакции, когда H^+ перемещается от H_2CO_3 . Бикарбонат — очень слабая кислота, поскольку она слабо диссоциирует на H^+ и CO_3^{2-} , и ее диссоциации недостаточно, чтобы реагировать с карбонатом. В общем в результате реакции нейтрализуется кислота, содержащаяся в воде. Процесс зависит от количества доступного CO_2 : избыток CO_2 вызывает образование большего количества H_2CO_3 [см. (3.15)], которая растворяет CaCO_3 (прямая реакция); и наоборот, недостаток CO_2 стимулирует обратную реакцию и осаждение CaCO_3 . Образующиеся в пещерах сталактиты и сталагмиты являются примером осаждения CaCO_3 , вызванного дегазацией CO_2 из грунтовых вод. Этот отклик на изменение количества CO_2 — наглядный пример принципа Ле-Шателье (см. вставку 2.4).

Кислотный гидролиз простого силиката, например богатого магнием оливина, форстерита, можно обобщить следующим образом:

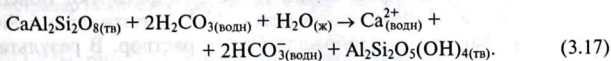


Отметим, что при диссоциации H_2CO_3 образуется ионизированный HCO_3^- , немного более сильная кислота, чем нейтральная молекула (H_4SiO_4), образующаяся при разложении силиката.

Совокупные процессы растворения CO_2 в почвенных водах (3.11), последующей диссоциации H_2CO_3 (3.12) и образования HCO_3^- в результате кислотного гидролиза при выветривании (3.15) и (3.16) приводят к тому, что поверхностные воды имеют нейтральную реакцию и преобладающим ионом является HCO_3^- .

3.4.4. Выветривание сложных силикатов

До сих пор мы рассматривали выветривание мономерных силикатов (например, оливина), которые полностью растворяются (конгруэнтное растворение). Это упрощало химические реакции. Однако присутствие измененных в процессе выветривания минеральных остатков предполагает, что более распространено неполное растворение. Породы верхнего слоя земной коры имеют средний состав, близкий к гранодиориту (табл. 3.4). Эта порода состоит из каркасных силикатов, полевых шпатов серии плагиоклазов, калиевых полевых шпатов и кварца (табл. 3.4), причем плагиоклазы преобладают. Таким образом, упрощенная реакция выветривания для плагиоклаза должна лучше описывать усредненный процесс химического выветривания. Это можно проиллюстрировать на примере богатого кальцием (Ca) плагиоклаза анортита:



Твердым продуктом реакции является каолинит $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, важный представитель серпентин-каолиновой группы глинистых минералов (п. 3.6.3). Приведенная реакция описывает инконгруэнтное растворение полевого шпата, т. е. растворение с переосаждением некоторых соединений из выветриваемого минерала *in situ*.

Таблица 3.4. Процентное содержание минералов в верхней континентальной коре. По *Geochimica Cosmochimica Acta*, 48, Nesbit & Young, p. 1534. Copyright 1984, с любезного разрешения Elsevier Science Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington OX5 1GB, UK

	Среднее по верхней континентальной коре	Среднее по подверженной воздействиям поверхности континентальной коры
Плагиоклазовые полевые шпаты	39,9	34,9
Калиевые полевые шпаты	12,9	11,3
Кварц	23,2	20,3
Вулканическое стекло	—	12,5
Амфиболы	2,1	1,8
Слюда биотит	8,7	7,6
Слюда мусковит	5,0	4,4
Хлорит	2,2	1,9
Пироксены	1,4	2,2
Оливин	0,2	0,2
Оксиды	1,6	1,4
Остальное	3,0	2,6

На схематичном изображении реакции химического выветривания анортита (рис. 3.5) показан край кристалла анортита, находящийся в контакте с H_2CO_3 из раствора, являющегося агентом выветривания. Природные поверхности кристаллов имеют участки с избытком электрического заряда, что вызвано дефектами кристаллической решетки (ряды атомов, немного смещенные со своих позиций) или ее повреждениями (разрыв связей). Области с избыточным зарядом преимущественно атакуются почвенными кислотами, в результате чего возникают выемки на поверхности минерала (рис. 3.6). Водородные ионы, образующиеся при диссоциации H_2CO_3 , гидратируют поверхность силиката. Ионные связи между Ca^{2+} и тетраэдрами SiO_4 легко разрываются, высвобождая Ca^{2+} в раствор. В результате образуются гидратированный силикат с дефицитом металла и раствор бикарбоната кальция ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$). В ходе дальнейшей реакции в пределах тетраэдрической сетки могут разорваться связи, близкие к ковалентным. Тетраэдрическая сетка является особенно непрочной там, где алюминий заместил кремний, поскольку связь кислород—алюминий имеет скорее ионный характер. Продукт реакции, высвобождаемый в раствор — это

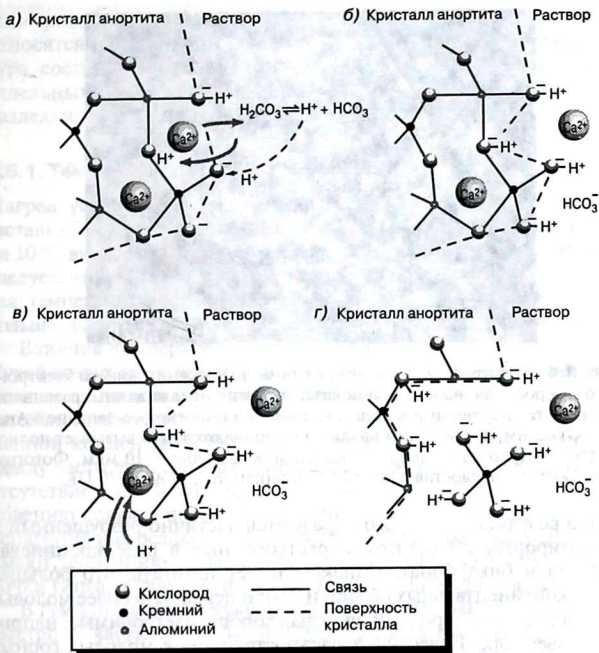
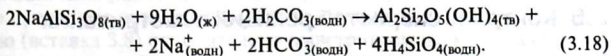


Рис. 3.5. Реакции выветривания на поверхности полевого шпата: *а* — разрушенные связи протонируются ионами H^+ , диссоциирующими от угольной кислоты, и связанный ионной связью Ca^{2+} высвобождается в раствор; *б* — протонированная решетка; *в* — дальнейший разрыв ионных связей вызывает полное протонирование концевой тетраэдра; *г* — концевой тетраэдр полностью переносится в раствор в виде H_4SiO_4 .

H_2SiO_4 (см. рис. 3.5). Уравнение (3.18) количественно выражает реакцию для богатого натрием (Na) полевого шпата, альбита:



В заключение можно сказать, что доминирующим процессом выветривания в верхнем слое коры является кислотный гидро-

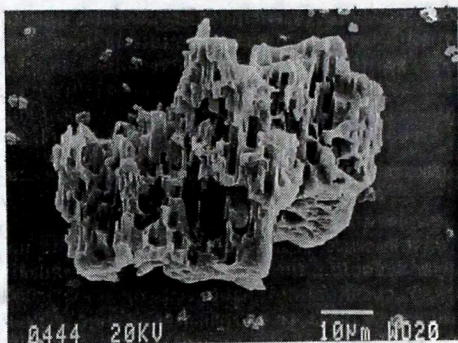


Рис. 3.6. Фотография, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, на которой показаны огранные впадины, развившиеся в местах нарушений в полевом шпате из гранита юго-западной Англии. Отметим, что местами впадины срашиваются, что вызывает полное растворение полевого шпата. Масштабное деление = 10 мкм. Фотография, любезно предоставленная ECC International, St Austrell, UK.

лиз, в результате которого образуются частично разрушенный и гидратированный остаток и растворенные в воде кремниевая кислота и бикарбонат. Однако следует помнить, что большая часть континентальных областей Земли перекрыта более молодыми осадочными породами, включая хорошо растворимые, например известняк. Известняки распространены в молодых горных поясах, таких, как Европейские Альпы и Гималаи, где скорости физического выветривания высоки. Отсюда возможно, что на самом деле реакции выветривания в среднем направлены более в сторону выветривания осадочного слоя, чем континентальной коры. Изучение процессов выветривания в Альпах, по-видимому, подтверждает это. Воды альпийских ручьев содержат мало растворенного натрия и H_4SiO_4 , но богаты кальцием и HCO_3^- . Можно полагать, что растворение известняка, а не полевого шпата, является ведущей в локальном плане реакцией выветривания.

3.5. Контроль скоростей реакций выветривания

Как видно, окисление органического вещества почв является причиной кислотности природных вод, что способствует химическому выветриванию. Отсюда следует, что на скорость реакций

выветривания влияет биосфера. К другим важным факторам относятся рельеф суши, климат — особенно осадки и температура, состав воды, тип материнской породы и кинетика реакции отдельных минералов. Для ясности эти факторы обсуждаются раздельно, хотя в природе они действуют совместно.

3.5.1. Температура и скорость течения воды

Нагрев ускоряет химические реакции, снабжая их энергией (вставка 3.7). Для большинства реакций повышение температуры на 10 °C вызывает по крайней мере удвоение их скорости. Отсюда следует, что скорость выветривания в тропиках, где средняя годовая температура составляет около 20 °C, будет примерно вдвое больше, чем в районах, где средняя годовая температура около 12 °C.

Влияние температуры взаимосвязано с доступностью влаги. Сухой воздух жарких аридных местообитаний является неэффективным агентом выветривания. Редкая растительность и, следовательно, недостаток органического вещества приводят к пониженной концентрации органических кислот. Тесному контакту между частицами породы и кислотами, кроме того, препятствует отсутствие воды. Кратковременные дожди способствуют проникновению солей с поверхности в почву, но общее преобладание испарения над осадками приводит к тому, что растворимые соли имеют тенденцию выпадать на поверхности почвы, образуя корочки гипса, карбоната и других эвапоритовых минералов.

В гумидном тропическом климате выветривание происходит быстро — частично из-за того, что высокие температуры ускоряют реакции, но в основном потому, что постоянные ливни делают возможным быстрое вымывание и снос даже наиболее нерастворимых соединений, например оксидов алюминия и железа. Смывом постоянно удаляются (выщелачиваются) растворимые компоненты, что особенно важно в не полностью насыщенной зоне почв.

3.5.2. Кинетика реакций минералов и насыщение растворов

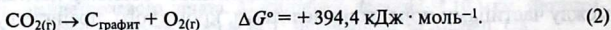
В предыдущем обсуждении предполагалось, что скорость выветривания минералов пропорциональна скорости потока воды, но это правильно только в том случае, если воды близки к насыщению (вставка 3.8) относительно выветриваемого минерала. Если поток воды непрерывен и достаточно интенсивен, достигается предел, после которого дальнейшее увеличение потока больше не является контролирующим скоростью фактором.

ВСТАВКА 3.7. Химическая энергия

Наука об изменениях энергии называется термодинамикой. Например, при сгорании графита выделяется энергия:



Суммарная выделенная энергия или изменение энергии при переходе от реагентов к продуктам называется изменением свободной энергии Гиббса (ΔG) и измеряется в килоджоулях на моль ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Если происходит выделение энергии, т. е. продукты реакции имеют меньшую свободную энергию, чем реагенты, ΔG считается отрицательным. Величина ΔG° для сгорания графита при стандартных температуре (25°C) и давлении (1 атм) равна $-394,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Существуют таблицы ΔG° многих реакций, значения ΔG° остальных реакций можно вычислить с помощью простой арифметической комбинации табличных значений. Теоретически любая реакция с отрицательным значением ΔG протекает спонтанно — химический аналог воды, текущей с холма, — с выделением энергии. Обратная реакция требует притока энергии, т. е.



Поскольку энергетически выгодные реакции протекают в прямом направлении, существует взаимосвязь между ΔG и константой равновесия (K) реакции

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (3)$$

где T — абсолютная температура [измеряемая в кельвинах (K)], R — универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), связывающая давление, объем и температуру для идеального газа (см. вставку 2.3).

Преобразование уравнения (3) в логарифмическую форму дает

$$\Delta G = -RT 2,303 \lg K, \quad (4)$$

что при 25°C (298 K) приводит к

$$\Delta G^\circ = -5,707 \lg K \quad (5)$$

или

$$\lg K = \frac{-\Delta G^\circ}{5,707}. \quad (6)$$

Суммарная энергия, выделяющаяся при химической реакции, имеет две составляющие — энтальпию и энтропию. Изменение энтальпии (ΔH , $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) является непосредственной мерой энергии, выделя-

емой или поглощаемой в процессе реакции. Изменение энтропии (ΔS , Дж · моль⁻¹ · К⁻¹) является мерой уровня неупорядоченности в системе. Большинство реакций протекает с увеличением неупорядоченности, например разделение соединения на составляющие его ионы. Энтальпия и энтропия взаимосвязаны:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (7)$$

В большинстве реакций преимущественное значение имеет энтальпийный член, но в некоторых реакциях важна энтропия. Например, растворение удобрения нитрата калия (KNO₃) протекает самопроизвольно. Однако величина ΔH для реакции



равна +35 кДж, и раствор поглощает тепло (становится холоднее) по мере растворения KNO₃. Несмотря на положительную энтальпию, сильное возрастание неупорядоченности (энтропии) в растворе при переходе от кристаллического вещества к ионам дает в целом энергетически выгодный баланс или отрицательное значение ΔG реакции.

Электродные потенциалы (E° ; см. вставку 3.5) являются мерой переноса энергии и, таким образом, могут быть связаны с G :

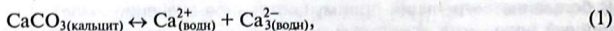
$$G^\circ = -nFE^\circ, \quad (9)$$

где n — число перенесенных электронов и F — универсальная постоянная Фарадея (количество электричества, эквивалентное одному молю электронов, $6,02 \cdot 10^{23} e^-$).

У нерастворимых минералов [растворимость $< 10^{-4}$ моль · л⁻¹ (вставка 3.8)], включая все силикаты и карбонаты, отделение ионов с поверхности идет очень медленно, настолько, что ионы никогда не накапливаются в растворе близко к поверхности кристалла. Скорость выветривания этих минералов, таким образом, зависит в основном от скорости отделения ионов с поверхности кристаллов, а не от эффективности вымывания (скорости потока воды). Только у очень растворимых минералов (растворимость $> 2 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹), например эвапоритовых, ионы могут быстро отделяться с поверхности кристалла, образуя вблизи нее микросреду, которая насыщена относительно растворяющегося минерала. Скорость растворения в таком случае контролируется эффективностью рассеивания ионов и воздействие вымыванием водой становится определяющим.

ВСТАВКА 3.8. Произведение растворимости, растворимость минералов и показатель насыщения

Динамическое равновесие между минералом и его насыщенным раствором (т. е. точкой, когда минерал больше не растворяется), например:



количественно выражается константой равновесия (K), в этом случае

$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{CaCO}_3}}. \quad (2)$$

Поскольку CaCO_3 является твердым кристаллом кальцита, трудно выразить его присутствие с точки зрения активности (см. вставку 4.4). Это затруднение можно преодолеть, признав, что на реакцию между твердым веществом и его насыщенным раствором не влияет величина поверхности твердой фазы, присутствующей в растворе (до тех пор, пока смесь хорошо перемешана). Таким образом, активность твердого вещества практически постоянна; ей приписывается значение 1, или единица [см. уравнение (3)], и она не вносит никакого вклада в значение K в уравнении (3).

Константа равновесия для реакции между твердым веществом и его насыщенным раствором известна как произведение растворимости и обычно обозначается K_{sp} . Произведения растворимости рассчитаны для многих минералов, при этом обычно использовалась чистая вода в стандартных условиях (давление 1 атм, температура 25 °C).

Произведение растворимости для кальцита [уравнение (1)] равно

$$K_{\text{sp}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{1} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}. \quad (3)$$

Произведение растворимости можно использовать для расчета растворимости (моль \cdot л⁻¹) минералов в чистой воде. В случае кальцита это просто, поскольку каждый моль растворяющегося CaCO_3 дает один моль Ca^{2+} и один моль CO_3^{2-} . Тогда

$$\text{Растворимость кальцита} = c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{CO}_3^{2-}}, \quad (4)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} (\text{Растворимость кальцита})^2 &= c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} = K_{\text{sp}} = \\ &= 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Отсюда,

$$\text{Растворимость кальцита} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-9}} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \quad (6)$$

Уровень, до которого минерал растворился в воде, может быть рассчитан с использованием показателя насыщения:

$$\text{Показатель насыщения } \Omega = \frac{\text{IAP}}{K_{\text{сп}}} \quad (7)$$

IAP — это произведение активности ионов, т. е. числовое произведение активности ионов в воде. Значение Ω , равное 1, означает насыщение, значения > 1 означают перенасыщение, и значения < 1 — недонасыщение.

Активность ионов кальция (Ca^{2+}) в грунтовых водах водоносного мелового горизонта в Норфолке, Англия, равна $1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, и активность карбонатного иона (CO_3^{2-}) равна $3,5 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$. Состояние насыщения воды в отношении кальцита равно

$$\Omega = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{\text{сп}}(\text{кальцит})} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 3,5 \cdot 10^{-6}}{4,5 \cdot 10^{-9}} = 0,78, \quad (8)$$

т. е. вода перенасыщена в отношении кальцита.

3.5.3. Тип материнского материала (подстилающая порода)

Скорости выветривания пород сильно зависят от растворимости и устойчивости составляющих их минералов. Относительная устойчивость силикатов контролируется степенью полимеризации тетраэдрических единиц. Так, устойчивость к выветриванию соответствует последовательности, которая, грубо говоря, противоположна исходному порядку кристаллизации или «реакционным рядам Боуэна» (рис. 3.7). Высокотемпературные мономерные силикаты (например, оливины) с ионными связями металл—кислород легко выветриваются, тогда как карбонатные силикаты, например кварц, устойчивы.

Существует экспериментальное подтверждение того, что скорости растворения определенных мономерных силикатов (например, Ca_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 и т. д.) пропорциональны скорости протекания реакций между двухвалентными катионами и молекулами воды в процессе гидратации (см. п. 3.7.1). Скорость протекания реакций между молекулами воды и щелочными ионами связана с размером ионов [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} > \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} > \text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$]. Это отражается в экспериментальных скоростях реакций, где $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 > \text{Mg}_2\text{SiO}_4 > \text{Be}_2\text{SiO}_4$, и контролируется относительной силой связи катион—кислород.

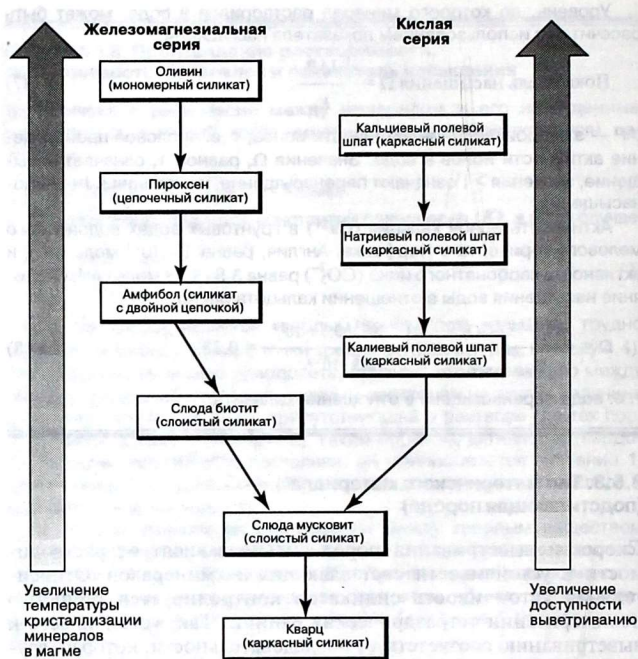


Рис. 3.7. Распространенные силикаты, помещенные в реакционный ряд Боуэна. Отметим, что минералы, образовавшиеся при высоких температурах и имеющие большее количество ионных связей, более подвержены выветриванию. Железomagнезиальные — минералы, содержащие много железа и магния. Кислые — породы, содержащие полевые шпаты и кварц.

3.5.4. Почвы и биология

В п. 3.4.2 было показано, что присутствие почвенного органического вещества и его разложение микроорганизмами сильно увеличивают концентрацию CO_2 в почвенной влаге, придавая ей кислотность. Наличие почвы как таковой также влияет на скорости выветривания. Почвы могут формироваться только там, где растения помогают стабилизировать субстрат, предотвращая эрозию поверхностными водами или ветром. Почвы

состоят из органического вещества и небольших минеральных частиц, которые предоставляют большие участки поверхности кислым почвенным водам. Почвенное органическое вещество (гумус) улучшает водоудерживание, в результате чего поверхности минералов и почвенная влага находятся в тесном контакте.

Вопрос о том, насколько эффективно присутствие биогенных почв влияет на скорость выветривания, служит объектом дискуссии; по некоторым оценкам предполагается увеличение скоростей в 100–1000 раз по сравнению со скоростями абиогенного выветривания. Дискуссия о скоростях выветривания важна, поскольку потребление CO_2 в процессе реакций выветривания в почвах (см. п. 3.4.3) понижает атмосферное парциальное давление CO_2 ($p\text{CO}_2$). Некоторые исследователи высказывают мнение, что около 400 миллионов лет назад, до развития сосудистых наземных растений, скорости выветривания могли быть намного ниже, что вызывало повышение атмосферного $p\text{CO}_2$ и усиление парникового нагрева (см. п. 5.3.4). Однако другие ученые считают, что маломощные почвы, стабилизированные примитивными лишайниками и водорослями, покрывали поверхность суши за миллиарды лет до развития сосудистых растений. Такие примитивные почвы могли очень эффективно увеличивать скорости выветривания, действуя путем «Геи» (см. п. 1.3.3.) — потребляя атмосферный CO_2 и понижая глобальную температуру. Этот эффект охлаждения мог способствовать улучшению пригодности ранней Земли для заселения другими организмами.

3.6. Твердые продукты выветривания

В результате выветривания среднего гранодиорита верхней коры образуется два типа твердых продуктов. Кварц достаточно устойчив к выветриванию и накапливается в элювии (рис. 3.7 и 3.8). Хотя это и не вполне верно, допустим, что кварц химически инертен и не принимает в дальнейшем участия в химических реакциях. Полевые шпаты, однако, выветриваются и разрушаются с образованием глинистых минералов.

3.6.1. Глинистые минералы

Глинистые минералы специфичны по характеру состава, являясь водосодержащими слоистыми силикатами, состоящими в основном из атомов кислорода, кремния и алюминия. Глинист-

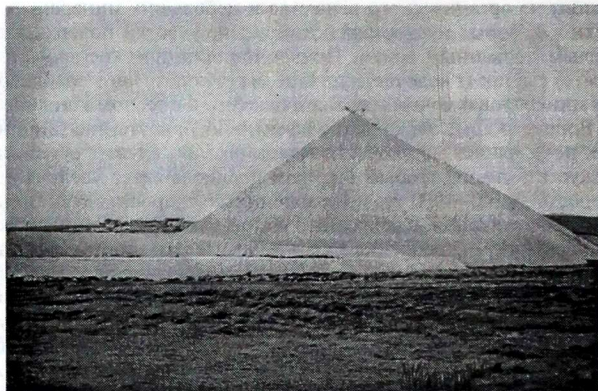


Рис. 3.8. Отвал пустой породы, преимущественно кварца, являющийся результатом добычи каолинита из сильно выветрелого гранита, Бодмин Мур, Англия. Фотография, любезно предоставленная К. Clayton.

тые минералы представлены небольшими чешуйками размером < 4 мкм (иногда считается, что < 2 мкм) и находятся за пределами разрешения стандартных петрологических микроскопов. Для расшифровки структуры и состава глинистых минералов требуются сложные методы, например химические, термические, рентгеновская дифракция и сканирующая электронная микроскопия.

3.6.2. Состав глинистых минералов

Глинистые минералы — это слоистые силикаты (см. п. 3.2.3), построенные из слоев атомов в тетраэдрической и октаэдрической координации, известных как тетраэдрические и октаэдрические сетки.

Тетраэдрические сетки представляют собой слои тетраэдров SiO_4 , которые имеют три общих кислорода с соседними тетраэдрами. Эти базальные кислороды образуют гексагональный рисунок (см. п. 3.2.3). Четвертый (апикальный) кислород каждого тетраэдра располагается на перпендикуляре, проходящем через центр базального кислородного треугольника (рис. 3.9, а). Сетка несет отрицательный заряд.

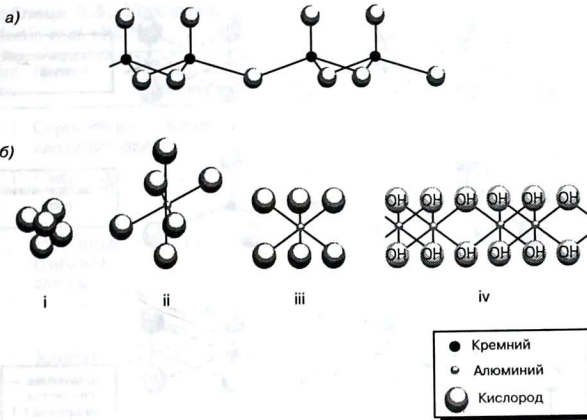


Рис. 3.9. *а* — Слой тетраэдров SiO_4 , связанных через базальные атомы кислорода, в то время как апикальные атомы кислорода направлены вверх. *б* — Октаэдры и октаэдрический слой: I — атомы, упакованные вместе; II — расправленный октаэдр; III — условное изображение октаэдра; IV — условное изображение октаэдрического слоя, где показаны атомы алюминия, равноудаленные от шести гидроксидов, с образованием минерала гиббсита.

Октаэдрическая сетка построена из катионов, обычно алюминия, железа или магния, расположенных на равных расстояниях от шести анионов кислорода (или OH) (рис. 3.9, б). Алюминий является распространенным катионом, и идеальный октаэдрический слой имеет состав гидроксида алюминия — минерала гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$. Если октаэдрические позиции заполняются трехвалентным алюминием, для достижения электронейтральности занимают только две из каждых трех позиций и сетка классифицируется как диоктаэдрическая (табл. 3.5). Если двухвалентные катионы заполняют октаэдрические позиции, все доступные позиции заняты и сетка классифицируется как триоктаэдрическая (см. табл. 3.5).

В результате сочетания этих трех сеток образуется основная структура глинистых минералов. Такое сочетание позволяет обобщить апикальный кислород тетраэдрической сетки и группы OH, помещающиеся в центре гексагональных пустот

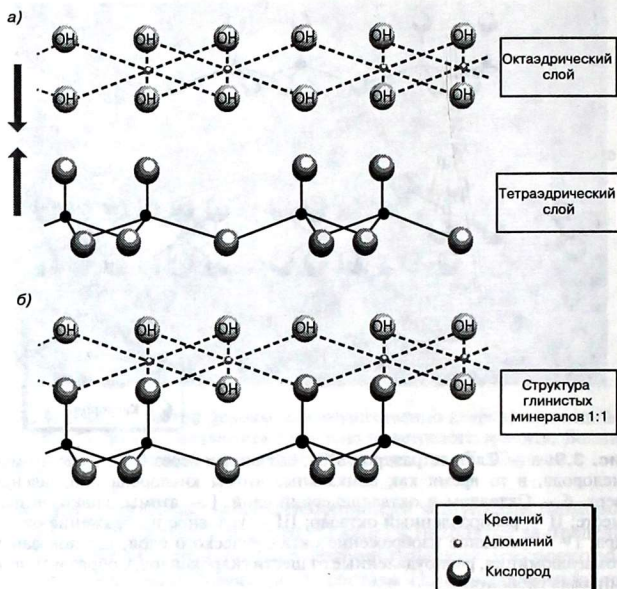


Рис. 3.10. Схематичная диаграмма, на которой показано, как октаэдрические и тетраэдрические слои, рассмотренные по отдельности (а), могут соединяться с образованием структуры глинистых минералов 1:1 (б).

основания тетраэдрической сетки, с октаэдрической сеткой (рис. 3.10). Различные группы глинистых минералов (см. табл. 3.5) являются результатом различного рода расположений и взаимного обобщения ионов в тетраэдрической и октаэдрической сетках.

3.6.3. Структура глинистых минералов один к одному

Простейшим расположением тетраэдрических и октаэдрических сеток являются слои 1:1, показанные на рис. 3.10 и раскрытые полнее на рис. 3.11. В состав таких 1:1 минералов входит серпентин-каолининовая группа глинистых минералов,

Таблица 3.5. Упрощенная классификация глинистых минералов. По Martin *et al.* (1991)

Тип слоя	Группа	Типичные минералы	Октаэдрический тип	Межслоевой материал
1:1	Серпентин-каолинитовая	Каолинит	Диоктаэдрический	Нет
2:1	Смектиты	Монтмориллонит	Диоктаэдрический	Гидратированные обменные катионы
	Истинные (гибкие) слюды	Биотит	Триоктаэдрическая	Негидратированные одновалентные катионы
		Мусковит, иллит	Диоктаэдрический	
	Хлорит	Шамозит	Триоктаэдрический	Слой гидроксидов

из которых каолинит является, вероятно, наиболее известным (рис. 3.12). В каолините пакеты 1:1 удерживаются вместе водородными связями (см. вставку 3.1), образующимися между ОН-группами верхнего слоя октаэдрической сетки и базальными кислородными атомами вышележащей тетраэдрической сетки. Водородные связи достаточно сильны, чтобы удерживать пакеты 1:1 вместе, не позволяя катионам проникать между слоями

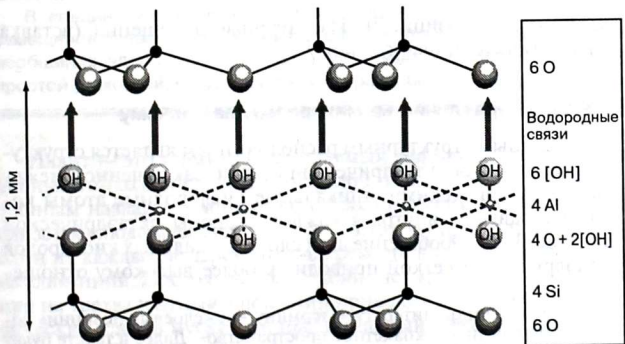


Рис. 3.11. Структура глинистых минералов 1:1 (каолинит).

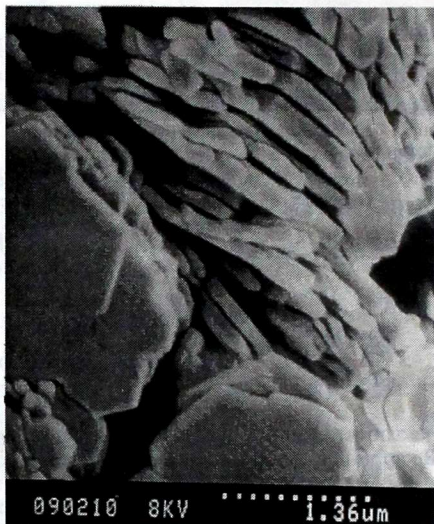


Рис. 3.12. Фотография каолинита, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, на которой показаны плитчатые кристаллы, собранные в слои. Фотография любезно предоставлена S. Bennett.

(в межслоевые позиции¹⁾). Изоморфные замещения (вставка 3.9) в каолините незначительны.

3.6.4. Структура глинистых минералов два к одному

Другим важным структурным расположением является структура 2:1, сложенная октаэдрической сеткой, заключенной между двумя тетраэдрическими, апикальные кислородные атомы которых направлены внутрь с каждой стороны октаэдрической сетки (рис. 3.13). Обобщение двух слоев апикальных кислородов с октаэдрической сеткой приводит к более высокому отноше-

¹⁾ В отечественной литературе термину «межслоевые позиции» соответствует термин «межпакетное пространство». Далее в тексте будет употребляться принятый в отечественной литературе термин «межпакетное пространство». — *Прим. перев.*

нию кислород : ОН в структуре 2 : 1, чем в октаэдрической сетке 1 : 1. Таковую структуру имеют все остальные группы глинистых минералов, из которых важнейшими являются группа слюд, включающая обычные слюдястые минералы и иллит, группа смектитов и группа хлоритов.

ВСТАВКА 3.9. Изоморфное замещение

Изоморфизм описывает вещества, очень близкие по структуре. Хорошим примером служит система карбонатов, в которой некоторые минералы различаются только катионами, например CaCO_3 (кальцит), MgCO_3 (магнезит), FeCO_3 (сидерит). Принципиальное сходство в строении обуславливает способность к взаимному обмену катионами между минералами конечного ряда. Например, в большинстве природных кальцитов содержится некоторое количество как Mg^{2+} , так и Fe^{2+} , замещающих Ca^{2+} . Степень изоморфного замещения видна из следующей записи: $(\text{Ca}_{0,85}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})\text{CO}_3$. Другими словами, 85% позиций Ca^{2+} занято Ca^{2+} , 10% позиций Ca^{2+} занято Mg^{2+} и 5% позиций Ca^{2+} занято Fe^{2+} . Химический состав пресных и соленых вод сложен, потому что природные минералы содержат много следовых элементов и редко соответствуют своей идеальной формуле.

На основании правила отношения радиусов (см. п. 3.2.1) можно предсказать, что двухвалентные Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} будут иметь шестерную координацию, поскольку у них сходны ионные радиусы (0,106 нм у Ca^{2+} , 0,078 нм у Mg^{2+} , 0,082 нм у Fe^{2+}). Следовательно, они могут взаимно обмениваться без нарушения как физической упаковки, так и электрической устойчивости ионного соединения.

В соединениях со связью ковалентного характера изоморфное замещение невозможно. Это связано с тем, что из-за необходимости обобщения электронов связи структуры удаляются от геометрий с простой упаковкой, предсказываемых правилом отношения радиусов.

Иллит — это термин, используемый для описания слюдopodobных тонкодисперсных минералов, и он не является специфичным названием минерала; однако в общем состав иллитов близок к слюде мусковиту (см. рис. 3.13). В структуре мусковита один из каждых четырех атомов кремния в тетраэдрах замещен на алюминий. Постоянное замещение четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий приводит к тому, что тетраэдрический слой в мусковите несет сильный чистый отрицательный заряд. В идеале иллиты имеют диоктаэдрическую структуру, но некоторые атомы алюминия в октаэдрах замещены на

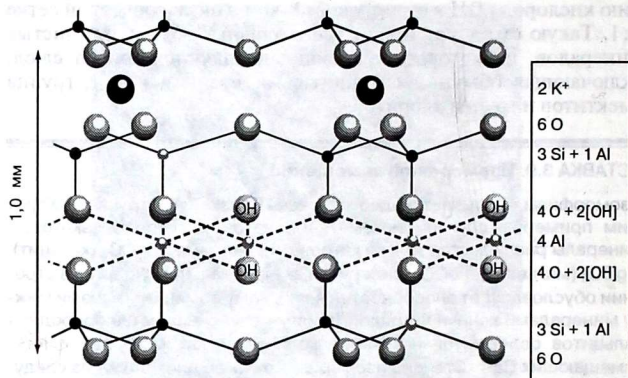


Рис. 3.13. Структура слюды мусковита.

Fe^{2+} и Mg^{2+} (вставка 3.9), в результате чего октаэдрический слой приобретает чистый отрицательный заряд. В общем пакеты 2:1 в иллите несут сильный чистый отрицательный заряд, известный как заряд слоя. Он нейтрализуется крупными катионами, обычно K^+ , который располагается между пакетами 2:1 и связан ионной связью в шестерной координации с базальными кислородами противоположащих тетраэдрических сеток. Согласно правилу отношения радиусов K^+ должен существовать в восьмерной или 12-кратной координации с кислородом (см. п. 3.2.1), однако этого не происходит из-за небольшого искривления в структуре иллита.

Важно отметить, что связывание между пакетами 2:1 не может быть осуществлено водородными связями с помощью OH-групп (как в каолините), поскольку на внешних поверхностях каждого пакета 2:1 находятся только базальные тетраэдрические атомы кислорода. Более того, ионная связь между K^+ межпакетного пространства и тетраэдрическими кислородами достаточно сильна, что придает иллитовым глинам устойчивость. Это является причиной их распространенности в продуктах выветривания, особенно в умеренном и холодном климате.

Смектитовая группа глинистых минералов по структуре близка к иллитам (рис. 3.14). В октаэдрических позициях распространено замещение Al^{3+} на Mg^{2+} и Fe^{2+} , а также происходит

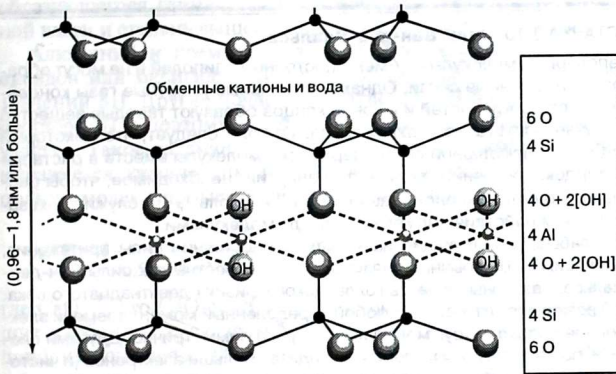


Рис. 3.14. Структура глинистых минералов 2:1 (сметит).

замещение некоторого количества Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах, что приводит к чистому отрицательному заряду слоя. Однако по силе этот заряд составляет одну треть заряда слоя в иллите. Следовательно, сметиты неспособны эффективно связывать межпакетные катионы, и пакеты 2:1 не прочно связаны между собой. Это позволяет воде и другим полярным растворителям проникать в межпакетное пространство, вызывая набухание минерала. С водой в межпакетное пространство входят также и катионы, особенно H^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые нейтрализуют отрицательный заряд. Связь между пакетами 2:1 осуществляется с помощью прослойки гидратированных катионов — сочетанием водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса (вставка 3.10). Эти слабые связи свободно удерживают катионы в межпакетном пространстве, позволяя им замещаться на другие катионы. Вследствие этого сметиты имеют высокую емкость катионного обмена (см. п. 3.6.6).

В результате сходной структуры иллитов и сметитов пакеты 2:1 могут смешиваться или переслаиваться, образуя смешаннослойные глины. Большинство иллитов и сметитов в небольшой степени переслаиваются, но они не классифицируются как таковые до определения с помощью дифракции рентгеновских лучей. Как и следует ожидать, смешаннослойные иллит-сметитовые глины имеют среднюю емкость катионного обмена между членами конечного ряда.

ВСТАВКА 3.10. Силы Ван-дер-Ваальса

Неполярные молекулы не имеют постоянных диполей и не могут образовывать обычные связи. Однако неполярные инертные газы конденсируются до жидкостей и в конце концов образуют твердые вещества в случае достаточного охлаждения. Отсюда следует, что некоторый вид межмолекулярной силы удерживает молекулы вместе в растворе и твердом состоянии. Количество энергии, необходимое, чтобы расплавить твердый ксенон, равно $14,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что служит доказательством действия сил когезии между молекулами.

Слабые, действующие на коротком расстоянии силы притяжения, независимые от обычных связующих сил, известны как силы Ван-дер-Ваальса, названные в честь голландского физика девятнадцатого века. Они возникают оттого, что в любой определенный момент времени электронное облако вокруг молекулы не строго симметрично. Другими словами, по одну сторону молекулы находится больше электронов (и чисто отрицательного заряда), чем по другую, что приводит к образованию мгновенного электрического диполя. Он индуцирует диполи на соседних молекулах, при этом отрицательный полюс исходной молекулы притягивает положительный полюс соседней. Таким образом, между молекулами существуют слабые притяжения между индуцированными диполями.

Индуцированные диполи непрерывно возникают и исчезают в результате движения электронов, но между соседними диполями всегда действует сила притяжения. В результате несмотря на то, что средний диполь каждой молекулы, измеренный в единицу времени, равен нулю, результирующие силы между молекулами в любой момент не равны нулю.

С увеличением размеров молекул растет количество составляющих их электронов. В результате большие по размерам молекулы имеют более сильное притяжение индуцированный диполь — индуцированный диполь. Следует, однако, подчеркнуть, что силы Ван-дер-Ваальса намного слабее, чем ковалентные и ионные связи.

3.6.5. Условия образования глинистых минералов

В обычном гранодиорите верхней коры в основном выветриваются с образованием глинистых минералов именно полевые шпаты. Поскольку они являются каркасными силикатами, образование слоистых силикатов [уравнения (3.17) и (3.18)] должно включать промежуточную ступень. В эту ступень входит высвобождение кремния, алюминия и других катионов с последующей их перестройкой в структуру слоистых силикатов. Поскольку в промежуточной ступени участвуют ионы почвенных растворов, на тип

образующегося глинистого минерала будут влиять рН почвенной влаги и степень выщелачивания (скорость потока воды).

Алюминий и кремний осаждаются в виде нерастворимых оксидов или оксигидроксидов в пределах обычных для почв значений рН. Другие почвенные катионы и H_2SiO_4 достаточно растворимы и поэтому могут выноситься с выветривающегося участка. Такое различие в поведении катионов количественно выражается химическим показателем изменения (ХПИ); используя молекулярные соотношения, получим

$$\text{ХПИ} = \left(\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O} \right) \times 100, \quad (3.19)$$

где CaO^* — это CaO силикатов (т. е. исключаются Ca -содержащие карбонаты и фосфаты). Таким образом, значения ХПИ, приближающиеся к 100, типичны для веществ, образующихся в условиях сильного выщелачивания, когда удаляются раствори-

Таблица 3.6. Значения химического показателя изменения (ХПИ) для различных материалов коры. Данные по Nesbitt & Young (1982), Maynard *et al.* (1991) и Taylor & McLennan (1985)

Материал	ХПИ
<i>Глинистые минералы</i>	
Каолинит	100
Хлорит	100
Иллит	75–85
Смектит	75–85
<i>Другие силикаты</i>	
Плагиоклазовый полевой шпат	50
Калиевый полевой шпат	50
Слюда мусковит	75
<i>Отложения</i>	
Взвешенный груз реки Гаррона (южная Франция)	75*
Баренцево море (алевроит)	65*
Среднее по отложениям дельты Миссисипи	64*
Ил дельты Амазонки	70–75
Выветрелые остаточные почвенные глины Амазонки	85–100
<i>Породы</i>	
Среднее по континентальной коре (гранодиорит)	50
Среднее по глинистым сланцам	70–75
Базальт	30–40
Гранит	45–50

* Значение, вычисленное с использованием общего CaO , а не CaO^* (см. текст).

мые кальций, натрий и калий. Такие значения достигаются в каолиновых глинах (табл. 3.6), тогда как иллиты и смектиты имеют значения ХПИ около 75–85 (см. табл. 3.6). В отличие от них невыщелоченные полевые шпаты имеют значения ХПИ около 50.

На основании ХПИ можно предсказать, что каолинит будет образовываться в условиях сильного выщелачивания, что подтверждается наблюдениями в тропических режимах выветривания. На устойчивых земных поверхностях, где выветривание и выщелачивание продолжительны, на хорошо дренированных участках формируется каолиновый, а в крайних случаях гиббситовый минералогический состав глин (рис. 3.15). Такие участки покрыты поверхностными отложениями, богатыми железом (латерит) и алюминием (боксит) (рис. 3.16). Эти поверхностные отложения могут быть достаточно мощными и предотвращать последующее взаимодействие между поверхностными водами и подстилающей породой, снижая скорость ее дальнейшего выветривания.

Смектитовые глины, наоборот, образуются на слабо дренированных участках. На базальтовом острове Гавайи тип почвенных глинистых минералов изменяется в последовательности смектит—каолинит—гиббсит с увеличением количества дождевых осадков (рис. 3.17). Подобная обобщенная зональность, основанная на степени выщелачивания, была предложена для распределения глинистых минералов по глубине в почвах (рис. 3.18).

Интенсивное выщелачивание благоприятствует образованию каолинита, поскольку катионы и H_4SiO_4 выносятся и понижается отношение кремний : алюминий, что способствует структурной организации 1 : 1. При менее интенсивном выщелачивании отношение кремний : алюминий выше, что способствует образованию различных 2 : 1-минералов, в зависимости от поступающих катионов. Например, при выветривании базальта образуется много магнезия и формируются магнезиевые смектиты. В большинстве тропических сред с интенсивным выветриванием выносятся весь кремний, что способствует образованию гиббсита, который можно рассматривать как структуру 0 : 1 (т. е. присутствует только октаэдрическая сетка; рис. 3.18).

Неизвестно, каким образом глинистые минералы образуются из растворов. Есть свидетельства того, что фульвокислоты, образующиеся при разложении органического вещества в почвах, могут взаимодействовать с алюминием с образованием

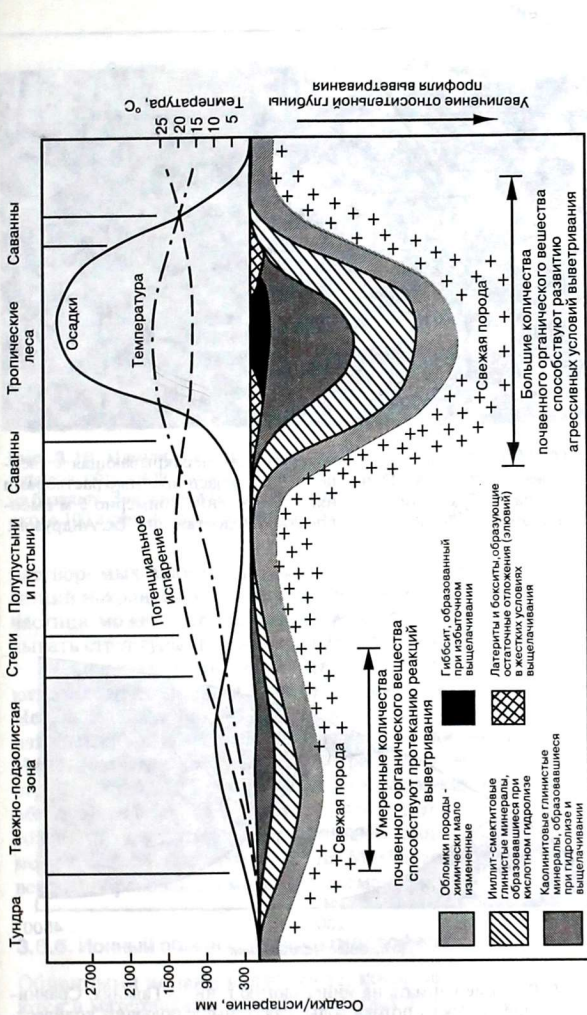


Рис. 3.15. Схема взаимосвязи между зонами выветривания и широтно-растительно-климатическими зонами. Влияние рельефа (горные области) там, где почвы обычно маломощные, не показано. По Страхову (1967).

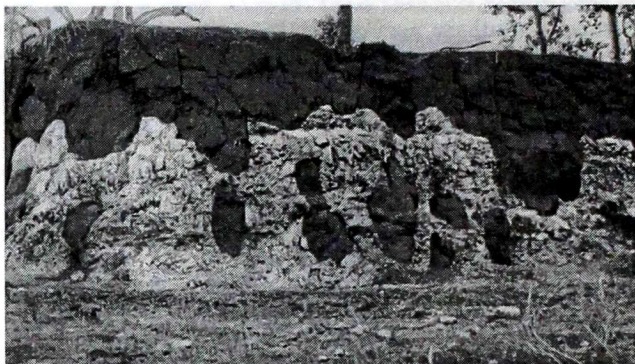


Рис. 3.16. Мощная бокситовая почва (темная), перекрывающая четвертичный известняк (белый). Почва проникает в расширенные растворами углубления на поверхности известняка. Обнажение примерно 6 м высотой. Южная Ямайка. Фотография любезно предоставлена Дж. Андрузом.

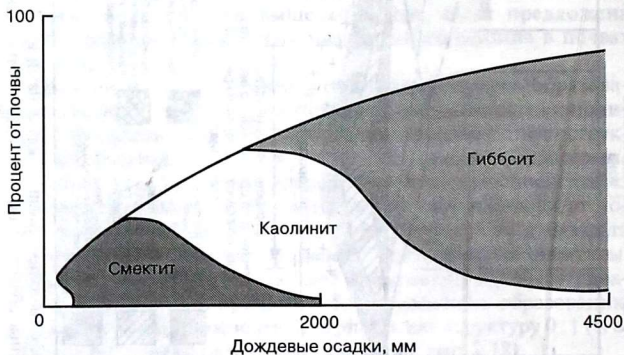


Рис. 3.17. Влияние климата на минералогию глин на Гавайях. Сравнительно большие скорости потока воды, связанные с большим количеством дождевых осадков, приводят к предпочтительному удалению катионов и кремния. По Sherman (1952).

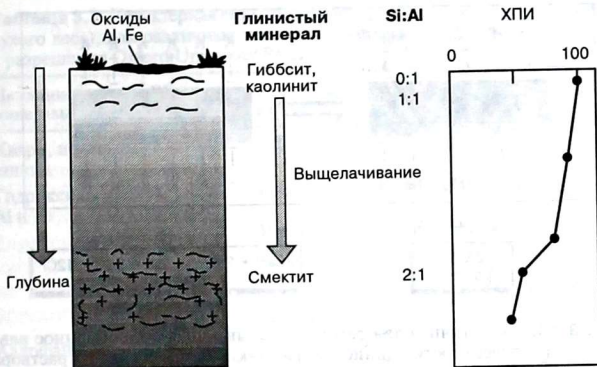


Рис. 3.18. Идеализованное вертикальное распределение глинистых минералов, образовавшееся в условиях выщелачивания в почвах, развившихся на базальте. Значения ХПИ увеличиваются от 30–40 в нетронутой породе до около 100 в сильно выщелоченных почвах, находящихся на поверхности.

растворимых алюмо-фульватных комплексов, в которых алюминий находится в шестерной координации. Такая гиббситовая частица может затем адсорбировать тетраэдры SiO_4 и образовывать структуры, подобные глинистым минералам.

Небольшая часть невыветрелых породообразующих силикатов, например слюд, уже является слоистыми силикатами. Нетрудно предугадать, что в результате трансформационных изменений они могут превратиться в глинистые минералы. Изменения вероятнее всего затрагивают межпакетные пространства, особенно на поврежденных краях кристаллов. Тип образующегося минерала будет зависеть от состава как исходного материала, так и приобретенных в процессе трансформации ионов. Например, замена K^+ на Mg^{2+} в мусковите может привести к образованию магниевого смектита.

3.6.6. Ионный обмен в почвах и гидросфере

Обменными ионами являются те, которые временно удерживаются в материалах с помощью слабых электростатических сил. Если частицы, содержащие определенный тип адсорбированного иона, поместить в раствор электролита, содержащий различ-

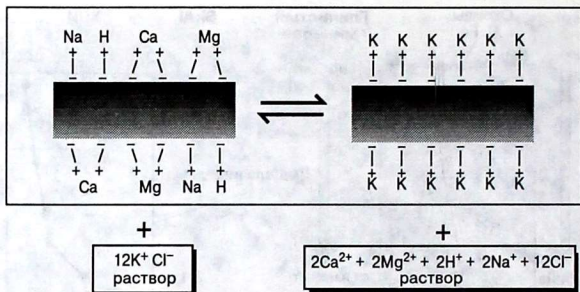
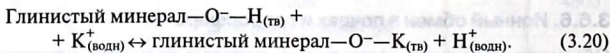


Рис. 3.19. Схематичная диаграмма, показывающая ионообменное равновесие на поверхности глинистой частички. Ионы калия из раствора обмениваются на другие катионы, вызывая сдвиг ионообменного равновесия слева направо.

ные ионы, некоторые ионы, адсорбированные на поверхности частиц, высвобождаются в раствор и заменяются на ионы из раствора (рис. 3.19).

Уже было показано, что в межpacketных пространствах глинистых минералов, особенно смектитов, ионы удерживаются слабо, что придает им способность к ионному обмену. Ионный обмен в глинистых минералах может быть также поверхностным явлением. В результате повреждений на краях минералов могут разрушаться связи и обнажаться как некоординированные кислородные атомы (участки с чистым отрицательным зарядом), так и некоординированный кремний или другие ионы металлов (участки с чистым положительным зарядом). Такие поверхностные заряды компенсируются путем электростатической адсорбции катионов или анионов соответственно. Кроме того, в глинах с поврежденными октаэдрическими слоями могут обнажаться ОН-группы. В условиях высоких значений pH такие ОН-группы могут диссоциировать с образованием отрицательного заряда, который нейтрализуется другими катионами, например,



Глинистые минералы размерами порядка микрометров имеют большие отношения поверхность : объем и представляют собой значительный сток для некоторых анионов и катионов почвен-

Таблица 3.7. Характерная емкость катионного обмена, ЕКО (мэкв¹⁾ · 100 г⁻¹ сухого веса), для различных почвенных материалов. По Birkeland (1974), с разрешения Oxford University Press

Не глинистые минералы	ЕКО	Глинистые минералы	ЕКО	Участки катионного обмена
Кварц, полевые шпаты	1–2			
Гидроксиды Al и Fe	4	Каолинит	3–15	Краевые эффекты В основном краевые эффекты плюс некоторые межслоевые
		Иллит	10–40	
		Хлорит	10–40	
Аллофаны	20–100	Смектит	80–150	В основном межслоевые и в некоторой степени краевые эффекты
Органическое вещество	150–200			

¹⁾ Миллиэквивалент (мэкв) — заряд, который несут 1,008 миллиграммов (мг) Н⁺, или заряд любого иона (измеренного в мг · л⁻¹), поделенный на его относительную атомную массу и умноженный на числовое значение заряда. Например, если двухвалентный Са²⁺ замещает Н⁺, он занимает заряженные места 2Н⁺ ионов. Таким образом, количество Са²⁺, необходимое для замещения 1 мэкв Н⁺ равно: 40 (атомная масса Са) делить на 2 (заряд) = 20 мг, т. е. вес 1 мэкв Са.

ной среды. Несмотря на это, в смектитовых глинах поверхностный ионный обмен гораздо менее важен, чем обмен в межпакетных пространствах (табл. 3.7).

Обычно бывает невозможно рассчитать составляющую ионного обмена, относящуюся к глинистым минералам почв, поскольку значительную емкость катионного обмена имеют и другие почвенные компоненты, например аллофаны и органическое вещество (табл. 3.7). Аллофан представляет собой кремне-алюминиево-водный гель, состоящий из полых сфер диаметром 3–5 мм, стенки которых построены из подобного каолиниту материала. Позиции катионного обмена находятся внутри полых сфер, а емкость катионного обмена варьирует в зависимости от обменного катиона, его концентрации и рН почвенной влаги. Ионный обмен в почвенном органическом веществе в основном вызван диссоциацией карбоксильных групп при рН выше 5.

3.6.7. Использование глинистых минералов для противодействия загрязнению окружающей среды

Большая емкость катионного обмена смектитов побудила к исследованиям возможности использования их как катализаторов, т. е. веществ, которые изменяют скорость химической реакции, сами при этом не изменяясь. Глинистые катализаторы имеют возможное применение как адсорбенты для устранения загрязнения природных вод или почв.

Такое соединение, как 2,3,7,8-тетрахлородибензо-*p*-диоксин, является одним из наиболее токсичных важнейших загрязнителей в списке Американского Агентства по охране окружающей среды. Соединения диоксина действуют как нервные яды и крайне токсичны. Нижнего предела, при котором диоксины считаются безвредными для природной среды, не существует. Разрушение диоксинов биологическими, химическими или термическими способами — дорогостоящий процесс, и не в последнюю очередь потому, что они в низких (но очень существенных) концентрациях диспергированы в больших объемах другого (безвредного) материала. Таким образом, для разрушения диоксина должны быть переработаны большие объемы материала.

Растворимые загрязнители типа диоксина перед разрушением желательно концентрировать адсорбцией на твердом веществе. Оптимальный твердый адсорбент должен быть дешевым, безвредным, регенерируемым, легким в обращении и иметь большое сродство — быть высокоселективным к загрязнителю.

В последнее время в качестве адсорбентов использовались тонко растертый активированный уголь и древесный уголь, но

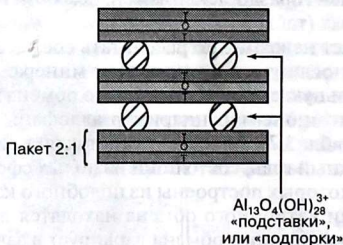


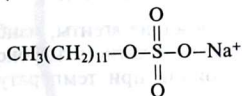
Рис. 3.20. Схематическая диаграмма, на которой показаны «подставки», или «подпорки», в межслоевом пространстве смектитовой глины. T — тетраэдрический слой; O — октаэдрический слой.

они подвергались окислению в процессе термического разрушения загрязнителей. Это делало их непригодными к вторичному использованию, поэтому повышались как стоимость, так и выброс CO_2 в атмосферу. В качестве альтернативных адсорбентов были предложены смектитовые глинистые катализаторы, хотя необходимы некоторые модификации природного минерала.

ВСТАВКА 3.11. Сурфактанты

Сурфактант (поверхностно активный агент) представляет собой вещество, которое вводится в раствор, чтобы повлиять (обычно увеличить) на его способность к растеканию и смачиванию (т. е. те свойства, которые контролируются поверхностным натяжением).

Примерами сурфактантов служат мыла и детергенты. Молекула мыла обладает двумя особенностями, обуславливающими его очищающее действие: длинной неполярной углеводородной цепочкой и полярной группой (карбоксилатной группой). Ниже приведен пример современного детергента, лорилсульфата натрия:



Полярная карбоксилатная «голова» растворяется в воде, тогда как длинный «хвост» углеводородной цепочки хорошо смешивается с жирными веществами, эффективно перенося жир в раствор.

В общих словах все сурфактанты ведут себя как детергенты, имеющие гидрофильную «голову» и «гидрофобный» хвост. В результате гидрофобные молекулы или соединения, например диоксин и другие хлорированные фенолы, будут иметь средство к длинному хвосту углеводородной цепочки.

Катализаторы из модифицированных смектитовых глин.
 При температуре выше 200°C происходит потеря воды из межпакетных пространств, которые сжимаются до структуры иллита. Поскольку емкость катионного обмена смектитов сосредоточена в межпакетных слоях, если глинистые катализаторы используются при термической обработке химических органических токсикантов, нужно предотвращать сжатие. Одним из способов удержания межпакетных пространств открытыми в отсутствие растворителя, например воды, является внедрение термически стабильных катионов, действующих как молекулярные «подставки», или «подпорки» (рис. 3.20).



Рис. 3.21. Адсорбция 3-монохлорфенола из воды на смектит Al_{13} , содержащий различные количества сурфактанта Тергикола 15s-5. По Michot & Pinnavaia (1991).

Можно применять различные поддерживающие агенты; наиболее распространенным является полиядерный катион гидроксид-алюминия $[Al_{13}O_4(OH)_{28}]^{3+}$, который устойчив при температуре выше $500^{\circ}C$. Установка «подпорки» имеет еще два преимущества. Во-первых, увеличивается внутренняя поверхность межпакетного пространства, что делает его более эффективным в качестве адсорбента. Во-вторых, при введении катионных «подпорок» различных размеров и площади (площадь определяется радиусом и зарядом гидратированного катиона) становится возможным варьировать величину пространства между ними. Таким образом можно изготавливать высокоспецифичные молекулярные сита, пригодные для того, чтобы захватывать большие ионы или молекулы (например, органических загрязнителей), и в то же время просеивать небольшие безвредные молекулы.

Смектитовые глины не обладают большим сродством к растворимым органическим загрязнителям. Ситуация была выправлена с применением поверхностно активных агентов (сурфактантов) (вставка 3.11). Покрытые сурфактантом межпакетные участки обеспечивают гидрофобный субстрат (обычно длинную углеводородную цепочку), к которому диоксины и другие хлорированные фенолы (также гидрофобные) имеют большое сродство. Влияние добавления к глинистому катализатору сурфактанта Тергитола 15s-5 показано на рис. 3.21.

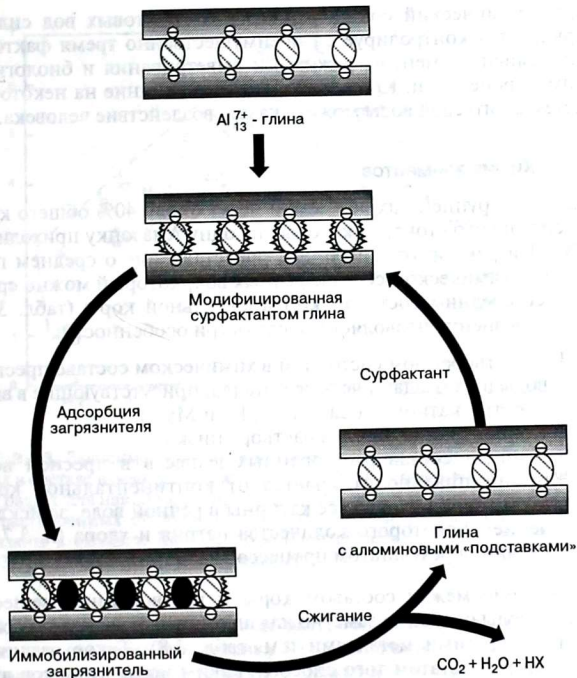


Рис. 3.22. Схема переработки глинистых минералов-адсорбентов, содержащих «подпорки» и модифицированных сурфактантом, в процессе термической обработки загрязнителя. По Michot & Pinnavaia (1991).

Модифицированный смектит обладает хорошим средством для нужного загрязнителя, а также термически стабилен, регенерируем и экономичен в использовании. Схема, обобщающая использование модифицированных смектитовых катализаторов, приведена на рис. 3.22.

3.7. Химия континентальных вод

Континентальные воды очень важны для человека, поскольку они являются единственным надежным источником питьевой

воды. Химический состав рек, озер и грунтовых вод сильно варьирует и контролируется преимущественно тремя факторами: химией элементов, режимами выветривания и биологическими процессами. Кроме того, сильное влияние на некоторые системы питьевой воды может оказать воздействие человека.

3.7.1. Химия элементов

Двадцать крупнейших рек Земли несут около 40% общего континентального стока, из которых на одну Амазонку приходится 15%. Эти реки дают наилучшее представление о среднем глобальном химическом составе речных вод, который можно сравнить со средним составом континентальной коры (табл. 3.8). Такое сравнение позволяет выделить три особенности:

1. В растворенном состоянии в химическом составе пресной воды преобладают четыре металла, присутствующие в виде простых катионов (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и Mg^{2+}).
2. Концентрация ионов в растворе низка.
3. Ионный состав растворенных веществ в пресной воде принципиально отличается от континентальной коры несмотря на то, что все катионы в речной воде, за исключением некоторого количества натрия и хлора (п. 3.7.2), являются результатом процессов выветривания.

Различие между составом коры и растворенных веществ речной воды особенно заметно для алюминия и железа по сравнению с другими металлами (см. табл. 3.8). Такое различие является результатом того способа, каким ионы металлов взаимодействуют с водой.

Таблица 3.8. Сравнение среднего состава основных катионов в породах континентальной коры по Taylor & McLennan (1985) и речных водах по Berner & Berner (1987). Железо и алюминий — по Broecker & Peng (1982)

	Континентальная кора, мг · кг ⁻¹	Речные воды, мг · кг ⁻¹
Al	80,0	0,05
Fe	35,0	0,04
Ca	30,0	13,0
Na	29,0	5,2
K	28,0	1,3
Mg	13,0	3,4

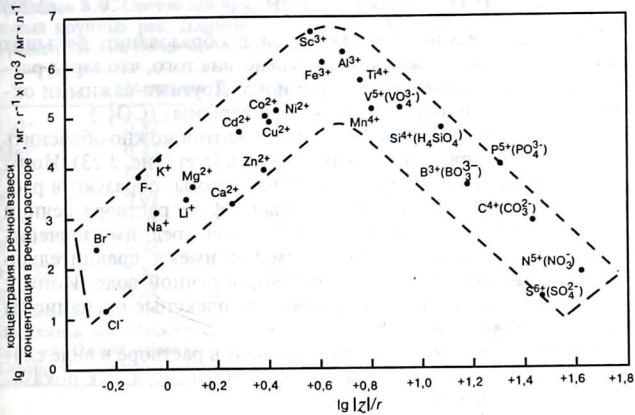
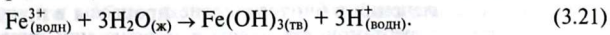
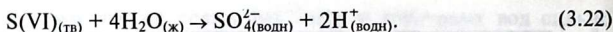


Рис. 3.23. Зависимость отношения средних концентраций элементов в реках в составе взвеси к содержанию в растворе от отношения заряд/ионный радиус для наиболее распространенных ионов этих элементов. В случае растворенных оксианионов соответственные растворенные формы показаны в скобках. Данные по концентрациям из Martin & Whitfield (1983), остальные данные по Krauskopf (1979).

Ионные соединения хорошо растворимы в полярных растворителях типа воды (см. вставку 3.1). Однако, находясь в растворе, различные ионы вступают в реакции с водой по-разному. Ионы с низким зарядом (1^+ , 2^+ , 1^- , 2^-) обычно растворяются в виде простых катионов или анионов. Такие ионы слабо взаимодействуют с водой, за исключением того, что каждый из них окружен ее молекулами (см. вставку 3.1). Ионы меньшего размера с более высоким зарядом вступают в реакции с водой, притягивая OH^- , и образуют незаряженные и нерастворимые гидроксиды, высвобождая в ходе реакции ионы водорода, т. е.



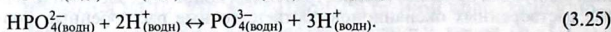
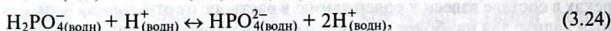
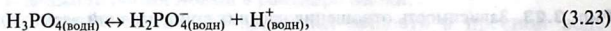
Кроме того, небольшие и более высокозаряженные ионы взаимодействуют с водой с образованием относительно больших и устойчивых ионов (так называемых оксианионов), например сульфата (SO_4^{2-}), путем притягивания ионов кислорода и опять же высвобождая ионы водорода, т. е.



Конечный результат заключается в образовании больших анионов, легко растворяющихся вследствие того, что заряд распределен по большому периметру иона. Другими важными оксианионами являются нитрат (NO_3^-) и карбонат (CO_3^{2-}).

Общий характер растворимости элементов можно объяснить с точки зрения заряда и ионных радиусов (z/r) (рис. 3.23). Ионы с низкими значениями z/r высокорастворимы, образуют в растворе простые ионы, и ими обогащена фаза раствора речной воды по сравнению с фазой взвеси. Ионы со средними значениями z/r относительно нерастворимы и имеют сравнительно большие отношения частица : раствор в речной воде. Ионы с большими значениями z/r образуют комплексные оксианионы и снова становятся растворимыми.

Некоторые оксианионы присутствуют в растворе в виде слабых кислот и их поведение зависит от pH раствора, как показано на примере фосфора:



3.7.2. Химия воды и режимы выветривания

Сравнение состава важнейших растворенных ионов в четырех крупных реках, дренирующих разные области коры (табл. 3.9), показывает преобладание кальция, магния, натрия и калия. Однако в целом химия рек различна, и большинство различий обусловливается режимами выветривания.

Состав растворенных ионов в пресных водах зависит от: варьирующего состава дождевых осадков и сухих атмосферных выпадений; изменений в поступлениях в атмосферу вследствие эвапотранспирации; варьирующих вкладов от реакций выветривания и разложения органического вещества в почвах и породах и различного вовлечения в биологические процессы в почвах. Там, где присутствуют кристаллические породы или сильно выветрелые тропические почвы (т. е. в местах, где вклад от выветривания низок или исчерпан), химия растворенных веществ в пресных водах в основном зависит от природных поступлений в атмосферу, например, морских брызг и пыли, а также антропогенных газов, например SO_2 .

Таблица 3.9. Состав важнейших растворенных ионов (моль · л⁻¹) некоторых крупных рек. Данные по Meybeck (1979), за исключением Рио-Гранде, данные по которой Livingston (1963).

	Маккензи (1)	Ориноко (2)	Ганг (3)	Рио-Гранде (4)
Ca ²⁺	0,82	0,08	0,61	2,72
Mg ²⁺	0,43	0,04	0,20	0,99
Na ⁺	0,30	0,06	0,21	5,10
K ⁺	0,02	0,02	0,08	0,17
Cl ⁻	0,25	0,08	0,09	4,82
SO ₄ ²⁻	0,38	0,03	0,09	2,48
HCO ₃ ⁻	1,82	0,18	1,72	3,00
SiO ₂	0,05	0,19	0,21	0,50

Дренажные особенности бассейнов: (1) север арктической Канады; (2) тропический юг Южной Америки; (3) южные Гималаи; (4) аридная юго-западная часть Северной Америки.

Поступления морской соли, обычно называемые циклической солью, характерны для прибрежных областей. Небольшие количества морской соли, однако, присутствуют также в речной воде центральных континентальных областей, удаленных на тысячи километров от моря. Поступления морской соли в целом имеют сходный, в основном натрий хлоридный (NaCl), химический состав с той морской водой, из которой они происходят. Таким образом, ионы натрия или хлора могут быть использованы в качестве меры поступления морских солей в речные воды.

Роль морской воды как источника остальных (кроме натрия и хлора) ионов для дождевой воды можно оценить, рассчитав их относительное содержание по отношению к натрию и сравнив его с таким же отношением в морской воде. Такое сравнение можно распространить и на пресную воду, хотя здесь существует то осложнение, что некоторые ионы попадают в нее при выветривании. Если с самого начала не учитывать этого осложнения, то в областях, где поступления дождевой воды вносят большой вклад в химию пресной, доминирующим катионом, вероятнее всего, будет Na⁺. Если существенны процессы выветривания, основными растворенными ионами будут те растворимые элементы, которые поступают из местной породы и почвы. В отсутствие минералов-эвапоритов, которые являются второстепенными компонентами континентальной коры (см. рис. 3.1),

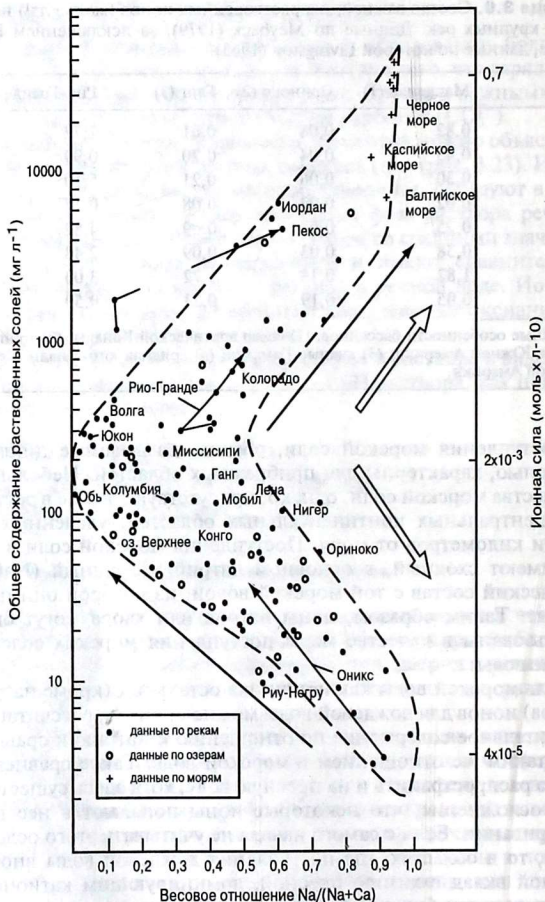


Рис. 3.24. Изменение весового отношения $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ в зависимости от общего содержания растворенных твердых веществ и ионной силы для поверхностных вод. Стрелки показывают эволюцию химического состава от истока и вниз по течению. *Science* 170, 1088–1090, Gibbs, R. J. Copyright (1970) by the AAAS.

наиболее легко выветриваемыми породами являются известняки (CaCO_3). Ион кальция, высвобождаемый в процессе растворения известняка, выступает в качестве индикатора такого процесса выветривания. Отсюда отношение $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ можно использовать для разграничения источников ионов для пресной воды — дождевого и процессов выветривания. Когда доминирующим катионом является натрий (существен вклад морской соли), значения $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ приближаются к 1. Когда преобладает кальций (существен вклад процессов выветривания), значения $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ приближаются к 0.

Состав растворенных ионов в речной воде можно классифицировать, сравнивая значения $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ с общим количеством ионов, присутствующих в растворе (рис. 3.24). Данные, представленные внизу справа на рис. 3.24, относятся к рекам с низкими концентрациями ионов и натрием как преобладающим катионом. Эти реки текут по кристаллической материнской породе (низкие скорости выветривания) или по сильно выветрелым каолиновым тропическим почвам [низкий потенциал выветривания, ХПИ ~ 100 (см. табл. 3.6)]. Риу-Негру, приток Амазонки (рис. 3.25), дренирующая сильно выветрелые тропические почвы ее центрального района, имеет низкую ионную силу (вставка 3.12) и натрия в качестве основного катиона. Более удачным примером реки с низкой ионной силой и преобладанием натрия является река Оникс, протекающая по сухим равнинам Антарктики. Она образуется из ледниковой воды и поначалу в ее химическом составе практически полностью преобладают морские ионы. По мере течения по магматическим и метаморфическим породам дна равнины ее состав эволюционирует в сторону более высокого содержания растворенных твердых веществ, а также увеличения содержания кальция (см. рис. 3.24).

Основные речные системы протекают по разнообразным типам пород, захватывая растворенные продукты реакций выветривания. Пресные воды, происходящие из областей с активными процессами выветривания, имеют наиболее высокие концентрации ионов, в них также увеличивается преобладание кальция над натрием. Эти реки нанесены вдоль направления А—А' на рис. 3.24. В эту группу попадают Маккензи и Ганг (см. табл. 3.9), несмотря на очень различное геоморфологическое окружение.

ВСТАВКА 3.12. Ионная сила

Концентрация раствора электролита может быть выражена в виде ионной силы (I), определяемой как

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2, \quad (1)$$

где c_i — концентрация ионов (i) в моль \cdot л $^{-1}$, z_i — заряд иона (i) и S представляет сумму всех ионов в растворе.

Ионная сила лучше в качестве меры концентрации сложного раствора электролита, чем простая сумма молярных концентраций, поскольку она учитывает влияние зарядов разновалентных ионов.

Например, река Оникс в Антрактике (см. п. 3.7.2) в 2,5 км ниже от ее гляциального источника имеет следующий состав основных ионов (в мкмоль \cdot л $^{-1}$): $\text{Ca}^{2+} = 55,4$; $\text{Mg}^{2+} = 44,4$; $\text{Na}^+ = 125$; $\text{K}^+ = 17,6$; $\text{H}^+ = 10^{-3}$; $\text{Cl}^- = 129$; $\text{SO}_4^{2-} = 32,2$ и $\text{HCO}_3^- = 136$ $\text{OH}^- = 10$ (реки в этой области имеют рН около 9, это значит, что HCO_3^- является доминирующей карбонатной формой). Подстановка этих ионов в уравнение (1) приводит к

$$I = \frac{1}{2} \sum c \text{Ca} \cdot 4 + c \text{Mg} \cdot 4 + c \text{Na} \cdot 1 + c \text{K} \cdot 1 + c \text{H} \cdot 1 + c \text{Cl} \cdot 1 + c \text{SO}_4 \cdot 4 + c \text{HCO}_3 \cdot 1 + c \text{OH} \cdot 1. \quad (2)$$

Подставляя значения мкмоль \cdot л $^{-1}$ [и исправляя их на моль \cdot л $^{-1}$, вводя конечный член 10^{-6} в уравнение (3)], получаем

$$I = \frac{1}{2} [(55,4 \times 4) + (44,4 \times 4) + 125 + 17,6 + 10^{-3} + 129 + (32,2 \times 4) + 136 + 10] \times 10^{-6}, \quad (3)$$

$$I = 4,73 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \quad (4)$$

Пресные воды обычно имеют значения ионной силы между 10^{-3} и 10^{-4} моль \cdot л $^{-1}$, тогда как морская вода имеет довольно постоянную ионную силу, равную $0,7$ моль \cdot л $^{-1}$.

Амазонка и ее притоки являются хорошим примером речной системы, где в химический состав воды в нижнем течении включаются продукты выветривания различных почв и подстилающих пород (см. рис. 3.25). Реки, дренирующие сильно выветрелые почвы и осадки центрального района Амазонки, например Риу-Негру, имеют низкие общие концентрации катионов, < 200 мкэкв \cdot л $^{-1}$ (т. е. сумма всех концентраций основных катионов \times заряд; см. также примечание к таблице 3.7). В Риу-Негру вода обогащена натрием, кремнием, железом, алюминием и ионами водорода вследствие ограниченного поступления других катионов, образующихся при реакциях выветривания.

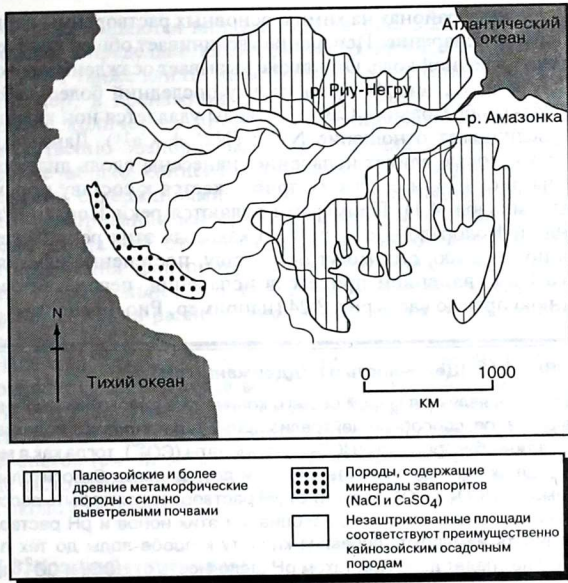


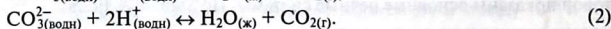
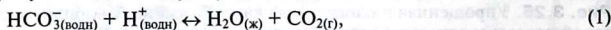
Рис. 3.25. Упрощенная геологическая карта бассейна Амазонки, на которой показаны основные речные системы. По Stallard & Edmond (1983).

С другой стороны, реки, дренирующие легко эродируемые осадочные породы (включающие карбонаты) Перуанских Анд, характеризуются высокими общими концентрациями катионов, равными $450\text{--}3000 \text{ мкэкв} \cdot \text{л}^{-1}$ и включающими большие количества кальция, магния, щелочности (см. ниже и вставку 3.13) и сульфатов. Между двумя этими крайностями по составу воды находятся реки с достаточно низкими общими концентрациями катионов ($450\text{--}3000 \text{ мкэкв} \cdot \text{л}^{-1}$), обогащенные натрием по сравнению с кальцием и магнием, но также с высокими концентрациями кремния, обусловленными выветриванием полевых шпатов [например, альбита (см. уравнение (3.18)]. Такие реки дренируют районы, где нет больших количеств легко выветриваемых пород, но почвы не до такой степени деградированы, как в группе наименьших концентраций, представленной Риу-Негру.

В аридных районах на химию основных растворенных ионов рек влияет испарение. Испарение увеличивает общее количество ионов в речной воде. Оно также вызывает осаждение из воды CaCO_3 раньше, чем NaCl , поскольку последний более растворим. Из-за образования CaCO_3 из воды удаляется ион кальция, что увеличивает отношение $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$. Данные для рек, на которые влияет испарение, нанесены вдоль диагонали В-В' на рис. 3.24, и состав их приближается к составу морской воды (см. табл. 4.1). Примерами являются реки Иордан, Рио-Гранде и Колорадо. По мере того как вода этих рек движется вниз по течению, они могут по составу, постепенно изменяющемуся под влиянием процессов испарения, переместиться в верхнюю правую часть рис. 3.24 (например, Рио-Гранде).

ВСТАВКА 3.13. Щелочность и поддержание pH

Щелочность является мерой общего количества слабых кислых анионов в растворе, способных нейтрализовать H^+ . В природных водах наиболее важны бикарбонаты (HCO_3^-) и карбонаты (CO_3^{2-}), тогда как в морской воде вклад в щелочность вносят и другие ионы. Относительная значимость HCO_3^- и CO_3^{2-} зависит от pH раствора и может быть рассчитана из известных констант диссоциации этих ионов и pH раствора. Щелочность измеряют, добавляя кислоту к пробе воды до тех пор, пока pH не упадет до 4. При таком pH щелочность от HCO_3^- и CO_3^{2-} преобразуется в диоксид углерода (CO_2), т. е.



Объем использованной кислоты является мерой щелочности и обычно выражается в миллиэквивалентах на литр (см. примечание к табл. 3.7).

В природных водах pH контролируется в основном концентрацией растворенных CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} . Эти формы вступают в реакции и поддерживают pH в пределах относительно узких границ. Такое явление известно как поддержание pH. Принципы поддержания pH с использованием примеров приведены в Приложении 2.

Классификация состава речной воды, приведенная на рис. 3.24, является упрощенной и не всегда соответствует действительности. Например, в результате выветривания полевых шпатов (см. п. 3.4.4) могут образовываться растворы с низкой ионной силой, но в то же время богатые натрием и кремнием,

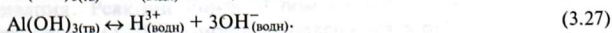
которые помещаются внизу справа на рис. 3.24. Этот эффект, вероятно, определяет классификацию Риу-Негру. На состав рек может также влиять выветривание минералов-эвапоритов. Например, в дренажной системе Амазонки существует небольшое количество притоков, дренирующих участки преимущественно эвапоритовых пород. Последние имеют очень высокие общие концентрации катионов и характеризуются высокими содержаниями натрия, хлора, кальция и сульфатов из-за выветривания минералов-эвапоритов — галита и гипса. Несмотря на эти отклонения, рис. 3.24 остается удобным для сравнения факторов, контролирующих химию речной воды. Удивительно, что состав большинства крупных рек мира может быть рационально описан таким прямолинейным способом.

Наконец, напомним, что большинство почвенных вод, питающих реки и грунтовые воды, имеют околонейтральный рН и HCO_3^- в виде основного аниона. Это является результатом растворения CO_2 в воде и кислотного гидролиза силикатов и карбонатов (см. п. 3.4.3). Общее количество слабых анионов в воде часто относят к щелочности, и они поддерживают значение рН около 8 (вставка 3.13).

3.7.3. Кремний и алюминий

Кремний мобилизуется при выветривании силикатов и переносится в природных водах в виде недиссоциированной кремниевой кислоты, H_4SiO_4 . Силикаты выветриваются медленно, поэтому скорости поступления (и концентрации) кремния в большинстве пресных вод очень низкие. Несмотря на это, в местах, где силикаты являются основным компонентом подстилающей породы или почвы, H_4SiO_4 может быть важной составляющей среди растворенных твердых веществ пресных вод.

Алюминий как правило не растворяется в процессах выветривания (см. табл. 3.8), однако становится растворимым при низких и высоких значениях рН. В простейшем случае различаются три формы алюминия: растворимый Al^{3+} , преобладающий в кислых условиях, нерастворимый гидроксид алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, преобладающий в нейтральных условиях, и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, преобладающий в щелочных условиях:



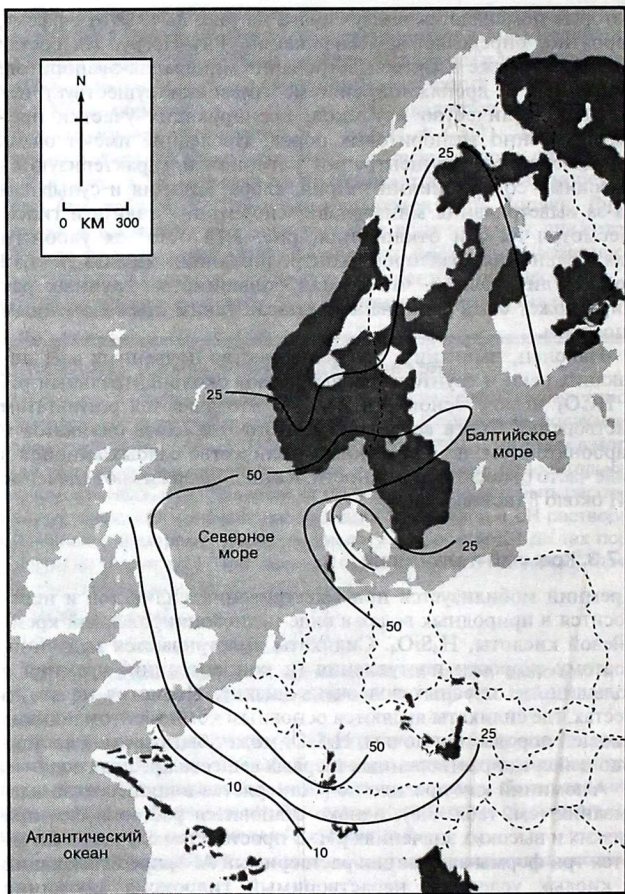


Рис. 3.26,а. Европа. Масштабы кислотных выпадений (контуры в молях $H^+ \cdot l^{-1}$) и области, наиболее чувствительные к подкислению (затемненные), в зависимости от типа подстилающих пород.

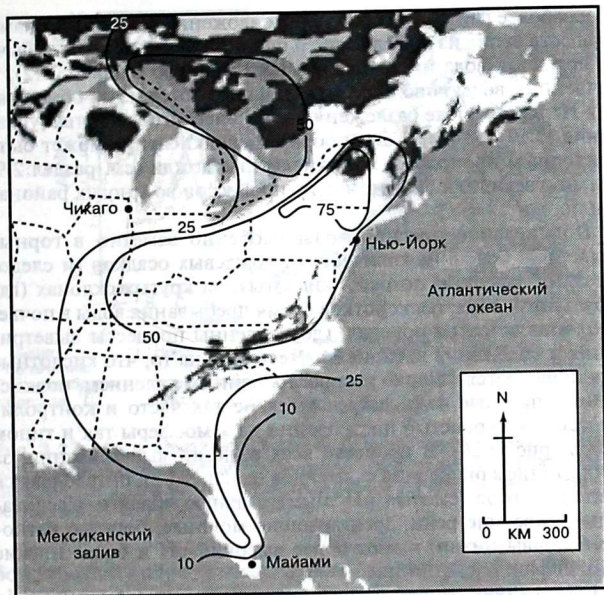


Рис. 3.26,б. Северная Америка. По *Acid Rain*, Likens, G. E. et al. Copyright 1979 by Scientific American, Inc. Все права защищены.

Таким образом, растворимость алюминия зависит от pH, он нерастворим в пределах значений pH 5–9, что включает большинство природных вод. Растворимость алюминия осложняется образованием частично диссоциированных форм $Al(OH)_3$ и комплексов между алюминием и органическим веществом. Понимание контроля за растворимостью алюминия важно, поскольку его токсичность может вызвать гибель рыбы в подкисленных пресных водах.

Подкисление пресных вод происходит в том случае, если скорость замещения почвенных катионов водородом (H^+) превышает скорость поступления катионов в результате выветривания. Реакции ионного обмена [обратное направление в уравнении (3.20)] помогают поддерживать pH короткое время,

но для более длительных периодов снабжение почвы катионами осуществляется из нижележащей подстилающей породы. Обычно дождевая вода имеет кислую реакцию (см. вставку 2.12), и почвенные воды дополнительно подкисляются из-за образования H^+ в результате разложения органического вещества [уравнения (3.10)–(3.14)]. Таким образом, подкисление может быть природным процессом, хотя кислотные дожди (см. раздел 2.9) сильно увеличили скорости этих процессов во многих районах земли.

Подкисление пресной воды особенно заметно в горных областях с большим количеством дождевых осадков (и следовательно, высоким потоком кислоты), на крутых склонах (где результатом является короткое время пребывания воды в почве) и кристаллических породах, где медленны процессы выветривания и снабжения катионами. Несмотря на то, что кислотные дожди являются широко распространенным явлением, подкисленные пресные воды встречаются не так часто и контролируются как скоростью поступления из атмосферы так и типом пород (рис. 3.26). В процессе всех реакций выветривания, за исключением окисления сульфидов (см. п. 3.4.2), потребляются ионы водорода, смещая рН в нейтральную область. Следовательно, древние реки, дренирующие мощные, богатые катионами почвы низин, имеют более высокий рН и более низкие концентрации алюминия.

Последствия подкисления пресных вод в горных областях могут быть драматичны. В период между 1930 и 1975 годами средний рН озер в горах Адирондак на северо-востоке США уменьшился с 6,7 до 5,1, что было результатом сильного снижения рН дождевой воды (см. рис. 3.26). Подкисление озерной воды вызвало гибель рыбы и других животных. О подобных проблемах сообщалось из Скандинавии и Шотландии. Кроме осложнений с пресной водой, с кислотным гидролизом связана гибель лесов в высокогорных областях вследствие обеднения почв в результате прямой потери катионов с опадением древесных листьев.

Хотя алюминий растворим при высоких рН, щелочные воды не распространены, поскольку они адсорбируют из атмосферы кислые газы, например CO_2 и SO_2 . Однако реки с щелочной реакцией и подвижным алюминием известны. Промышленный процесс получения алюминия из боксита включает выщелачивание металла сильными растворами гидроксида натрия (NaOH). На Ямайке в результате разгрузки отходов от перера-

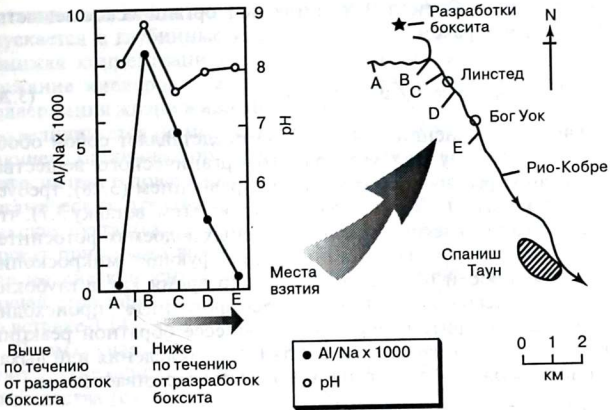


Рис. 3.27. Места взятия проб в районе р. Рио-Кобре (Южная Ямайка) и соотношения концентраций растворенного алюминия к натрию, а также значения pH в этих местах. Неопубликованные данные с любезного разрешения Т. Д. Джикелса и А. Гринуэя.

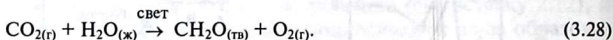
ботки боксита образовывались потоки пресной воды с высоким pH дополнительно к высоким концентрациям натрия и алюминия. По течению этих водных потоков величина pH падала примерно до 8, и отношение растворенный алюминий : натрий уменьшалось по мере осаждения алюминия (рис. 3.27). Значение pH для химии воды хорошо демонстрируется также процессами загрязнения грунтовых вод (см. п. 3.7.6).

3.7.4. Биологические процессы

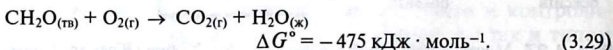
В ручьях и небольших реках биологическая активность в воде слабо влияет на ее химический состав, поскольку любые воздействия устраняются из-за быстрого течения. Напротив, в крупных реках и озерах со слабым течением основные изменения в химическом составе воды могут быть вызваны биологической активностью.

Все фотосинтезирующие растения поглощают свет и превращают его в химическую энергию с помощью молекулы хлорофилла. Освобождаемая энергия используется затем для

превращения CO_2 (или HCO_3^-) и воды в органическое вещество следующим образом:



Как и в уравнении (3.10), CH_2O представляет собой обобщенную формулу для углеводного органического вещества. Протекание реакции, обозначенной уравнением (3.28), требует притока энергии ($\Delta G^\circ = +475 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) (см. вставку 3.7), что обеспечивается светом. В мелких пресных водоемах фотосинтез осуществляют крупные растения и дрейфующие микроскопические водоросли (фитопланктон), в то время как в глубоких озерах (и океанах) практически весь фотосинтез происходит только за счет фитопланктона. В процессе обратной реакции разложения органического вещества, т. е. окисления или дыхания, высвобождается энергия, которая поддерживает жизнь:



Поскольку фотосинтез требует света, он сосредоточен в поверхностных слоях воды — эуфотической зоне (область, получающая $>1\%$ излучения, попадающего на поверхность воды). Глубина эуфотической зоны варьирует в зависимости от положения солнца, количества света, абсорбируемого взвешенным веществом (включая фитопланктон) и наличия в воде растворенных окрашенных соединений.

Разложение органических веществ (которое практически всегда осуществляется при участии бактерий) может происходить на любой глубине столба воды. В процессе разложения потребляется кислород [уравнение (3.29)], который поступает в воду в большой степени путем обмена газов на границе вода/воздух и частично — как побочный продукт фотосинтеза. Количество кислорода, способного раствориться в воде, зависит от температуры. Насыщенная кислородом пресная вода содержит около $450 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ кислорода при 1°C и $280 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ при 20°C .

В летний период приповерхностные слои многих озер нагреваются лучами солнца. Более теплые приповерхностные воды являются менее плотными, чем холодные глубинные, и это приводит к устойчивому расслоению по плотности. Такая стратификация ограничивает обмен между обогащенными кислородом поверхностными водами и глубинными водами.

Органическое вещество, образующееся в поверхностных водах, опускается в глубинные воды, где оно окисляется, еще более понижая концентрацию кислорода. В некоторых случаях содержание кислорода падает ниже уровня, необходимого для поддержания жизни животных. Скорость потребления кислорода увеличивается по мере того как возрастает количество поступающего органического вещества по причине как усиленного фотосинтеза в поверхностных водах, так и из-за прямого стока органических отходов, т. е. сточных вод. Дельта Темзы, Чезапикская бухта, (см. п. 4.2.4) и Балтийское море (см. вставку 4.9) служат примерами водоемов, на которые оказывают воздействие низкие концентрации кислорода, в то время как особый случай стратификации в африканском озере Ниос обсуждается во вставке 3.14.

В том случае, если кислород израсходован, бактерии используют другие окисляющие агенты для потребления органического вещества (см. вставку 3.5). Эти альтернативные окислители используются в порядке, зависящем от выхода энергии. Восстановление нитратов (денитрификация) энергетически выгодно бактериям, но в природных пресных водах оно обычно ограничено из-за низких концентраций нитратов. Однако в результате антропогенного привноса концентрации нитратов в реках и подземных водах возросли (см. п. 3.7.5), что увеличило доступность нитратов для восстановления бактериями.

ВСТАВКА 3.14. Катастрофа, обусловленная газом, в озере Ниос: природная опасность, связанная со стратификацией озера

В укрытых от ветра местностях воды глубоких озер расслаиваются из-за различий в плотности. Это вызвано либо растворенными в воде газами или солями, либо поверхностным нагревом, в результате чего поверхностные слои воды плавают на глубинных плотных слоях (гиполимнион) (рис. 1). Со временем такая стратификация может разрушиться сама собой, что позволяет слоям переворачиваться и перемешиваться. В районах с умеренным климатом переворачивание обычно происходит осенью, когда поверхностные слои охлаждаются и опускаются, замещая при этом придонные воды. В тропиках сезонные переворачивания слоев воды не распространены из-за слабых сезонных изменений погоды. Однако известно, что в озере Баромби Мбо, Камерун, Западная Африка, слои воды переворачиваются в конце августа — сентябре, по-видимому, из-за облачности в дождливый сезон, когда уменьшается нагрев солнцем поверхностных вод.

ВСТАВКА 3.14. (Продолжение)

Озеро Ниос, вулканическое кратерное озеро в Камеруне, также стратифицировано по плотности, в основном по причине повышенного содержания растворенного диоксида углерода (CO_2) в глубинных водах. Вероятно, CO_2 , дегазирующийся из магмы на небольшой глубине земной коры, в течение некоторого времени постоянно просачивается в придонные воды, где накапливается до концентраций, близких к насыщению.

21 августа 1986 г. примерно $1 \cdot 10^9 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ вышло из придонных вод в виде огромного облака. Диоксид углерода, который в 1,5 раза тяжелее воздуха, перетек в близлежащие долины, вызывая удушье у тысяч людей. Причина этого губительного выброса газа неизвестна. Может быть, местное землетрясение или накопление и опускание потока холодной дождевой воды после сильного дождя вызвало быстрое переворачивание слоев воды, что привело к высвобождению CO_2 из придонных вод (рис. 2). Или же дегазирование произошло без полного переворачивания слоев воды в озере. В случае, если местное переиспещенение по CO_2 привело к спонтанному образованию пузырьков газа, местное падение давления могло вызвать цепную реакцию, ведущую к дальнейшему дегазированию CO_2 . Такую цепную реакцию могло побудить любое незначительное движение вверх глубинных озерных вод, вызванное, например, волнением (рис. 3).

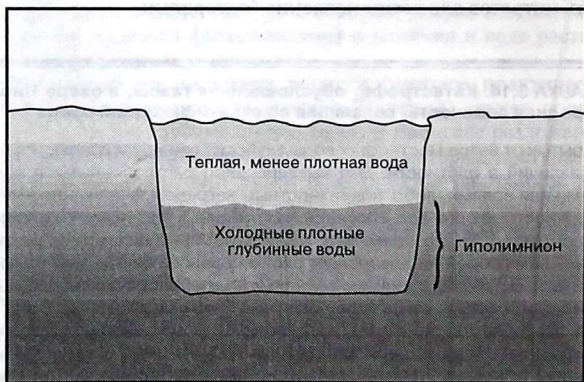


Рис. 1. Условия устойчивой стратификации.



Рис. 2. Разнообразные механизмы, вызывающие переворачивание слоев воды.

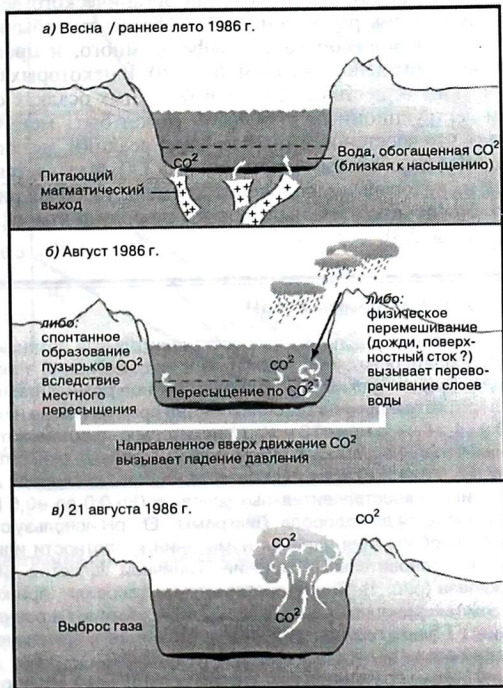


Рис. 3. Озеро Ниос, 1986 г.

Железо и марганец (Mn), оба потенциальные акцепторы электрона, распространены в виде нерастворимых оксидов Fe(III) и Mn(IV). В восстановительной обстановке (при примерно тех же окислительно-восстановительных потенциалах, что и восстановление нитратов) эти оксиды могут быть восстановлены до растворимых Fe(II) и Mn(II). Действительно, железо растворимо только при низких окислительно-восстановительных условиях и в кислой среде (вставка 3.15).

Восстановление сульфатов в пресных водах не служит значительным механизмом потребления органического вещества, поскольку уровень растворенных сульфатов там обычно низкий. Однако в морской воде сульфатов много, и процесс их восстановления очень важен (см. п. 4.4.6). В некоторых богатых органическим веществом речных и болотных осадках существенным деструкционным процессом может быть метаногенез. Известно, что восстановленный продукт реакции, метан (CH₄), являющийся парниковым газом (см. п. 5.3.4), выделяется в виде пузырей из некоторых заболоченных земель, включая рисовники, что вносит значительный вклад в резервуар атмосферного CH₄ (см. разд. 2.3).

ВСТАВКА 3.15. Диаграммы Eh–pH

Кислотность (pH) и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) могут определять поведение элементов и их соединений в окружающей среде. Теоретически возможно бесконечное разнообразие сочетаний Eh–pH, хотя величина pH большинства сред на Земле находится между 0 и 14, обычно между 3 и 10. Окислительно-восстановительный потенциал ограничен присутствием воды. В сильно окислительных условиях (Eh 0,6–1,2 В) вода распадается на ионы кислорода и водорода, а в сильно восстановительных условиях (Eh 0,0 до –0,6 В) вода восстанавливается до водорода. Диаграммы Eh–pH используются для наглядного изображения влияния изменений кислотности или окислительно-восстановительных условий. Типичной является диаграмма для железа (рис. 1). Линии соответствуют условиям, при которых формы, находящиеся по обе их стороны, присутствуют в равных концентрациях. Точное положение линий изменяется в зависимости от активностей различных форм.

Из диаграммы становится ясно, что гематит (Fe₂O₃) обычно устойчив в окислительных условиях при pH выше 4. Растворимый Fe³⁺ присутствует только в очень кислой среде из-за его тенденции к образованию нерастворимых гидроксидов (см. п. 3.7.1). Этой тенденции препятствуют только очень кислые условия, когда концентрации иона

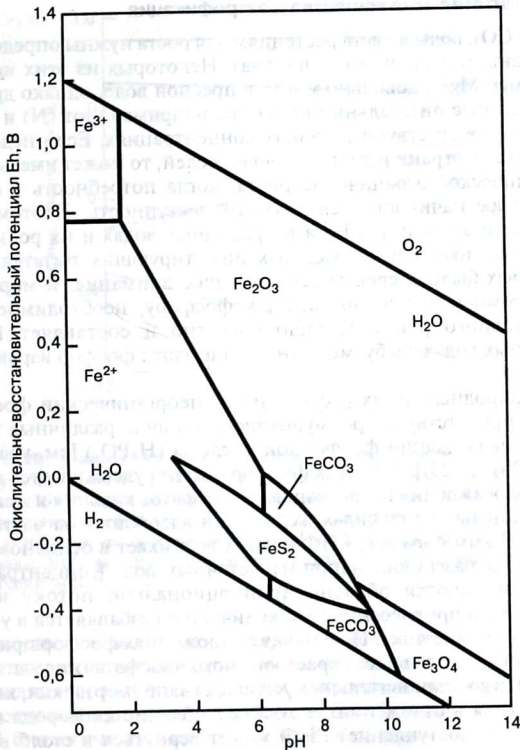


Рис. 1. Диаграмма Eh—рН для железа. По Krauskopf (1979), с разрешения McGraw-Hill.

гидроксида (OH⁻) низкие. Fe²⁺ менее склонен к образованию нерастворимых гидроксидов из-за небольшого значения z/r (см. п. 3.7.1). Таким образом, Fe²⁺ растворим при более высоких рН, но может существовать только в условиях низких Eh, которые предотвращают окисление до Fe³⁺. Небольшая область устойчивости распространенного сульфида, пирита (FeS₂), показывает, что этот минерал может образовываться только в восстановительных условиях, обычно при рН между 6 и 8.

3.7.5. Питательные вещества и эвтрофикация

Кроме CO_2 , воды и света растениям для роста нужны определенные ионы (питательные вещества). Некоторых из этих ионов, например Mg^{2+} , довольно много в пресной воде, однако другие необходимые питательные вещества, например азот (N) и фосфор (P), присутствуют в низких концентрациях. Если недостаток света не ограничивает рост водорослей, то может иметь место химическое ограничение роста, когда потребность в азоте и фосфоре начинает превышать их доступность. Поэтому на поведении азота и фосфора в природных водах и их роли как потенциальных или актуальных лимитирующих питательных веществах было сосредоточено большое внимание. В морской воде атомное отношение азота к фосфору, необходимое для оптимального роста, хорошо известно и составляет 16:1. В пресных водах требуемое отношение азот : фосфор варьирует сильнее.

В природных водах растворенный неорганический фосфор (РНФ) присутствует преимущественно в виде различных продуктов диссоциации фосфорной кислоты (H_3PO_4) [см. уравнения (3.23)–(3.25)]. В почвах фосфор обычно удерживается в результате осаждения нерастворимых фосфатов кальция и железа, адсорбции на гидроксидах железа или адсорбции на частицах почвы. Таким образом, РНФ в реках возникает в основном из-за прямых разгрузок, например, сточных вод. Концентрации РНФ изменяются обратно пропорционально потоку воды (рис. 3.28), и привнесенное его количество разбавляется в условиях быстрого потока. Поскольку в отложениях фосфор присутствует обычно в виде нерастворимого фосфата железа (III) (FePO_4), в восстановительных условиях (например, таких, какие встречаются в отложениях, когда потребление кислорода превышает его поступление) РНФ может вернуться в столб воды при восстановлении железа (III) до железа (II).

Химия азота сложна, поскольку азот может присутствовать в нескольких окисленных состояниях, из которых $\text{N}(0)$ — газ азот (N_2), $\text{N}(3-)$ — аммоний (NH_4^+) и $\text{N}(5+)$ — нитрат (NO_3^-) являются наиболее важными. Газообразный азот, растворенный в речной воде, не может быть использован большинством высших растений и водорослей как источник азота, поскольку они не могут разорвать его сильную тройную связь (см. вставку 2.2). Существуют особые «азотфиксирующие» бактерии, использующие N_2 , однако это энергетически невыгодный путь получения азота. Следовательно, такие микроорганизмы получают пре-

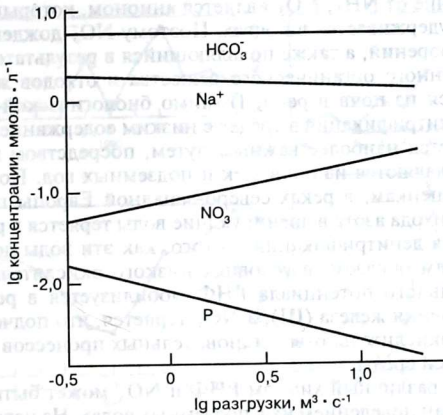


Рис. 3.28. Взаимосвязь между концентрацией растворенного железа и разгрузкой в реки на примере реки Иэр (Норфолк, Великобритания). По Edwards (1973). Прямой сброс фосфора из сточных вод, а также из продуктов выветривания (HCO_3^- и Na^+) уменьшается по концентрации (разбавляется) по мере увеличения разгрузок. Напротив, сильные дожди выщелачивают NO_3^- из почвы, приводя к возрастанию концентрации NO_3^- с увеличением разгрузок.

имущество только тогда, когда N_2 является единственным доступным источником азота. Тем не менее, наряду с фиксацией N_2 молниями азотфиксирующие микроорганизмы обеспечивают основной природный источник азота в реках.

В биологических процессах азот используется в состоянии 3-, в основном в виде аминогрупп (см. вставку 2.7) белков. Это окислительное состояние предпочтительно для поглощения водорослями, а также является формой, в которой азот высвобождается в процессе разложения органического вещества, в основном в виде NH_4^+ . Однажды попав в почвы или воды, NH_4^+ , будучи катионом, может быть адсорбирован на отрицательно заряженных пленках органического вещества, покрывающих почвенные частицы или поверхностях глинистых минералов. Аммоний потребляется также высшими растениями или водорослями или же окисляется до NO_3^- — этот процесс обычно катализируется бактериями.

В отличие от NH_4^+ , NO_3^- является анионом, который растворим и не удерживается в почвах. Поэтому NO_3^- дождевой воды или из удобрений, а также появляющийся в результате окисления почвенного органического вещества и отходов животных вымывается из почв в реки. Помимо биологической ассимиляции, денитрификация в средах с низким содержанием кислорода является наиболее важным путем, посредством которого нитраты удаляются из почв, рек и подземных вод. По существующим оценкам, в реках северо-западной Европы половина общего прихода азота в дренирующие воды теряется в результате процесса денитрификации до того, как эти воды достигают моря. Таким образом, в условиях низкого окислительно-восстановительного потенциала РНФ мобилизуется в результате восстановления железа (III), а NO_3^- теряется, что подчеркивает важность окислительно-восстановительных процессов в химии окружающей среды.

Крайне различный химизм РНФ и NO_3^- может быть проиллюстрирован поведением их в подземных водах. На известняковых островах Бермудского архипелага поверхностных вод мало, поскольку дождевая вода быстро просачивается через проницаемую породу, образуя подземные воды. Практически все отходы сточных вод на Бермудах разгружаются в пористые впадины, что позволяет стокам постепенно проникать в подземные воды. Сточные воды имеют отношение азот : фосфор около 16 : 1, в результате грунтовые воды Бермуд характеризуются очень низкими концентрациями РНФ (в среднем $3,5 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$) и очень высокими концентрациями NO_3^- (в среднем $750 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Отношение азот : фосфор в подземных водах около 215 : 1 подразумевает потерю $> 90 \%$ РНФ. Высокие концентрации нитратов характерны для районов с интенсивным сельским хозяйством и могут быть опасными при их использовании как источника питьевой воды (см. п. 3.7.6). Для защиты ресурсов питьевой воды в юго-восточной Англии от фермеров требуют контроля за поступлением удобрений в районах питания грунтовых вод.

Сезонные колебания концентраций NO_3^- во многих реках умеренной зоны вызваны флуктуациями в поступлении NO_3^- из почв. В летний период концентрации NO_3^- низки, поскольку приток дождевой воды в почвенные воды незначителен. Осенью содержание почвенной влаги увеличивается, способствуя вымыванию нитратов из почвы в реки (рис. 3.29). Увеличение как площади, так и интенсивности сельскохозяйственной деятельности может быть вероятной причиной возросших concentra-

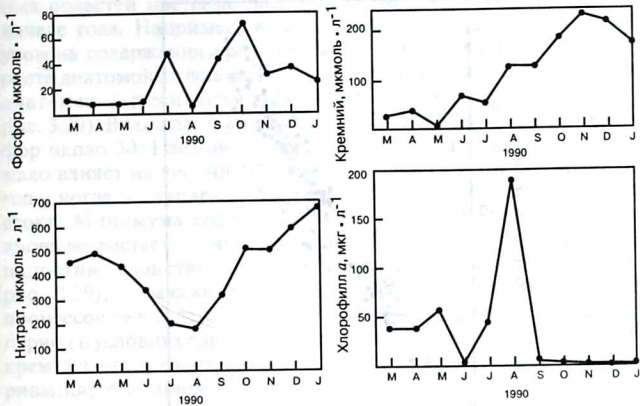


Рис. 3.29. Сезонные изменения концентрации растворенных фосфора, кремния, нитратов и хлорофилла *a* взвеси (как меры количества фитопланктона) в реке Грейт Уз (восточная Англия). Данные из Fichez *et al.* (1992).



Рис. 3.30. Среднегодовые концентрации растворенных нитратов в реке Темзе, Великобритания, 1930–80. Предел ВОЗ означает максимальную безопасную концентрацию нитратов в питьевой воде, рекомендованную Всемирной организацией здравоохранения. По Greenwood (1982).

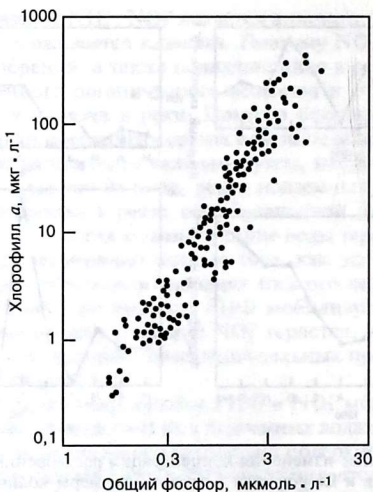


Рис. 3.31. Взаимосвязь между весенним уровнем хлорофилла *a* во взвеси (как меры количества фитопланктона) и общей концентрацией фосфора в различных озерах. Данные представлены в логарифмическом масштабе. По Moss (1988).

ций NO_3^- , наблюдаемых в реках Великобритании (рис. 3.30) и других реках Европы и Северной Америки.

Искусственно возросшие концентрации NO_3^- привели к тому, что РНФ является теперь основным питательным веществом, лимитирующим рост растений во многих пресных водах. Увеличение водорослевой биомассы может привести к токсичности, засорению водных фильтров, неприглядности водоемов, снижению биоразнообразия и низким концентрациям кислорода в стратифицированных водах — к процессу, обычно называемому эвтрофикацией. Взаимосвязь между РНФ и уровнем хлорофилла *a* (мерой водорослевой биомассы) (рис. 3.31) придает особое значение наблюдению за поступлением фосфора в реки и озера.

Другое важное питательное вещество, кремний, используется диатомеями (группа фитопланктона) для построения их экзоскелета. Диатомеи способны к быстрому и обильному росту в богатых питательными веществами условиях. В реках умерен-

ных областей цветение диатомовых водорослей происходит в начале года. Например, в реке Грейт Уз в восточной Англии уровень содержания кремния падает ранней весной с началом роста диатомовых водорослей и вновь повышается летом, когда диатомеи вытесняются другими группами водорослей (см. рис. 3.29). В богатых нитратами реках, типа Грейт Уз (азот : фосфор около 30 : 1 зимой), биологическая продукция изначально мало влияет на уровни NO_3^- вплоть до более позднего времени года, когда поступление NO_3^- уменьшается из-за пониженного стока. Минимума содержание NO_3^- достигает летом, а потом вновь возрастает осенью (см. рис. 3.29). Концентрациям РНФ, напротив, свойственно более непостоянное поведение (см. рис. 3.29), отражающее влияние биологического контроля и процессов разбавления, но они в общем более высоки в летний период в условиях слабого потока воды. Поскольку поступление кремния происходит в основном в результате реакций выветривания, его природно низкие концентрации могут сильно уменьшаться во время цветения диатомей, до такой степени, что дальнейший их рост тормозится. Таким образом, кремний ограничивает разнообразие видов, но не общую биомассу фитопланктона.

3.7.6. Загрязнение подземных вод

Подземные воды крайне важны для человека, поскольку это основной источник питьевой воды. Например, в США более 50% населения использует подземные воды как источник питьевой воды. Поэтому качество грунтовых вод становится очень важным фактором, и в большинстве развитых стран вода для потребления человеком должна соответствовать определенным стандартам. Грунтовые воды могут не соответствовать стандартам качества воды, поскольку содержат растворенные составляющие, появляющиеся как из природных, так и антропогенных источников. Типичные механизмы антропогенного загрязнения подземных вод приведены на рис. 3.32. В США основную угрозу для подземных вод составляет утечка из подземных цистерн, сток отходов из септикотенков, сток с сельскохозяйственных полей, мест захоронения городских отходов, а также заброшенных хранилищ вредных отходов. К наиболее часто упоминаемым загрязнителям, поступающим из этих источников, относятся нитраты, пестициды, летучие органические соединения, бензопродукты, металлы и синтетические органические химикаты.

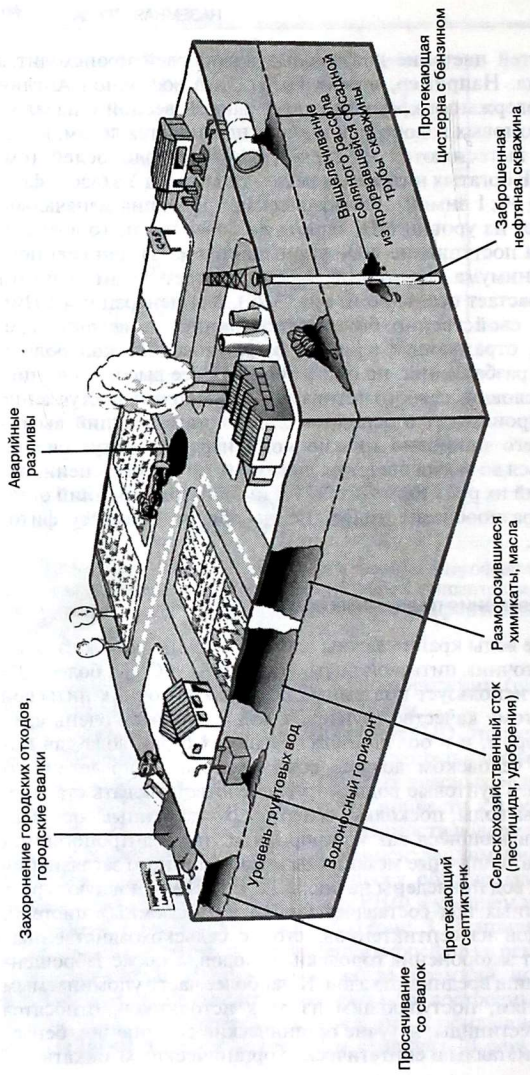


Рис. 3.32. Типичные механизмы антропогенного загрязнения подземных вод.

Химия загрязненных подземных вод мало отличается от химии поверхностных вод. Однако процессы разложения, происходящие в течение дней или недель в поверхностных водах, могут занимать десятилетия в подземных водах с низкими скоростями потока и слабой микробиологической активностью. Это ограничивает возможность природной очистки посредством вымывания или биологического потребления. Однажды загрязненные подземные воды восстановить сложно и дорого, а во многих случаях невозможно. Местоположения старых участков загрязнения могут быть известны не точно или даже вообще неизвестны, а гидрологические условия могут способствовать разгрузке загрязненных подземных вод в виде природных ключей в реки и озера, в результате которой загрязнение распространяется на поверхностные воды.

Следующие ключевые исследования освещают различные типы загрязнения подземных вод, когда химические факторы оказались наиболее важными.

Пример 1. Сток из мест захоронения отходов — Вавилон, Лонг-Айленд, Нью-Йорк, США. Загрязнение подземных вод неглубокого залегания поверхностного песчаного водоносного горизонта явилось результатом просачивания стока, богатого Cl^- , соединениями азота, следовыми металлами и сложной смесью органических соединений, с участка захоронения отходов в г. Вавилоне, шт. Нью-Йорк. Захоронение отходов в виде городских и промышленных отходов и мусора из помойных ям началось в 1940-х годах. Слой отходов в настоящее время имеет толщину около 20 м, и часть его лежит ниже уровня грунтовых вод. Хлор ведет себя неактивно (см. п. 4.2.2) и является поэтому превосходным индикатором загрязненного участка, который в настоящее время имеет длину около 3 км (рис. 3.33).

Вблизи места захоронения отходов большинство форм азота присутствует в виде NH_4^+ , являясь индикатором восстановительных условий в результате микробиологического разложения органических отходов. С увеличением расстояния от места захоронения количественно важным становится NO_3^- из-за окисления NH_4^+ , вызванного перемешиванием плюмажа выщелачивающих вод с кислородсодержащими грунтовыми водами. Здесь показано, как можно использовать формы нахождения азота для оценки окислительно-восстановительных условий на загрязненном участке.

Восстановительные условия в пределах загрязненного участка способствуют также подвижности металлов, особенно мар-



Рис. 3.33. Карта плюма Cl^- на глубине 9–12 м ниже уровня грунтовых вод на городской свалке Вавилона, 1974 г., показывающая степень загрязнения подземных вод. По Kimmel & Braids (1980).

ганца и железа. Участок около места захоронения отходов имеет рН 6,0–6,5 и восстановительные условия (-50 мВ), что придает устойчивость Fe^{2+} (см. вставку 3.15). Переход к окислительным условиям вниз по градиенту в водоносном горизонте приводит к осаждению твердых оксидов железа (например, FeOOH), понижая подвижность металлов, которые соосаждаются с железом.

Этот сравнительно безобидный пример иллюстрирует значение окислительно-восстановительных условий в загрязненных грунтовых водах. Худшие сценарии известны для мест, где хлорфенольные соединения в очень щелочных грунтовых водах (рН 10) ионизируются с образованием отрицательно заряженных форм и становятся намного более подвижными, чем в условиях нейтральной реакции, в общем типичной для грунтовых вод.

Пример 2. Боулинг-Грин, шт. Кентукки, США. В карстовых областях известковая коренная порода сильно растрескивается, трещины расширяются вследствие растворения, что приводит к возникновению связанных между собой пещер. Из карстовых воронок поверхностные потоки могут попадать в эти трещины и пещеры, образуя подповерхностную дренажную систему. Аварийные выбросы токсичных химикатов или любых других загрязнителей быстро распространяются в этих ходах, особенно усложняя процессы очистки.

Город Боулинг-Грин, шт. Кентукки, построен на подверженном карстовым процессам известняке св. Женевьевы, который имеет подземный дренаж посредством пещеры Лост-Ривер (как

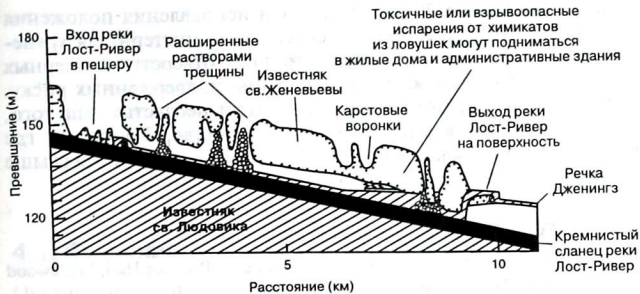


Рис. 3.34. Поперечный разрез дренажной системы пещеры Лост-Ривер, подстилающей город Боулинг-Грин, Кентукки. Показаны потенциальные ловушки для плавающих или газообразных загрязнителей. Перепечатано из: Beck, V. F. (ред.), *Sinkholes: Their Geology, Engineering and Environmental Impact* — Первая междисциплинарная конференция по карстовым воронкам, Орlando, Флорида, 15–17 октября 1984. А. А. Balkema. P. O. Box 1675, Rotterdam, Netherlands.

показано на рис. 3.34). Именно летучесть (т. е. тенденция к превращению в газовую фазу) определенных химических соединений вызвала особые проблемы в Боулинг-Грин.

В последние десятилетия в результате отдельных утечек — до 20 000 л по объему — из цистерн на автозаправочных станциях бензин начал просачиваться в подповерхностные воды. Бензин плыл по поверхности подземных вод в пределах карстовой системы, быстро заполняя пещеры взрывоопасными испарениями, особенно в зумпфах и ловушках пещерной системы (см. рис. 3.34). Эти испарения поднимались затем в фундаменты домов, водяные скважины и каналы, образовавшиеся в результате штормов.

Кроме того, считается, что из протекающих цистерн химических заводов в подповерхностные воды проникают бензол (C_6H_6), метилхлорид (CH_2Cl_2), толуол ($C_6H_5CH_3$), ксилол [$C_6H_4(CH_3)_2$] и алифатические углеводороды (т. е. углеводороды, состоящие из развернутых цепочек углеродных атомов). Эти токсичные (а некоторые и канцерогенные) химикаты испаряются в атмосфере пещер, собираются в ловушках и затем поднимаются в дома подобно парам бензина.

Потенциальная взрывоопасность и токсичность в Боулинг-Грин привела к необходимости эвакуации населения из ряда

домов в последние 20 лет. Меры для исправления положения включали улучшение условий содержания цистерн для хранения, регулярный мониторинг выходных отверстий пещерных каналов и вентиляцию подвалов домов, подверженных риску. Есть надежда, что эти меры предотвратят несчастье типа того, какое случилось в близлежащем Луисвилле, Кентукки, где взрыв в подземном коллекторе смел 11 кварталов, нанеся свыше 43 миллионов долларов ущерба.

3.8. Литература

- Berner K. B., Berner R. A.* The Global Water Cycle. — Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1987, 397 pp.
- Birkeland P. W.* Pedology, Weathering and Geomorphological Research. — Oxford University Press, New York, 1974, 285 pp.
- Gill R.* Chemical Fundamentals of Geology. — Unwin Hyman, London, 1989, 292 pp.
- Harrison R. M., deMora S. J., Rapsomanicas S., Johnston W. R.* Introductory Chemistry for the Environmental Sciences. — Cambridge University Press, Cambridge, 1991, 354 pp.
- Moss B.* Ecology of Freshwaters: Man and Medium. — 2nd edn. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988, 417 pp.
- Stumm W., Morgan J. J.* Aquatic Chemistry. — Wiley, New York, 1981, 750 pp.
- Veizer J.* The evolving exogenetic cycle. In: Chemical Cycles in the Evolution of the Earth, ed. by Gregor C., Garrels R. M., Mackenzie F. T., Maynard J. B., pp. 175–220. Wiley, New York, 1988.

4

Океаны

4.1. Введение

Океаны, безусловно, являются крупнейшими резервуарами гидросферы (см. рис. 1.4) и существуют по меньшей мере уже 3,8 миллиардов лет. Жизнь на Земле, вероятно, возникла в морской воде, и океаны важны для смягчения колебаний глобальной температуры. Речные воды, дренирующие сушу континентов, попадают в океаны через дельты. Здесь пресные воды смешиваются с морской водой. Химический состав морской воды сильно отличается от состава пресной, и это различие оказывает влияние на транспорт некоторых растворенных и твердых компонентов. Кроме того, человек часто нарушает природные химические процессы прибрежных областей как посредством загрязнения потока пресной воды, так и за счет хозяйственной деятельности, сосредоточенной вблизи дельт и мелких морей.

Мы начнем с рассмотрения химии морской воды вблизи континентальных областей — в переходной зоне между средами обитания суши и открытого океана.

4.2. Процессы в дельтах и эстуариях

Существует много различий между химизмом континентальных поверхностных вод и морской водой. В частности, морская вода обладает гораздо большими концентрациями ионов натрия и хлора (Na^+ и Cl^-) (см. табл. 4.1) в отличие от континентальных вод с преобладанием бикарбоната кальция (см. п. 3.7.2). Морская вода является настолько концентрированным химическим раствором, что смешивание только 1% (по объему) морской воды с речной водой среднего состава дает раствор, где отношение между большинством ионов практически такое же, как в морской воде. Таким образом, химические градиенты в дельтах очень высоки и относятся к ранним стадиям перемешивания.

Кроме высокого градиента по ионной силе, в некоторых дельтах существует также градиент по рН.

Однонаправленный поток в реках заменяется на приливно-отливные (обратные) потоки в дельтах. Во время полной и малой воды скорость течения падает до нуля, что позволяет осаждаться и откладываться более 95 % тонкозернистого взвешенного осадка (в основном представленного глинистыми минералами и органическим веществом). Эффективность дельт как ловушек для осадка, вероятно, изменялась в течение достаточно коротких геологических временных масштабов. Например, в течение последних 11 000 лет, когда уровень моря поднялся вслед за последним оледенением, дельты, по-видимому, наполнились осадком, отработанным с континентальных шельфов. В масштабе геологического времени дельты можно рассматривать как временные явления, но и сегодня это не уменьшает их значения как ловушек для речного взвешенного материала.

4.2.1. Агрегация коллоидного материала в дельтах

Высокий градиент ионной силы в воде дельт приводит к дестабилизации коллоидного материала (т. е. суспензии тонкозернистого материала), вызывая его флокуляцию и выпадение на дно. Лучше можно понять этот процесс на примере глинистых минералов — наиболее распространенных неорганических коллоидов в дельтовых водах. Глинистые минералы несут на поверхности отрицательный заряд (см. п. 3.6.6), частично компенсированный адсорбированными катионами. Если поверхностные заряды не нейтрализованы путем адсорбции ионов, глинистые минералы проявляют тенденцию к сохранению состояния взвеси, поскольку одноименные заряды отталкиваются. Эти силы отталкивания велики по сравнению с силами притяжения Ван-дер-Ваальса (см. вставку 3.10) и предотвращают агрегирование и выпадение частиц. Следовательно, какой-либо агент, нейтрализующий поверхностные заряды, будет способствовать флокуляции частиц. Многие коллоиды флокулируют в среде электролита, и морская вода — гораздо более сильный электролит, чем речная, — выполняет эту роль в дельтах. Катионы морской воды притягиваются к отрицательно заряженным поверхностям глин. Они формируют в растворе подвижный слой, примыкающий к поверхности глин (рис. 4.1), и образующийся комбинированный «электрический двойной слой» близок к состоянию электронеutrальности. Соседние частицы могут после

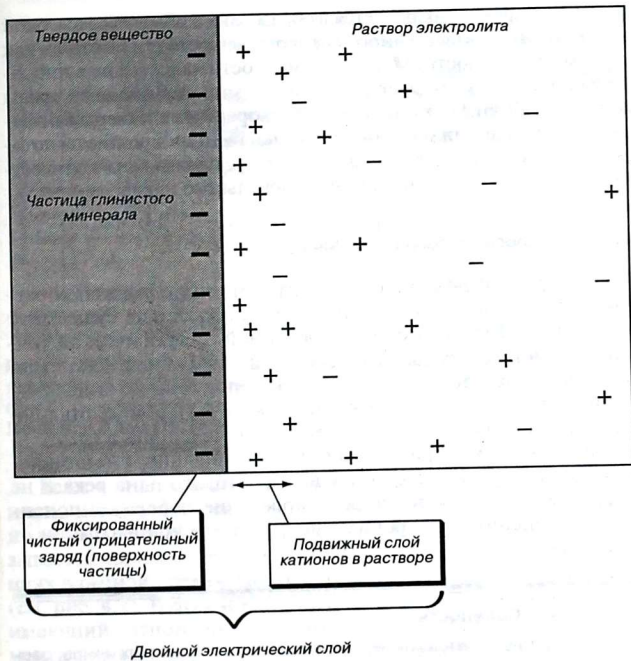


Рис. 4.1. Двойной электрический слой, включающий в себя неподвижный слой отрицательных зарядов на частице и подвижный слой ионов из раствора. Последний присутствует вследствие притяжения положительно заряженных ионов к поверхности частицы. Заметим, что с увеличением расстояния от поверхности частицы раствор приближается к состоянию электронеutrальности. По Raiswell *et al.* (1980).

этого приближаться друг к другу и агрегировать. В природе такое простое объяснение в значительной мере осложняется присутствием органических и гидроксидных пленок на частицах.

Отложение осадка в дельтах локализовано в областях с низкой соленостью за счет физических и химических эффектов, обсужденных выше. Осадок, однако, постоянно возвращается в суспендированное состояние вследствие приливно-отливных течений, которые движутся вверх во время прилива и вниз во время отлива.

Конечный эффект заключается в образовании областей с высокой концентрацией взвешенного твердого вещества, известных как максимумы мутности. Максимум мутности является важной областью, поскольку многие реакции в химии окружающей среды включают обмен формами между растворенными и твердыми фазами. Такие реакции могут оказать существенное влияние на потоки речного материала в океаны и поэтому должны быть количественно оценены в целях понимания глобального цикла элементов.

4.2.2. Процессы перемешивания в дельтах

Поток воды в дельтах не однонаправлен; он подвержен обратным течениям во время приливов. В результате не существует постоянной связи между фиксированной географической точкой и свойствами воды (например, концентрацией иона кальция, Ca^{2+}). По этой причине данные, полученные в дельтах, обычно сравнивают с соленостью (вставка 4.1), а не местоположением. В основе лежит допущение, что соленость в дельте — это просто результат физического перемешивания, а не химических изменений. Если в дельту впадает только одна река и не существует другого источника, то поведение любого компонента можно оценить, построив зависимость его концентрации от солености.

ВСТАВКА 4.1. Соленость

Соленость определяется как вес в граммах неорганических ионов, растворенных в 1 кг воды. Семь ионов составляют более 99 % от всех ионов в морской воде, и соотношения их постоянны во всех океанах Земли. Следовательно, на основании анализа одного иона можно по пропорции вычислить концентрацию всех остальных и соленость. Плотность морской воды, как и передача света и звука, зависит от солености.

Соленость измеряется по проводимости электрического тока через воду (электропроводность). Измеренные значения выражаются относительно известного стандарта; таким образом, соленость не имеет единицы измерения, хотя во многих старых учебниках солености выражают как части на тысячу (ppt или ‰) граммов на литр.

Воды открытого океана имеют средние значения солености 32–37, в большинстве около 35. В дельтах значения падают до величины ниже 1 по мере приближения к источнику пресной воды. В гиперсоленых средах соленость может превышать соленость морской воды, достигая значений более чем 300.

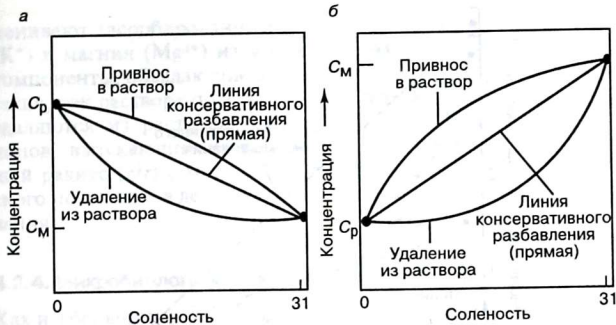


Рис. 4.2. Идеализированные графики перемешивания в дельтах рек, иллюстрирующие консервативное и неконсервативное перемешивание. C_p и C_m — концентрации ионов в речной и морской воде соответственно. По Burton & Liss (1976).

Если концентрация измеряемого компонента, как и соленость, контролируется простым физическим перемешиванием, их взаимосвязь будет линейной (рис. 4.2). Такое поведение называется консервативным и может иметь место при концентрациях в речной воде больших или меньших, чем в морской воде (см. рис. 4.2). В отличие от этого, если добавлен компонент, не имеющий отношения к изменению солености, экспериментальные данные будут располагаться выше линии консервативного перемешивания (см. рис. 4.2). Аналогично, если произошло удаление компонента, данные будут располагаться ниже линии консервативного перемешивания (см. рис. 4.2). В большинстве случаев удаление или привнос компонента происходит при низких значениях солености, и данные приближаются к консервативной линии при высокой солености (рис. 4.3). Экстраполяция такой «квазиконсервативной линии» к нулевой солености может обеспечить, путем сравнения ее с измеренной концентрацией нулевой солености, оценку степени удаления или высвобождения компонента (см. рис. 4.3).

4.2.3. Гальморолиз и ионный обмен в дельтах

Электрохимические реакции, которым подвергаются глинистые минералы речного происхождения, привнесенные в морскую во-



Рис. 4.3. Зависимость концентрации растворенного железа от солености в дельте р. Мерримак (восток США), иллюстрирующая неконсервативное поведение. Линейная экстраполяция (ЛЭ) к нулевой солености данных по железу в области высокой солености позволяет приблизительно рассчитать, что 60 % железа выносятся при низкой солености. Из *Geochimica Cosmochimica Acta*, 38, Boyle, E. A., Colier, R., Dengler, A. T., Edmond, J. M., Ng, A. C. & Stallard, R. F. On the chemical mass-balance in estuaries, 1719–1728, Copyright 1974, по любезному разрешению Elsevier Science Ltd, The Boulevard, Langford Line, Kidlington OX5 1GB, UK.

ду, не заканчиваются флокуляцией частиц или осаждением агрегатов. Способность глинистых минералов к ионному обмену означает, что их транспорт из речной воды с низкой ионной силой и доминированием Ca^{2+} и HCO_3^- в морские воды с высокой ионной силой и преобладанием хлорида натрия (NaCl) требует протекания реакции с новым раствором для восстановления химического равновесия (см. вставку 2.4). Процесс, с помощью которого материал суши приводится в соответствие с морскими условиями, был назван «гальморолизом»; термин происходит от греческих корней *hali* (море) и *myros* (мазь), буквально, «смазываться с морем». Понятие гальморолиза определено неточно, однако будем считать, что он включает в себя все те реакции, которые оказывают влияние на частицу в океане до захоронения ее в виде осадка.

Многочисленные измерения катионного обмена на речных глинах в морской воде показали, что глинистые минералы об-

менивают адсорбированный Ca^{2+} на ионы натрия (Na^+), калия (K^+) и магния (Mg^{2+}) из морской воды (см. п. 4.4.3). В целом компоненты, обладающие высоким сродством к твердым фазам, такие, как растворенный фосфор (P) или железо (Fe) (рис. 4.3), удаляются из раствора. Таким образом, правила поведения ионов, вытекающие из рассмотрения отношений заряд/ионный радиус (z/r) (см. п. 3.7.1), полезны в понимании химического поведения в дельтах, также как и при процессах выветривания.

4.2.4. Микробиологическая деятельность в дельтах

Как и в большинстве природных сред, биологические, а особенно, микробиологические процессы имеют большое значение в дельтах. Во многих дельтах высокие концентрации твердых частиц делают воду слишком мутной, что не позволяет развиваться фитопланктону. Однако в мелководных дельтах или в дельтах с низкой мутностью, а также у их направленных к морю окраин, где концентрации взвешенных твердых частиц низкие, степень освещения может быть достаточной для поддержания роста фитопланктона. Дельты часто дают защищенные укрытые гавани, обычно являющиеся центрами торговли и коммерции. В результате в развитых и развивающихся странах берега дельт часто служат местом расположения крупных городов. Слив отходов и особенно сточных вод населением этих городов приводит к увеличению концентрации питательных веществ, и в местах, где достаточно света, имеет место большая первичная продукция (см. п. 3.7.5). В динамичной среде дельты разбавление ее богатой фитопланктоном воды удаленными от берега водами с низким содержанием фитопланктона происходит с большей скоростью, чем могут расти клетки (популяции фитопланктона при оптимальных условиях удваиваются во временном масштабе, равном дню или около того). Таким образом, рост популяций фитопланктона часто ограничивается скорее этим процессом разбавления, чем доступностью света или питательных веществ.

Степень выноса питательного вещества, которая может иметь место в дельте, проиллюстрирована для силикатов (SiO_2) в дельте реки Грейт Уз в восточной Англии (рис. 4.4). Здесь существует ряд параметров, значения которых свидетельствуют о роли фитопланктона в удалении питательных веществ. В основном удаление силикатов связано с высокими концентрациями

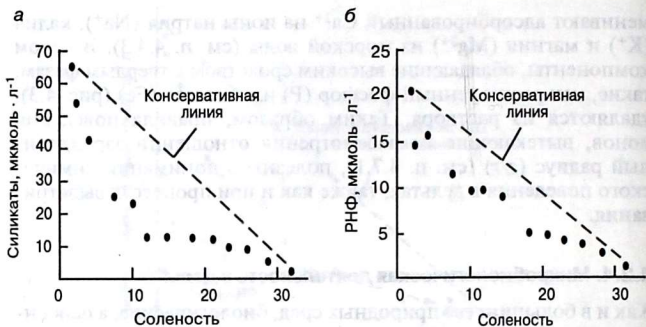


Рис. 4.4. График зависимости концентрации растворенных силикатов (а) и растворенного неорганического фосфора (РНФ) (б) от солености в дельте р. Грейт Уз (восточная Англия), на котором показано неконсервативное удаление.

хлорофилла во взвешенных частицах, перенасыщением кислородом (возникающим в результате фотосинтеза [см. уравнение 3.28]) и выносом других питательных веществ. В зимний период, когда уровни хлорофилла низки и содержание кислорода падает до более низких уровней, удаление силикатов прекращается.

В Чезапикской бухте, большой дельте на восточном берегу США, в результате цветения фитопланктона в части дельты с высокой соленостью образуются большие количества органического вещества, которое оседает в глубинные воды. Они изолированы от поверхностных вод температурной стратификацией, и разложение остатков фитопланктона приводит иногда к сезонному падению содержания растворенного кислорода и вследствие этого к гибели рыбы и беспозвоночных животных.

Процесс, в результате которого накапливаются отложения в дельтах, приводит к накоплению также частиц органического вещества. Если в дельте присутствуют большие количества его, скорости потребления кислорода вследствие аэробного процесса потребления органического вещества бактериями могут превысить скорость поступления кислорода. В результате уменьшаются концентрации растворенного кислорода.

Сброс сточных вод из городов часто приводит к низким или нулевым концентрациям растворенного кислорода. Особенно

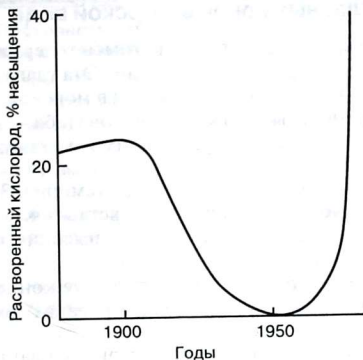


Рис. 4.5. Средние концентрации растворенного кислорода в приливной части реки Темзы осенью. По Wood (1982).

хорошо известным примером служит река Темза в южной Англии. В течение восемнадцатого столетия отходы населения Лондона сваливались на улицы и в местные водостоки. В начале девятнадцатого века развитие здравоохранения привело к созданию канализационных труб и сбросу сточных вод непосредственно в Темзу. Результатом явились улучшение местных санитарных условий и обширное загрязнение Темзы. Исчезли лосось и практически все остальные животные, и река перестала использоваться как источник воды. В литературе того времени встречаются упоминания об отвратительных запахах; обеспокоенность общества привела к развитию работ по очистке сточных вод, а также постоянному мониторингу за условиями среды в дельте. Очистка сточных вод позволила поднять концентрацию растворенного кислорода, и рыба вернулась в дельту. Однако по мере роста населения Лондона очистная система оказалась перегруженной и условия окружающей среды в дельте вновь ухудшились. Уменьшение концентрации растворенного кислорода и ее последующее увеличение в результате улучшения очистки сточных вод в 1950-х годах видны на рис. 4.5. История с Темзой отражает взаимосвязь между улучшением здравоохранения и загрязнением; она также показывает, что некоторые проблемы окружающей среды хотя бы частично обратимы, если есть политическая воля и экономические ресурсы.

4.3. Химия главных ионов в морской воде

Изучив химию среды в дельтах, обратимся теперь к глобальным химическим циклам в открытом океане. Эта глава начинается с положения, что химия основных ионов в морской воде отлична от химии поверхностных вод континентов (табл. 4.1). Существуют три основных свойства, отражающих это отличие.

1. Высокая ионная сила морской воды (см. рис. 3.24), которая содержит около $35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ солей (см. вставку 4.1).
2. Химический состав морской воды, с высоким содержанием Na^+ и Cl^- (см. табл. 4.1).
3. Удивительно постоянные относительные концентрации основных ионов морской воды во всех океанах Земли.

Последнее свойство хорошо иллюстрируют данные, показывающие, что отношение $\text{K}^+ : \text{Cl}^-$, измеренное в океанических областях от Ледовитого океана до Черного моря, практически неизменно в пределах аналитических ошибок $0,0205 \pm 0,0007$.

В океанах ионы бикарбоната (HCO_3^-) и Ca^{2+} включены в биологический круговорот, приводящий к вертикальному градиенту их отношений по сравнению с другими основными ионами. Однако различия в отношениях невелики — менее 1% для кальция. Существуют также данные, что состав основных ионов в морской воде изменялся лишь незначительно в течение многих миллионов лет (вставка 4.2), поэтому предполагается, что состав океанов контролируется очень долговременным геохимическим круговоротом.

Таблица 4.1. Состав основных ионов в пресной и морской воде в ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$. Глобальные средние данные по речной воде из Berner & Berner (1987), по морской воде из Broecker & Peng (1982).

	Речная вода	Морская вода
Na^+	0,23	470
Mg^{2+}	0,14	53
K^+	0,03	10
Ca^{2+}	0,33	10
HCO_3^-	0,85	2
SO_4^{2-}	0,09	28
Cl^-	0,16	550
Si	0,16	0,1

ВСТАВКА 4.2. Постоянство химии главных ионов в морской воде в геологическом временном масштабе

Свидетельства о том, что соленость и ионный состав морской воды оставались примерно постоянными в течение по крайней мере последних 900 миллионов лет, были получены на основе изучения древних отложений морских эвапоритов. Эвапориты — это соли, которые выпали природным путем из испаряющейся морской воды в бассейнах, по большей части отрезанных от открытого океана.

В течение последних 900 миллионов лет морские эвапориты обычно идут в последовательности от секции гипс-ангидрит ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – CaSO_4) к галиту (NaCl). Горькие соли (названные так из-за их горького вкуса) выпадают на последних стадиях испарения и имеют варьирующий состав, включая магниевые соли, бромиды, хлорид калия (KCl) и более сложные соли, в зависимости от условий испарения (рис. 1).

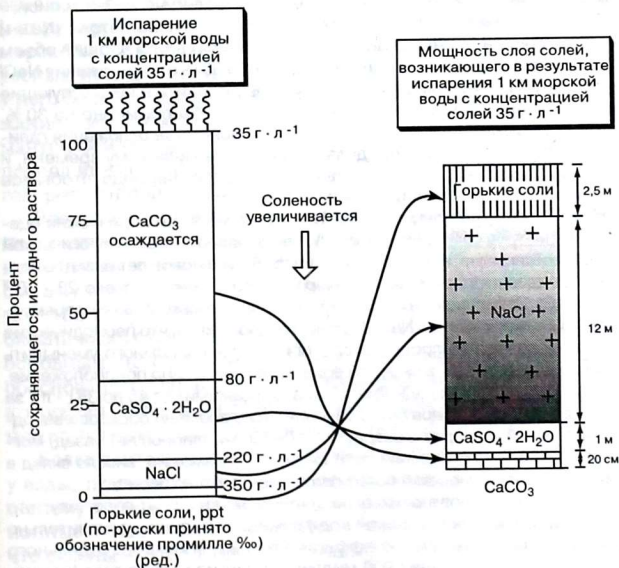


Рис. 1. Последовательный ряд и приблизительные мощности слоев солей, осаждающихся при испарении 1 км морской воды. По Scoffin (1987).

ВСТАВКА 4.2. (Продолжение)

Порядок выпавших соединений такой же, какой наблюдается в современных морских эвапоритах, и его можно воспроизвести опытным испарением морской воды. Эта последовательность осаждения солей устанавливает пределы возможных изменений в составе главных ионов в морской воде, поскольку изменения вне этих пределов имели бы результатом другие последовательности осаждения.

Вычисления, основанные на последовательности осаждения эвапоритов и демонстрирующие существующие границы изменений в химии главных ионов в морской воде, выходят за рамки этой книги. Однако ряд простых наблюдений дает некоторое представление о возможных изменениях. Например, удвоение концентрации иона кальция (Ca^{2+}) при существующей в настоящее время концентрации сульфат-иона (SO_4^{2-}) не окажет влияния на последовательность осаждения, тогда как утроение концентрации Ca^{2+} уже сделает это. Аналогично, уменьшение или увеличение вдвое существующей в настоящее время концентрации иона калия (K^+) повлечет за собой образование некоторых очень необычных горьких солей, не наблюдаемых до сих пор в геологической летописи.

Представления об изменениях концентраций иона натрия (Na^+) и хлора (Cl^-) основаны на ископаемых отложениях галита. Общий объем известных отложений галита достигает около 30 % от содержания NaCl в современных океанах. Если всю эту соль добавить в существующие океаны, соленость морской воды увеличилась бы примерно на 30 %, что устанавливает верхний предел. Однако основные отложения галита достаточно хорошо распределяются по геологическому времени, и можно предположить, что никогда не было такого периода, чтобы все эти ионы были растворены в морской воде.

Нижние пределы концентраций Na^+ и Cl^- в морской воде можно оценить, рассмотрев самые мощные отложения эвапоритов в геологической летописи. Например, в период миоцена (5–6 миллионов лет назад) в бассейнах Средиземного—Красного морей было отложено около $28 \cdot 10^{18}$ молей NaCl . Это количество соли представляет только 4 % от современной массы океанического NaCl . Можно предположить, что периодические эвапоритобразующие процессы способны только ненамного уменьшить концентрации Na^+ и Cl^- в морской воде. Было высказано предположение, что соленость морской воды уменьшалась «рывками» от 45 до 35 г · л⁻¹ за последние 570 миллионов лет. В течение этого времени образование одних лишь солей Пермского возраста (280–230 миллионов лет назад) могло вызвать 10 %-ное падение солености, что, возможно, внесло вклад в вымирание многих морских организмов в конце этого периода.

В целом на основе этих ограничений можно предположить, что химия главных ионов в морской воде изменялась лишь незначительно (возможно, не более чем с коэффициентом 2 для каждого отдельного иона) в течение последних 900 миллионов лет или около того (немного меньше, чем за четверть геологического времени).

4.4. Химический круговорот главных ионов

Времена пребывания главных ионов в морской воде (вставка 4.3) являются важным индикатором того пути, по которому происходит химический круговорот в океанах. Все эти времена пребывания очень продолжительны (от 10^4 до 10^8 лет) и близки или превышают значения для самой воды ($3,8 \cdot 10^4$ лет). Длительные времена пребывания означают, что у океанских течений существует реальная возможность тщательного перемешивания воды и составляющих ее ионов. Это обеспечивает сглаживание изменений в отношениях ионов, возникающих в результате локальных процессов привноса или выноса. Именно большие времена пребывания ионов создают высокое постоянство ионных отношений в морской воде. Времена пребывания являются результатом высокой растворимости ионов и, следовательно, их отношений z/r (см. п. 3.7.1.). Остальные катионы с похожими отношениями z/r также имеют длительные времена пребывания [например, ион цезия (Cs^{2+})], но они не относятся к главным в морской воде из-за их низкого содержания в земной коре. Интересным исключением является хлор. Его много в морской воде, у него большое время пребывания и тем не менее низкое содержание в земной коре. Большая часть этого Cl^- дегазировалась из мантии Земли в виде хлористого водорода (HCl) в очень ранний период истории Земли (см. п. 1.3.1) и с тех пор включена в круговорот эвапориты—гидросфера (см. п. 4.4.2).

Времена пребывания, указанные во вставке 4.3, основаны на предположении, что речная вода является единственным источником ионов в океанах. Это всего лишь упрощение, поскольку всегда существуют привносы из атмосферы и в результате гидротермальных (горячая вода) процессов в срединных океанических хребтах (рис. 4.6). Для главных ионов реки служат основным источником, поэтому упрощение во вставке 4.3. обоснованно. Однако в случае следовых металлов привнос из атмосферы и срединных океанических хребтов значителен и не может не учитываться в балансовых расчетах (см. разд. 4.5).

Более длительные времена пребывания у главных ионов, чем у воды, приводят к тому, что морская вода является более концентрированным раствором, чем речная. Однако различные ионные отношения в морской и речной воде указывают на то, что океаны — это не просто результат наполнения речной водой океанических бассейнов, даже если бы образовавшийся раствор был сконцентрирован путем испарения. Несмотря на то, что у всех главных ионов времена пребывания велики, они различа-

ВСТАВКА 4.3. Времена пребывания главных ионов в морской воде

Общий объем океанов равен $1,37 \cdot 10^{21}$ л, а годовой речной поток в океаны составляет $3,6 \cdot 10^{16}$ л · год⁻¹. Время пребывания в океане тогда определяется как

$$\frac{\text{Общее количество}}{\text{Приток}} = \frac{1,37 \cdot 10^{21}}{3,6 \cdot 10^{16}} = 3,8 \cdot 10^4 \text{ лет.} \quad (1)$$

Применив этот подход к данным таблицы 4.1, легко рассчитать времена пребывания главных ионов, предположив, что:

1. Растворенные соли в реках являются доминирующим источником главных ионов в морской воде.

2. Применимы условия устойчивого состояния (см. разд. 2.3).

Первое допущение, вероятно, обоснованно, поскольку остальные источники, перечисленные в табл. 4.2, не могут сильно изменить результаты, полученные с учетом только рек. Вопрос устойчивого состояния нельзя проверить для очень длительных (миллионы лет) временных масштабов, но на основе геологических данных действительно можно считать, что концентрация основных ионов в морской воде оставалась большей частью постоянной в течение очень долгих периодов времени (см. вставку 4.2). В качестве примера расчета времени пребывания рассмотрим натрий (Na⁺).

$$\begin{aligned} \text{Приток} &= \text{поток воды в реках} \times \text{концентрация в речной воде} = \\ &= (3,6 \cdot 10^{16}) \times (0,23 \cdot 10^{-3}) \text{ моль} \cdot \text{год}^{-1} = \\ &= 8,28 \cdot 10^{12} \text{ моль} \cdot \text{год}^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Общее количество} &= \text{количество воды в океанах} \times \\ &\times \text{концентрация в речной воде} = \\ &= (1,37 \cdot 10^{21}) \times (470 \cdot 10^{-3}) \text{ моль} = \\ &= 644 \cdot 10^{18} \text{ моль}. \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{Время пребывания} = \frac{644 \cdot 10^{18} \text{ моль}}{8,28 \cdot 10^{12} \text{ моль} \cdot \text{год}^{-1}} = 78 \cdot 10^6 \text{ лет.} \quad (4)$$

Таблица 1. Времена пребывания главных ионов в морской воде

Ион	Время пребывания (10 ⁶ лет)
Na ⁺	78
Mg ²⁺	14
K ⁺	13
Ca ²⁺	1,1
HCO ₃ ⁻	0,09
SO ₄ ²⁻	12
Cl ⁻	131

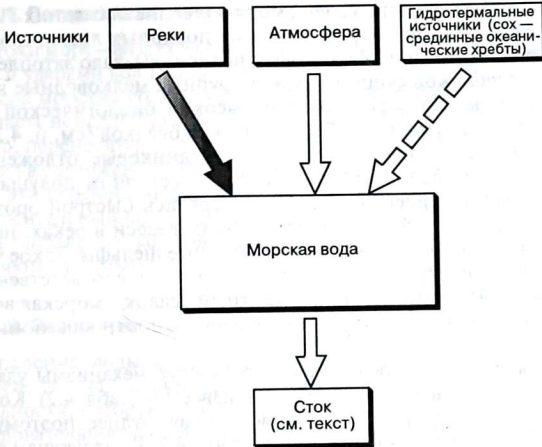


Рис. 4.6. Простая модель, суммирующая приток материала в морскую воду. Размер стрелок соответствует сравнительному значению источника притока.

ются более чем на четыре порядка по величине, показывая, что скорости выноса отдельных ионов различны. Поэтому должны действовать процессы, отличные от концентрирования путем испарения.

Идентифицировать механизмы выноса для каждого отдельного компонента сложно вследствие того, что процессы выноса обычно медленные и происходят на больших территориях. Некоторые процессы выноса очень медленные, они действуют в геологических временных масштабах тысяч или миллионов лет и их невозможно измерить в современных океанах. Рассмотрение циклов элементов в геологических временных масштабах еще более осложняется процессами типа изменения климата и тектоники плит, которые влияют на положение океанических бассейнов и уровня моря. Такие крупномасштабные геологические процессы могут иметь существенное влияние на процессы выноса основных ионов из океанов.

Влияние геологически недавних ледниковых—межледниковых колебаний в течение Четвертичного периода (последние 2 миллиона лет) имеет особенное отношение к делу. Во-пер-

вых, быстрое поднятие уровня моря в течение последних 11 000 лет, за которым последовало таяние полярных льдов, накопленных за последний ледниковый период, вызвало затопление прежних участков суши и создало крупные мелководные континентальные шельфы, области высокой биологической активности и аккумуляции биологических осадков (см. п. 4.2.4). Кроме того, неконсолидированные ледниковые отложения, покрывающие большие пространства в северном полушарии (умеренная арктическая зона), подверглись быстрой эрозии. Это привело к высоким концентрациям взвеси в реках, несущих материал в дельты и континентальные шельфы. Такое увеличившееся поступление отложений привело, соответственно, к сильным взаимодействиям детритный осадок—морская вода, увеличив значение таких процессов выноса, как ионный обмен.

Несмотря на эти осложнения, основные механизмы удаления главных ионов из морской воды известны (табл. 4.2). Количественно оценить роль каждого механизма труднее, поэтому не надо забывать о неточности данных табл. 4.2. В следующем разделе мы осветим наиболее важные процессы выноса главных ионов морской воды.

Таблица 4.2. Упрощенный баланс для основных ионов в морской воде. Все величины даны в 10^{12} моль · год⁻¹. По Berner & Berner (1987).

Ион	Речной приток	Удаление / источник*						
		Потоки море—воздух	Эвапориты	КО-глины	CaCO ₃	Опаловые силикаты	Сульфиды	СОХ
Cl ⁻	5,8	1,1	4,7					
Na ⁺	8,3	0,9	4,7	0,8				1,6
Mg ²⁺	5,0			0,1	0,6			-4,9
SO ₄ ²⁻	3,2		1,2				1,2	
K ⁺	1,1			0,1				-0,8
Ca ²⁺	11,9		1,2	-0,5	17			-4,8
HCO ₃ ⁻	30,6				34			-2,4
Si	5,8					7,0		-1,1

* Знак минус означает источник.

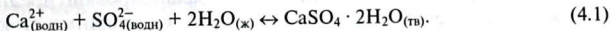
КО-глины — это катионный обмен на глинистых минералах дельт; СОХ — срединные океанические хребты и другие взаимодействия базальт—морская вода.

4.4.1. Потоки море—воздух

Потоки море—воздух у главных ионов вызваны разрывами пузырей и ударами волн на поверхности моря. В результате этих процессов морские соли выбрасываются в атмосферу, но основная их часть немедленно падает обратно в море. Некоторые соли, однако, переносятся в атмосфере на большие расстояния и вносят вклад в содержание солей в речной воде (см. п. 3.7.2). Считается, что эти переносимые по воздуху морские соли имеют такой же относительный ионный состав, что и морская вода. С точки зрения глобальных запасов переносимые по воздуху морские соли являются важным стоком из морской воды только для Na^+ и Cl^- .

4.4.2. Эвапориты

Испарение воды способствует осаждению составляющих ее солей, так называемых эвапоритных минералов, в последовательности, которую можно предсказать (см. вставку 4.2). Эта последовательность начинается с наименее растворимых солей и заканчивается наиболее растворимыми (см. вставку 3.8). Когда испарилась примерно половина (47%) объема воды, выпадает CaCO_3 [см. (4.3)]. В процессе последующего испарения и приблизительно четырехкратного увеличения солености выпадает $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс):



Когда испарилось около 90% воды (H_2O), при концентрациях растворенных солей около $220 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, выпадает NaCl :



и, кроме того, начинают кристаллизоваться некоторые соли магния (Mg^{2+}); если процесс испарения продолжается, выпадают высокорастворимые соли калия (K^+) (см. вставку 4.2).

Проблема с признанием испарения как процесса удаления ионов из морской воды заключается в том, что в настоящий момент существует очень немного сред, в которых минералы эвапоритов накапливаются в значительных количествах. Причина этого в том, что должны испариться огромные количества морской воды, прежде чем соли сконцентрируются настолько, чтобы начать осаждаться. Ясно, что это не может происходить в хорошо перемешанных открытых океанах, где чистая потеря воды в результате испарения примерно уравнивается ее поступлением с континентальными поверхностными водами (речным

притоком). Это означает, что концентрирование морской воды в результате испарения может происходить только в областях аридного климата в бассейнах, большей частью изолированных от открытого океана и других источников поступления воды. В настоящее время не существует примеров таких бассейнов; современные отложения эвапоритов на два—три порядка меньше по величине, чем древние отложения, и привязаны к аридным приливо-отливным равнинам и связанным с ними небольшим соленым лагунам — например, на побережье Персидского залива¹⁾. Отметим, однако, что крупные отложения эвапоритов действительно существуют в геологической летописи; самым недавним примером является высыхание Средиземного моря во время позднего Миоцена (около 5—6 миллионов лет назад).

Поскольку Cl^- имеет очень большое время пребывания в океане, случайное распределение моментов образования эвапоритов (см. вставку 4.2), распространенное на временные масштабы в миллионы лет, приводит лишь к небольшим флуктуациям солености морской воды. Однако на основании отсутствия в настоящее время крупных мест образования эвапоритов можно предположить, что и Cl^- , и сульфат (SO_4^{2-}) постепенно накапливались в океанах до последующего момента удаления в процессе образования эвапоритов.

В табл. 4.2 принято, что количество Cl^- , удаленного из морской воды в процессе испарения, было сбалансировано предполагаемым привносом [поскольку нет других очевидных стоков Cl^- , за исключением потоков море—воздух и захоронения в поровой воде (см. п. 4.4.8)]; это требует в свою очередь удаления такого же количества Na^+ , чтобы соответствовать равному соотношению указанных ионов в NaCl . Картина удаления SO_4^{2-} в процессе испарения приемлема, хотя имеет сильные ограничения. Опять же, при выносе SO_4^{2-} требуется удалить равное количество ионов Ca^{2+} , чтобы образовался $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.4.3. Катионный обмен

В процессе ионного обмена на глинистых минералах, перемещающихся из речной воды в морскую (см. п. 4.2.3), удаляется около 26% от речного притока Na^+ в океаны и существенны процессы удаления K^+ и Mg^{2+} (табл. 4.3). Глинистые минералы служат также заметным источником Ca^{2+} в океаны, добавляя

¹⁾ Модельным примером эвапоритовых бассейнов послужил Кара-Богаз-Гол на Каспии. — *Прим. ред.*

Таблица 4.3. Поступления в речной поток в процессе ионного обмена между переносимыми рекой глинами и морской водой. Drever, J. I., Li, Y. H. & Maynard, J. B. in *Chemical Cycles and the Evolution of the Earth*, ed. by Gregor, C. B., Garrels, R. M., Mackenzie, F. T. & Maynard, J. B. pp. 17–53, © 1988. Воспроизведено с разрешения John Wiley & Sons, Inc.

	Лабораторные исследования, 10^{12} моль·год ⁻¹	Амазонка, 10^{12} моль·год ⁻¹	Среднее*, 10^{12} моль·год ⁻¹	Проценты речного потока**
Na ⁺	-1,58	-1,47	-1,53 ± 0,06	26
K ⁺	-0,12	-0,27	-0,20 ± 0,08	17
Mg ²⁺	-0,14	-0,49	-0,31 ± 0,08	7
Ca ²⁺	0,86	1,05	0,96 ± 0,10	8

* Средние величины основаны на современном привносе взвешенного материала в океаны, который, вероятно, в два раза больше скорости долговременного привноса (см. разд. 4.4). Поэтому значения уменьшены вдвое в табл. 4.2.

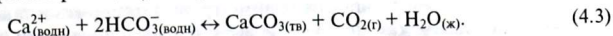
** Скорректировано на кругооборот солей и загрязнение.

Знак минус означает удаление из морской воды.

лишние 8% к притоку с реками (см. табл. 4.3). Однако эти современные значения, по-видимому, вдвое больше долговременных величин из-за влияния необычайно высоких скоростей послеледникового привноса взвешенного твердого материала (см. также п. 4.4.4). С учетом этого современные величины в табл. 4.2 были уменьшены вдвое.

4.4.4. Осаждение карбонатов

Сложно точно рассчитать, когда морская вода пересыщена или близка к насыщению относительно CaCO₃. Существует несколько подходов к решению проблемы, но все они основаны на следующем равновесном отношении, которое описывает осаждение (прямая реакция) или растворение (обратная реакция) CaCO₃:



Морская вода представляет собой концентрированный и сложный раствор, в котором ионы ближе друг к другу по сравнению с более разбавленными растворами. Между соседними ионами происходят электростатические взаимодействия, что приводит эти ионы в «неактивное» состояние. Мы заинтересованы в доступных или «активных» ионах (вставка 4.4) и делаем поправку на указанный эффект, используя коэффициенты активности (см. вставку 4.4).

ВСТАВКА 4.4. Активные концентрации

Активная концентрация ионов, или *активность*, становится важным понятием в концентрированных и сложных растворах типа морской воды. Ионы в концентрированном растворе находятся на достаточно близком расстоянии друг от друга, чтобы между ними происходили электростатические взаимодействия. Эти взаимодействия снижают эффективные концентрации способных участвовать в реакции ионов. Чтобы точно предсказать протекание химических реакций в концентрированных растворах, надо принимать в расчет уменьшение эффективной концентрации, что делается с помощью использования коэффициента активности (γ):

$$\text{Активность} = \text{концентрация} \times \gamma. \quad (1)$$

Из уравнения (1) видно, что единицы активности и концентрации пропорциональны; другими словами, γ можно рассматривать как константу пропорциональности. Такие константы, значение которых изменяется от 0 до 1, можно рассчитать экспериментально или теоретически, и они хорошо известны для некоторых природных растворов. Однако измерение γ в сложных растворах типа морской воды оказалось очень трудным. Для наших целей особенно важно, что по мере приближения ионной силы раствора к нулю величина γ стремится к 1. Другими словами, в очень разбавленных растворах (например, дождевой воде) активность и концентрация практически равны.

В настоящей книге активность выражается в единицах моль \cdot л⁻¹, так же, как и концентрация. Активность обозначается a ; результат умножения активностей ионов известен как произведение активностей ионов (ПАИ), как в (4.4).

Отметим также, что термодинамические константы равновесия тоже измеряются в единицах активности. Поэтому измеренные концентрации любых химических форм должны быть переведены в активности перед тем, как их сравнивают с термодинамическими данными.

Коэффициенты активности крайне трудно измерить в таких сложных растворах, как морская вода, — считается, что они составляют около 0,26 для Ca^{2+} и около 0,20 для карбонат-иона (CO_3^{2-}). Измеренные концентрации Ca^{2+} и CO_3^{2-} на поверхности океана равны 0,01 и 0,00029 моль \cdot л⁻¹ соответственно, и таким образом, можно вычислить произведение активностей ионов (ПАИ) (вставка 4.4).

$$\begin{aligned} \text{ПАИ} &= a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,01 \times 0,26 \times 0,00029 \times 0,2 = \\ &= 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Это значение намного больше, чем произведение растворимости (см. вставку 3.8) кальцита (CaCO_3), равное $4,5 \cdot 10^{-9}$ моль² · л⁻². Степень насыщения (см. вставку 3.8) равна

$$\text{Степень насыщения } \Omega = \text{ПАИ}/K_{\text{сп}}. \quad (4.5)$$

Значение Ω , равное 1, означает насыщение, > 1 — пересыщение и < 1 — недонасыщение. Взяв величины для кальцита, приведенные выше, получим

$$\Omega = \frac{1,5 \cdot 10^{-7}}{4,5 \cdot 10^{-9}} = 33,3; \quad (4.6)$$

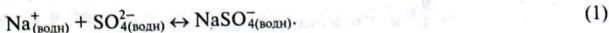
это означает, что морская вода пересыщена в отношении кальцита. В этом подходе не учитываются эффекты образования ионных пар (вставка 4.5). Из возможности образования ионных пар следует, что около 90 % имеющегося в морской воде кальция присутствует в виде свободных ионов, а оставшаяся часть представлена ионными парами CaSO_4^0 и CaHCO_3^- . Для CO_3^{2-} вычислено, что только около 10 % существует в виде свободных ионов, а остальная часть присутствует в виде ионных пар с Mg^{2+} , Ca^{2+} и Na^+ . В результате учета этих поправок значение ПАИ уменьшается следующим образом:

$$\text{ПАИ} = 1,5 \times 10^{-7} \times 0,9 \times 0,1 = 1,35 \times 10^{-8} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}. \quad (4.7)$$

ВСТАВКА 4.5. Взаимодействия ионов и ионные пары

При растворении солей ионов в воде соли диссоциируют, высвобождая индивидуальные ионы. Заряженные ионы притягивают полярные молекулы воды таким образом, что положительно заряженный ион становится плотно окруженным кислородными атомами молекул воды (рис. 1). Поэтому ионы в растворе находятся не в свободном состоянии, а взаимодействуют с молекулами воды. Например, ион водорода (H^+) гидратируется с образованием H_3O^+ . Для простоты в химических уравнениях используется простое обозначение H^+ .

Кроме взаимодействия с молекулами воды, индивидуальные ионы могут взаимодействовать с другими ионами с образованием *ионных пар*. Например, находящиеся в растворе ионы натрия и сульфата могут взаимодействовать с образованием ионной пары сульфата натрия:



ВСТАВКА 4.5. (Продолжение)

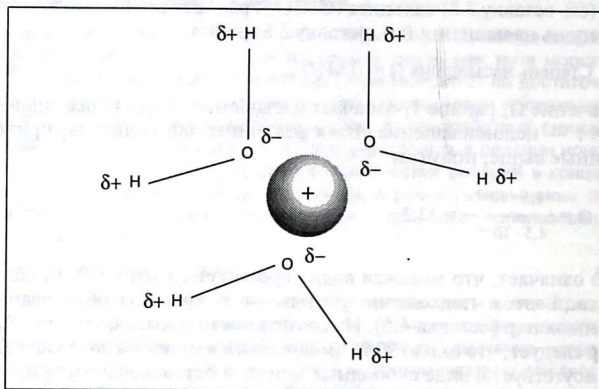


Рис. 1. Ионные соли, растворенные в воде.

Таблица 1. Процентное содержание основных ионов морской воды, находящихся в различных ионных парах.

	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺
Свободный ион	98	89	89	99
MSO ₄	2	10	10	1
MHCO ₃	—	1	1	—
MCO ₃	—	—	—	—
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
Свободный ион	100	39	81	8
NaX	—	37	11	16
MgX	—	20	7	44
CaX	—	4	4	21
KX	—	1	—	—
Mg ₂ CO ₃	—	—	—	7
MgCaCO ₃	—	—	—	4

M — катион; X — анион.

Прочерки относятся к формам, содержание которых менее 1%.

Степень такого взаимодействия варьирует для разных ионов и измеряется константой равновесия. В данном случае

$$K = \frac{a_{\text{NaSO}_4^-}}{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (2)$$

Если известны все соответствующие константы равновесия, а также количества присутствующих ионов, можно вычислить соотношение различных ионов, связанных в определенную ионную пару. Результаты таких вычислений для морской воды (табл. 1) показывают, что образование ионных пар является распространенным явлением. При полном анализе свойств морской воды предполагается, что эти формы должны быть учтены.

Поскольку анионы, за исключением хлора (Cl^-), присутствуют в более низких концентрациях, чем катионы, образование ионных пар оказывает намного большее влияние на анионы по сравнению с катионами. Степень соединения ионов в пары зависит от температуры, давления и солености.

Теперь, вычислив состояние насыщения, имеем:

$$\Omega = \frac{1,35 \cdot 10^{-8}}{4,5 \cdot 10^{-9}} = 3. \quad (4.8)$$

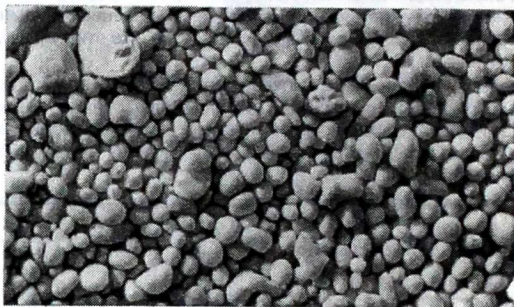
Отсюда следует, что поверхностная морская вода пересыщена в отношении кальцита в три раза. Применение различных подходов к этой проблеме, из которых все основаны на соответствующих допущениях, приводит к величинам Ω , равным пересыщению в три или шесть раз. Обобщая, можно заключить, что поверхностная морская вода пересыщена в отношении кальцита, и можно ожидать спонтанного осаждения CO_3^{2-} .

Данные полевых исследований отчасти противоположны предположениям, основанным на химии равновесий. Абиогенное осаждение CaCO_3 представляется ограниченным и привязанным к географически и геохимически необычным условиям. Причины того, почему карбонаты неохотно выпадают из морской воды, до сих пор плохо поняты, но, по-видимому, включают в себя ингибирующие эффекты растворенных ионов и соединений. Даже в местах, где предполагается абиогенное выпадение — например, на знаменитых отмелях ооидов и белесых отложениях Багамов (вставка 4.6) — обычно трудно не принимать в расчет влияние посредничества микроорганизмов в процессе осаждения.

ВСТАВКА 4.6. Абиогенное осаждение карбоната кальция

В местах, где нельзя обнаружить «скелетный» источник карбонатов, зерна карбоната кальция (CaCO_3) и тонкозернистые илы могут иметь абиогенное происхождение. Наиболее известные месторождения находятся в мелких, теплых, соленых водах Багамов и Персидского залива. В этих районах представлены две различные морфологии — ооиды и нитчатые илы (рис. 1).

а



б

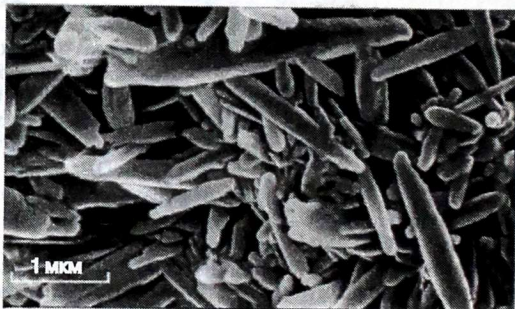


Рис. 1. а — обогащенные ооидами отложения с Большой Багамской отмели. Отдельные зерна обычно имеют диаметр 1 мм. Фотография предоставлена Дж. Андрузом. б — фотография нитей арагонита с Большой Багамской отмели, полученная при помощи сканирующего электронного микроскопа. Масштабный отрезок = 1 мкм. Фотография любезно предоставлена I. G. Macintyre & Reid R. P. (1992) *Journal of Sedimentary Petrology* 62, 1095–1097, Society for Sedimentary Geology, Tulsa.

Ооиды образуются в результате скопления кристаллов арагонита* вокруг ядра, обычно кусочка раковины или пеллеты. Последовательные слои осаждения арагонита вырастают в концентрическую структуру, которая может быть размером примерно от 0,2 до 2,0 мм в диаметре. Нитчатые илы — также арагонитовые; обычно каждая нить имеет несколько микрометров в ширину и десятки микрометров в длину.

Долгое время считалось, что теплые, мелкие, соленые морские воды, в которых были обнаружены эти отложения, способствуют возрастанию концентраций карбонат-ионов (CO_3^{2-}), увеличивая произведение активностей ионов $a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$ до такой степени, что происходит осаждение CaCO_3 . Вероятно, образование ооидов требует достаточно перемешанных и взболтанных ветром или волнами вод, способствующих периодическому суспендированию зерен в насыщенной CO_3^{2-} воде, тогда как нити арагонита могут осаждаться в виде облака взвешенных частиц, известных как белесые отложения.

Всегда было много споров относительно происхождения этих частиц. Во-первых, трудно опровергнуть влияние посредничества микроорганизмов в их образовании. Так, мы должны рассматривать зерна как «нескелетные», в то же время признавая возможное микробное влияние. Во-вторых, различные геохимические и минералогические исследования привели к сомнительным результатам при попытках продемонстрировать абиогенное происхождение. Однако недавние работы, основанные на морфологии кристаллов и замещении стронцием, говорят в пользу неорганического осаждения нитчатых илов.

Несмотря на значительный интерес, который вызвали эти явления, мы должны помнить, что они вносят второстепенный вклад в бюджет современного CO_3^{2-} океанов. Относительное значение осаждения неорганического CO_3^{2-} в геологическом прошлом гораздо труднее оценить, но оно могло быть более существенным до появления образующих раковины организмов около 570 миллионов лет назад.

* Арагонит и кальцит известны как полиморфы CaCO_3 . Оба минерала имеют формулу CaCO_3 , но несколько различаются структурным расположением атомов.

По мощности биологический вынос ионов Ca^{2+} и HCO_3^{-} , синтезируемых в скелетах организмов, гораздо более существен. Заманчиво допустить, что такие заметные образования, как большие коралловые рифы тропических и субтропических океанов (например, австралийский Большой Барьерный риф), и другие «скелетные» карбонаты морских мелководий представляют собой основные участки выноса. В самом деле, вероятно, что большие области континентальных шельфов в современных океанах, образовавшиеся во время поднятия уровня моря в послед-

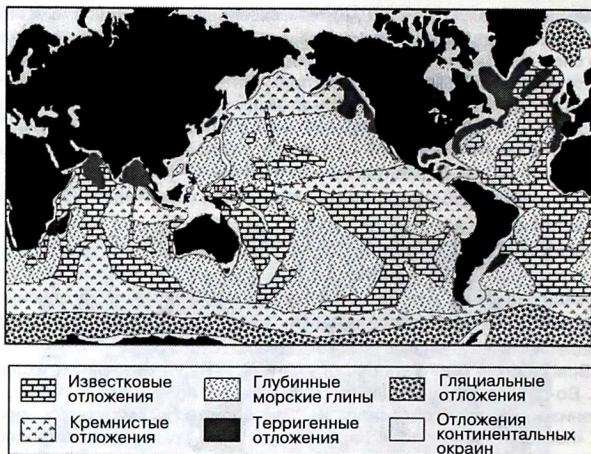


Рис. 4.7. Современное распределение главных типов морских отложений. По Davies & Gorsline (1976).

ние 11 000 лет, действительно составляют около 45 % глобальных отложений карбонатов. Однако можно показать, что в течение последних 150 миллионов лет скорее отложение карбонатов на глубине океанов было более существенным по объему, составляя между 65 и 80 % глобального поступления карбонатов. Эти глубинные морские отложения, в среднем около 0,5 км по толщине, покрывают примерно половину поверхности глубокого океанического дна (рис. 4.7). Богатые карбонатами илы состоят из скелетов фитопланктона (кокколитофорид) и зоопланктона (фораминифер) (рис. 4.8). Несмотря на то, что эти морские организмы живут в поверхностных водах океанов, после смерти их скелеты опускаются вниз в столбе воды либо сами собой, либо в составе фекальных комочков зоопланктона — пеллетах.

К факторам, контролирующим распределение морских илов, частично относится доступность питательных веществ, которых должно быть достаточно для поддержания жизни значительных популяций фитопланктона (см. п. 3.7.4). Однако более важным является растворение CaCO_3 по мере осаждения частичек в глубинные океанические воды. В глубинных водах океанов, осо-

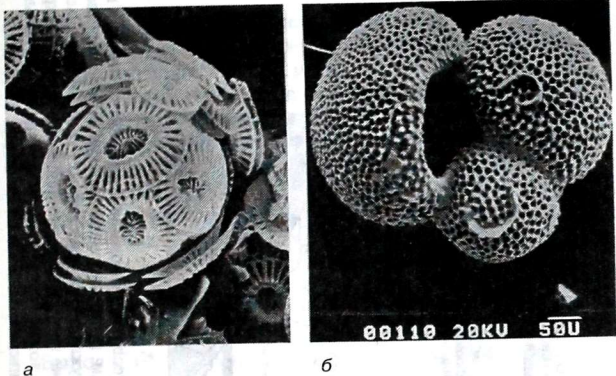


Рис. 4.8. *a* — планктонная кокколитофорида *Emiliana huxleyi*, очень распространенный вид в современных океанах. Этот экземпляр имеет диаметр 8 мкм. Отчетливо видно, что скелет состоит из круглых щитков, окружающих каждую водорослевую клетку. После отмирания кокко-сфера разрушается, щитки (кокколиты) высвобождаются и образуют микроскопические частицы глубинных морских оозов и мела. Фотография любезно предоставлена Д. Харбуром. *б* — современная планктонная фораминифера *Globigerinoides sacculifer*, распространенная в тропических океанах. Масштабный отрезок = 50 мкм. Фотография любезно предоставлена Б. Фуннеллом.

бенно в Тихом океане, концентрации диоксида углерода (CO_2) возрастают в результате разложения осажденного органического вещества. Падение температуры и увеличение давления также способствуют растворению CaCO_3 , благоприятствуя протеканию обратной реакции в уравнении (4.3).

Путем картирования глубин существования карбонатных отложений на дне океанов стало возможным определить уровень, на котором скорость поступления биогенного CO_3^{2-} уравновешивается скоростью его растворения. Эта глубина, известная как глубина компенсации кальцита (ГКК), различается в океанах Земли и зависит от степени недонасыщения CO_3^{2-} в глубинных водах (рис. 4.9). В Атлантическом океане ГКК находится на глубине примерно 4,5 км; выше ГКК в Атлантике на глубине примерно 4 км находится критический уровень, называемый лизоклином (рис. 4.9). Здесь скорость растворения кальцита заметно увеличивается и все, за исключением наиболее грубых частичек

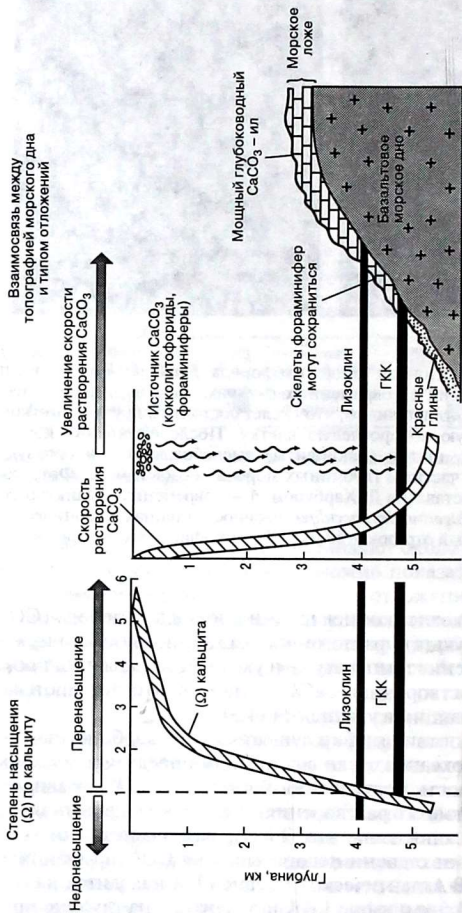


Рис. 4.9. Схематическая диаграмма, показывающая взаимосвязь между степенью насыщения по кальциту в морской воде и скоростью растворения CaCO_3 в зависимости от глубины. На глубине 4 км, по мере того как морская вода приближается к недонасыщению по отношению к кальциту, скорость растворения погружающихся известковых скелетов повышается. Такое увеличение скорости растворения маркирует линия лизоклина. Ниже нее растворению не поддаются только крупные частицы (фораминиферы), захороненные в отложениях морского ложа. Ниже глины компенсации кальцита (ГКК), — см. текст, — растворяется весь CaCO_3 , оставаясь весь CaCO_3 , оставаясь весь CaCO_3 , оставаясь весь CaCO_3 .

быстро растворяются. По оценкам, около 80% CaCO_3 , оседающего в глубинные воды, растворяется либо в процессе транспорта через столб воды, либо на морском дне. Вследствие этого отложения морских карбонатов сильнее распространены на более мелких участках глубинного дна океанов (см. рис. 4.9) или на топографических высотах, которые проецируются выше ГКК.

Планктонные кокколитофориды и фораминиферы не появились до среднего Мезозоя (около 150 миллионов лет назад), в то время как известно, что мелководные раковинные организмы существовали во время всего периода Фанерозоя (570 миллионов лет назад и до настоящего времени). Это означает, что местоположение отложений карбонатов сдвинулось в сторону больших глубин в океанах только в последнюю четверть периода Фанерозоя.

Вынос Ca^{2+} в результате осаждения CaCO_3 можно оценить непосредственно по количеству богатых карбонатами океанических осадков и скоростей их отложения (см. табл. 4.2). Из уравнения (4.3) видно, что с каждым моле Ca^{2+} выносятся два моля HCO_3^- — процесс, в результате которого в морскую воду высвобождается растворенный CO_2 , в конечном итоге возвращающийся в атмосферу. Карбонаты содержат также небольшое, однако существенное количество Mg^{2+} в результате изоморфного замещения Ca^{2+} (см. вставку 3.9) и это было использовано для расчета выноса Mg^{2+} в табл. 4.2.

Наконец, отметим, что морская вода находится в неустойчивом равновесии с кальцитом и присутствие карбонатных осадков в породах всех возрастов предполагает, что это было повсеместно на протяжении большей части истории Земли. Вряд ли рН океанов опускался ниже 6, поскольку такой сдвиг требует 1000-кратного увеличения атмосферного $p\text{CO}_2$ по сравнению с его значением 10^{-6} атм в настоящее время. Такая величина атмосферного $p\text{CO}_2$ могла иметь место в ранний период истории Земли, однако существование отложений карбонатов с возрастом 3,8 миллиардов лет свидетельствует о том, что морская вода была тем не менее близка к равновесию с кальцитом, что требовало 10-кратного превышения концентраций океанического Ca^{2+} по сравнению с современными значениями. По-видимому, рН морской воды не превышал 9, поскольку иначе в древних морских отложениях гораздо более распространенным был бы карбонат натрия вместо кальцита. Не существует свидетельств того, что карбонат натрия когда бы то ни было был распространенным морским осадком.

4.4.5. Опаловые силикаты

Опаловые силикаты (опал) — это разновидность продуцируемого биологически диоксида кремния ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), выделяемого как скелетный материал морским фитопланктоном (диатомеями) и одной группой морского зоопланктона (радиоляриями) (рис. 4.10). Богатые опаловыми силикатами ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) отложения покрывают около одной трети морского ложа, особенно в областях с высокими скоростями осадконакопления, привязанными к богатым питательными веществами водам восходящих течений, а также полярным морям, особенно вокруг Антарктики (см. рис. 4.7). Морская вода недонасыщена в отношении кремния и, по оценкам, 95 % опаловых силикатов растворяется по мере погружения вниз по столбу воды или на границе раздела осадок/вода. Таким образом, сохранение опаловых силикатов происходит только там, где они захораниваются в быстро накапливаемом осадке, ниже поверхности раздела осадок/вода. Последующее растворение опала в осадке приводит к насыщению поровых вод кремнием. Поровые воды не могут быстро перемешиваться с открытыми морскими водами, и насыщение

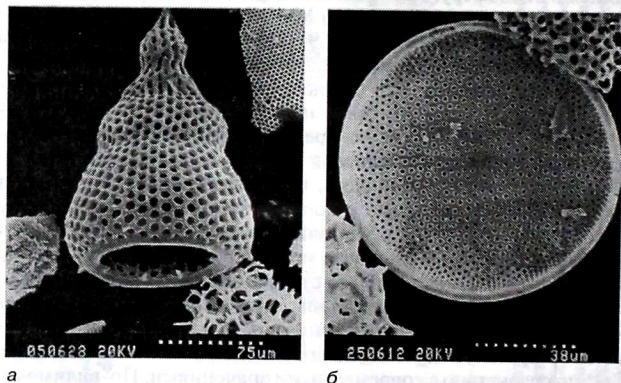
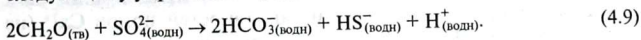


Рис. 4.10. *a* — кремнистая радиолярия *Theocorythium vetulum*, ранний Плейстоцен, экваториальная часть Тихого океана. Масштабный отрезок = 75 мкм; *б* — кремнистая диатомовая водоросль *Coscinodiscus radiatus*, ранний Плейстоцен, экваториальная часть Тихого океана. Масштабный отрезок = 38 мкм. Фотография любезно предоставлена Б. Фаннеллом.

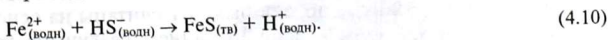
предотвращает дальнейшее растворение опада. Высокие скорости осадконакопления в океанах могут быть вызваны высокими скоростями поступления минералов с континентов, но обычно причиной являются высокие скорости продуцирования их биологическими агентами (см. п. 4.5.2). В областях с высокой продуктивностью диатомовые водоросли являются распространенным видом фитопланктона, что повышает значение таких областей как стоков для кремния. Биологический вынос кремния (Si) из морской воды рассчитан на основе содержания опада в отложениях и скоростей осадконакопления (см. табл. 4.2).

4.4.6. Сульфиды

После того как свободный кислород был потреблен, окисление органического вещества протекает с помощью набора микробиологически опосредованных реакций (см. п. 3.7.4). Несмотря на то, что в морских отложениях небольшие количества нитратов (NO_3^-), марганца (Mn) и железа (Fe) пригодны как акцепторы электронов, значение их невелико по сравнению с SO_4^{2-} , которого много в морской воде (см. табл. 4.1). При значении pH морской воды около 8 органическое вещество включается сульфатредуцирующими бактериями в обмен веществ согласно следующему упрощенному уравнению:

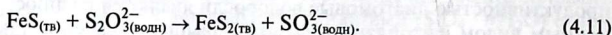


Этот процесс широко распространен в морских отложениях, но особенно важен в осадках на границе континентов, где накопление органического вещества наибольшее. Восстановление сульфатов протекает на такой глубине (изменяющейся от нескольких миллиметров до метров ниже границы раздела осадок/вода), где морской SO_4^{2-} может быстро диффундировать или накачиваться организмами, обитающими в отложениях. В результате реакции образуется сульфид водорода (HS^-), обладающий высокой реакционной способностью, большая часть которого диффундирует вверх и снова окисляется до SO_4^{2-} кислородсодержащей морской водой на поверхности осадка. Однако около 10% HS^- быстро осаждает растворимый Fe (II) в восстанавливающихся осадках, что приводит к накоплению моносulfида железа:



С течением времени моносulfиды железа превращаются в пирит (FeS_2); процесс превращения изучен плохо, но, по-видимо-

му, включает поступление серы (S) от промежуточных серосодержащих форм [например, полисульфидов, политионатов или тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$)], являющихся продуктами и реагентами в цикле восстановления серы в микронишах. Реакцию с участием $S_2O_3^{2-}$ можно обобщить как



Сульфит (SO_3^{2-}) затем окисляется до SO_4^{2-} . Осажденный пирит, образующийся как побочный продукт восстановления сульфатов в морских осадках, является главным стоком морского SO_4^{2-} . Наличие пирита в древних морских отложениях показывает, что восстановление SO_4^{2-} происходит уже сотни миллионов лет. В масштабе геологического времени вынос SO_4^{2-} из морской воды в результате образования отложений пирита считается практически равным выносу его в результате осаждения эвапоритов. Сравнение количества пирита и скоростей его накопления использовано для расчета современного выноса SO_4^{2-} по этому механизму и получения оценок в табл. 4.2.

В результате восстановления сульфатов [уравнение (4.9)] образуется также HCO_3^- и этот анион медленно диффундирует из осадка в морскую воду, составляя около 7% от потока HCO_3^- в океаны. Медленная диффузия означает также, что HCO_3^- может накапливаться до настолько высоких концентраций в поровых водах осадков, что произведение активностей ионов Ca^{2+} (из морской воды) и HCO_3^- превышает произведение растворимости $CaCO_3$ [уравнение (4.5)]. Это приводит к выпадению $CaCO_3$ в осадке в виде ксенолитов (конкреций).

4.4.7. Гидротермальные процессы

Гидротермальная циркуляция морской воды через срединные океанические хребты (вставка 4.7) приводит к изменению химии некоторых главных и микроэлементов в циркулирующей воде. Оценки потоков элементов в этом процессе неопределены в основном по причине того, что отбор представительных образцов в этих удаленных местах трудоемок и дорог. Оценки потоков основаны на нескольких исследованиях отдельных участков Восточного Тихоокеанского и Атлантического хребтов (рис. 4.11). Глобальные потоки были рассчитаны на основе данных по этим участкам с использованием различных геохимических и геофизических подходов. Основной до сих пор неразрешенной проблемой является точное количественное

определение соотношения гидротермальной активности, происходящей при высоких температурах вблизи оси хребта, по сравнению с низкотемпературной циркуляцией на склонах. Это важно, поскольку температура влияет на степень, скорость и даже направление некоторых химических реакций. Несмотря на эти проблемы, направление потоков от одного участка к другому совпадает для ряда элементов, что обнадеживает. Но все же величины потоков в табл. 4.2 приближительны.

ВСТАВКА 4.7. Гидротермальная циркуляции в срединных океанических хребтах

Базальтовая океаническая кора возникает на срединных океанических хребтах в процессе кристаллизации магмы, поднимающейся из магматических камер, находящихся на небольшой глубине (около 2 км) под хребтом. Магматическую камеру и вновь образованные базальты можно рассматривать как источник тепла, локализованный под хребтом (рис. 1). В процессе последовательного замещения новой океанической корой более старая постепенно смещается вбок от оси хребта со скоростью несколько миллиметров в год. Эта стареющая кора остывает и оседает по мере движения от оси хребта. Образующаяся в результате термальная структура, т. е. локализованный источник тепла, подстилающий хребет с более холодными боковыми областями, способствует конвекции морской воды через трещины и разломы в коре.

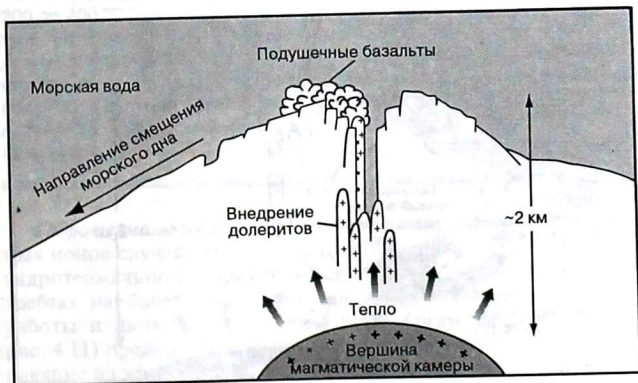


Рис. 1. Упрощенная схема строения срединного океанического хребта.

ВСТАВКА 4.7. (Продолжение)

Глубинные воды океанов — более холодные (около $4\text{ }^{\circ}\text{C}$) и плотные по сравнению с вышележащей морской водой. Они просачиваются в трещины базальтовой коры и достигают источника тепла в нижележащей магматической камере. Этот массивный источник тепла нагревает воду, в результате чего она расширяется и становится менее плотной, и направляет ее снова вверх сквозь кору в огромной конвективной ячейке (рис. 2). Можно рассмотреть эту конвективную ячейку как состоящую из двух частей — низкотемпературного «крыла» опускающейся морской воды и высокотемпературного «крыла» опускающейся химически измененной морской воды. Процесс в целом называют обычно «гидротермальной» (горячая вода) конвекцией.

Непосредственно измерить максимальную температуру, до которой нагревается вода в базальтовой коре, невозможно. Однако горячие источники гидротермальной воды выходят из морского ложа на вершине конвективной ячейки. В результате протекания химических реакций между конвективными водами и базальтовой корой (затененная область на рис. 2) такие воды, будучи подкисленными (типичный pH 5–7) и обогащенными растворенными переходными металлами [железом (Fe), марганцем (Mn), свинцом (Pb), цинком (Zn) и медью (Cu)] и сульфидами водорода, быстро осаждают облако сульфидов железа, цинка, свинца и меди, а также оксидов железа при инъекции в холодные кислородсодержащие глубинные воды. Такой сульфидный плюм частиц ясно обозначает местоположение горячих источников и положил начало названию — «черные курильщики» (рис. 3).



Рис. 2. Гидротермальная конвекция в срединном океаническом хребте.

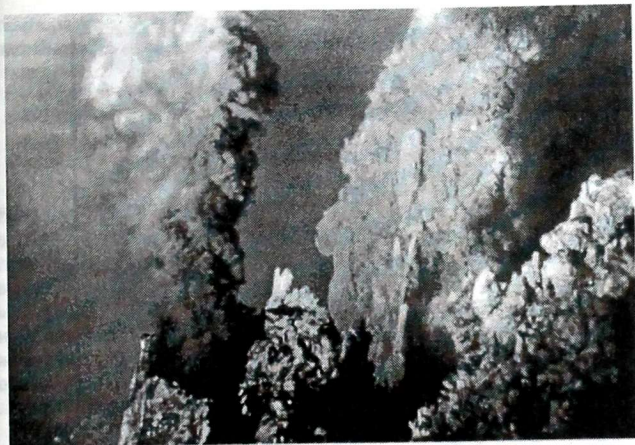


Рис. 3. Черный курильщик, Восточное Тихоокеанское Поднятие. Из Des Océans aux continents. BSGF, 1984, (7), XXVI, no. 3. Société Géologique de France, Paris. Благодарим за разрешение воспроизвести.

Температура, измеренная в черных курильщиках, составляет от 200 до 400 °С (средняя температура около 350 °С). Высокие температуры, встречающиеся в гидротермальных ячейках циркуляции срединных океанических хребтов, существенно увеличивают скорость и степень реакций, протекающих между морской водой и океанической корой. Эти реакции влияют на глобальные запасы марганца, кремния, калия и кальция и, возможно, воздействуют на круговорот натрия и сульфатов.

Гидротермальные реакции как сток главных ионов. Для основных ионов случай выноса магния из морской воды в процессе гидротермальной циркуляции на срединных океанических хребтах наиболее убедителен. На основе экспериментальной работы и данных по горячим источникам Галапагоса (см. рис. 4.11) предполагается, что гидротермальные потоки, поступающие из земной коры, имеют в основном нулевые концентрации магния. Следовательно, магний удаляется из морской воды в результате протекания реакции с базальтом при высокой

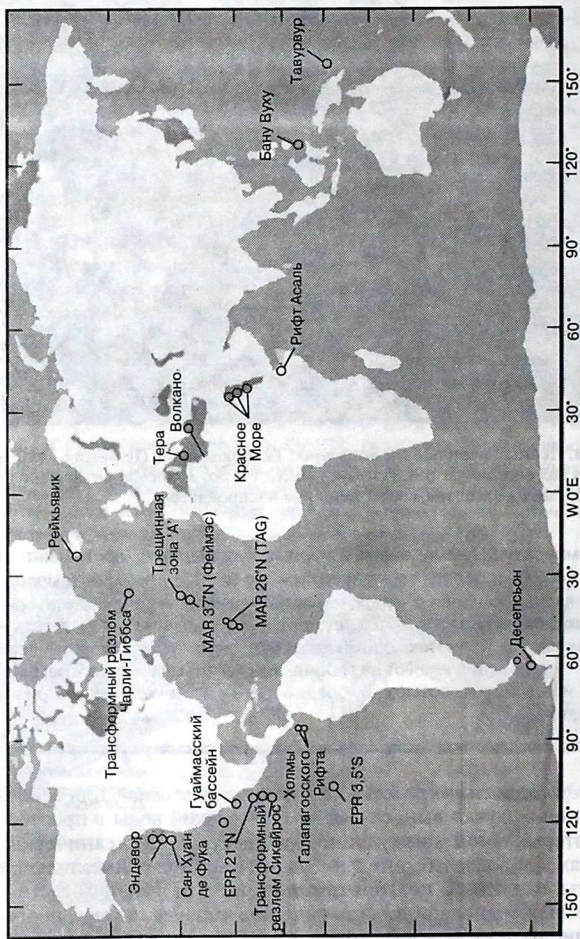
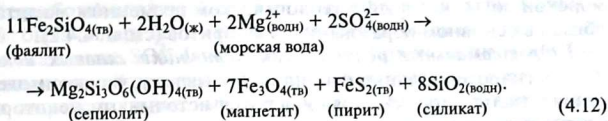


Рис. 4.11. Местоположение известных морских гидротермальных систем в океанах.

температуре. Точный химизм этой реакции неизвестен, но может быть записан так:



Базальт, представленный здесь в виде обогащенного железом оливина (фаялита), в процессе выщелачивания теряет железо и гидратируется морской водой, в то время как Mg^{2+} из морской воды используется для образования магнезиевого глинистого минерала (сепиолита), который представляет собой измененный базальт. Реакция подразумевает также образование оксида железа (Fe_3O_4), сульфида железа (FeS_2) и силиката, которые все обнаружены в гидротермальных выходах и были получены в лабораторных условиях.

Несмотря на то, что трудно точно определить количество Mg^{2+} , которое удаляется из морской воды в этом процессе, он, вероятно, является важнейшим механизмом осаждения Mg^{2+} в современных океанах. Не определена также судьба Mg^{2+} в измененном базальте [сепиолите в уравнении (4.12)] по мере его движения от оси хребта в процессе растекания по морскому ложу. Существуют свидетельства того, что Mg^{2+} выщелачивается из измененного базальта холодной морской водой. Если большие количества Mg^{2+} возвращаются в морскую воду в результате низкотемпературных взаимодействий базальт—морская вода, то процессы в срединных океанических хребтах могут не приводить к полному удалению Mg^{2+} из морской воды.

Если случай полного удаления Mg^{2+} из морской воды в результате ее взаимодействия с базальтом возможен, то вероятность удаления Na^+ безусловно незначительна. Данные по выявлению процессов и количественному определению потоков ограничены. Основным поводом для предположения об удалении Na^+ из морской воды в срединных океанических хребтах является то, что глобальные запасы Na^+ не сбалансированы. Существование обогащенных Na^+ базальтов (спилитов), предположительно образованных в результате протекания реакций с морской водой при низких температурах, является реальным свидетельством того, что удаление Na^+ из морской воды может происходить в процессе гидротермальной деятельности в сре-

динных океанических хребтах. Считается, что гидротермальная деятельность составляет не более 20 % от общего выноса Na^+ из морской воды, который в геологическом временном масштабе обязан в основном образованию эвапоритов (см. п. 4.4.2).

Гидротермальные реакции как источники главных ионов. Химия гидротермальных флюидов показывает, что взаимодействия базальт—морская вода являются источником некоторых элементов, которые отрываются от океанической коры и впрыскиваются в морскую воду. Данные по горячим источникам Галапагоса говорят о том, что как Ca^{2+} , так и растворенные силикаты находятся в больших концентрациях в гидротермальных водах по сравнению с морской водой (табл. 4.4). Кальций выщелачивается, по-видимому, из кальциевых полевых шпатов (анортита), тогда как силикаты могут выщелачиваться из любого разрушающегося силиката, входящего в состав базальта, включая стекловидную цементирующую среду пород. Если значения по Галапагосу являются образцом средних гидротермальных потоков элементов, то в глобальном масштабе взаимодействия базальт—морская вода обеспечивают дополнительные 35% поступления к речному потоку Ca^{2+} и силикатов в океаны.

Таблица 4.4. Изменения концентрации некоторых главных компонентов морской воды в результате взаимодействия с базальтом при высокой температуре. Данные по Verneer & Verneer (1987).

Компонент	Морская вода, ммоль · л ⁻¹	Галапагос*, ммоль · л ⁻¹	Δ^{**} , ммоль · л ⁻¹
Mg^{2+}	53	0	-53
Ca^{2+}	10	35	25
K^+	10	19	9
SO_4^{2-}	28	0	-28
H_4SiO_4	0,1	c. 20	c. 20
ΔCa^{2+} минус ΔSO_4^{2-}	—	—	53***

* Данные по Галапагосу экстраполированы.

** Δ — разница между гидротермальной водой Галапагоса при 350 °С и морской водой.

*** Обозначение ΔCa^{2+} минус ΔSO_4^{2-} соответствует общему выщелоченному из базальта Ca^{2+} ; другими словами, это кальций, выщелоченный из базальта, но вновь осажденный вместе с сульфатом с образованием CaSO_4 . Этот сульфат может вновь раствориться в процессе удаления материала от участков выхода по мере расширения морского ложа.

Гидротермальные реакции с участием сульфатов и калия. Влияние гидротермальных реакций на запасы океанических SO_4^{2-} и K^+ еще более сложно. Сера в виде сульфида водорода (H_2S) или HS^- была обнаружена в гидротермальных флюидах, и известно, что осаждение SO_4^{2-} [ангидрит (CaSO_4)] происходит как в коре из нисходящей просачивающейся морской воды, так и на участках гидротермальных выходов. Судьба CaSO_4 в коре неизвестна, тогда как CaSO_4 на выходах, по-видимому, вновь растворяется в глубинных океанических водах и мало влияет на общие запасы SO_4^{2-} . Ранние оценки крупномасштабного выноса SO_4^{2-} на срединных океанических хребтах, основанные на данных по Галапагосу, вероятно, неточны и существенно дисбалансируют в противном случае удовлетворительные резервуары. Хорошо известно, что H_2S осаждается из гидротермальных флюидов в виде сульфидов железа, но общий вынос SO_4^{2-} по этому механизму, скорее всего, невелик, поскольку в геологическом временном масштабе SO_4^{2-} , поступающие с речным потоком, достаточно хорошо удаляются в результате образования эвапоритов и осадочных сульфидов.

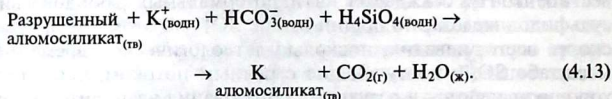
На основе лабораторных исследований можно предположить, что поведение K^+ в гидротермальных флюидах меняется с температурой. При температуре выше 350°C , в наиболее горячей части гидротермальных систем, K^+ должен выщелачиваться из базальта, составляя статью прихода в запасах в морской воде. В более холодных ($< 300^\circ\text{C}$) частях гидротермальных систем может быть существенной адсорбция K^+ на измененном базальте, приводящая к образованию глиноподобных минералов типа селадонита (иллитовый минерал) и филлипсита (цеолитовый минерал). Поскольку не существует хорошо описанного основного процесса выноса K^+ из морской воды, в общем считается, что в результате низкотемпературной гидротермальной деятельности удаляется весь K^+ , привнесенный в морскую воду в высокотемпературном гидротермальном процессе, а также большая часть его, поступающая с речным потоком.

4.4.8. Баланс запасов главных ионов морской воды

Запасы главных ионов в морской воде (см. табл. 4.2) достаточно хорошо сбалансированы (т. е. приход равен расходу) для всех элементов, за исключением K^+ . Неопределенное количество K^+ , по-видимому, потребляется в процессе низкотемператур-

ных реакций между базальтом и морской водой в дополнение к ионообменным реакциям, в результате которых может удаляться до 17 % от современного потока K^+ с реками (см. табл. 4.3). Дисбаланс в запасах K^+ , а также небольшие дисбалансы в запасах других элементов можно свести к нулю с помощью набора реакций, вероятно, протекающих между морской водой и океаническими отложениями.

Одна из возможностей — это «обратные реакции выветривания». При обратном выветривании сильно разрушенные глинистые минералы взаимодействуют с катионами, HCO_3^- и силикатами морской воды с образованием сложных, подобных глинистым минералам, силикатов. Примером реакции, касающейся проблемы K^+ , может быть следующая:



Из этой реакции видно, что обратное выветривание является строго противоположным реакциям выветривания на суше, в процессе которых потребляется CO_2 и высвобождается HCO_3^- (см. п. 3.4.3). Концепцию обратного выветривания оказалось трудно подтвердить с помощью данных наблюдений. На основе ограниченного количества данных предполагается, что процесс может протекать в отложениях Атлантического океана, но требуются точные данные.

Другим процессом, который может вносить небольшой вклад в запасы K^+ , является фиксация K^+ на глинистых минералах в результате реакций ионного обмена. В лабораторных экспериментах показано, что разрушенные слюды и иллиты (см. п. 3.6.4), лишенные своего K^+ в процессе выветривания, но сохранившие большую часть заряда слоя, способны необратимо фиксировать K^+ из морской воды. Процесс включает в себя замещение гидратированных катионов в межслоевых пространствах дегидратированным K^+ , приводя к фиксации K^+ на тех участках, на которых он расположен в слюдах (см. п. 3.6.4). В общем, в этом процессе может удаляться около 10 % от речного потока K^+ в океаны.

Некоторый вынос ионов из морской воды происходит в результате постоянного захоронения их в поровой воде отложений. Общий вынос главных ионов в этом процессе невелик и

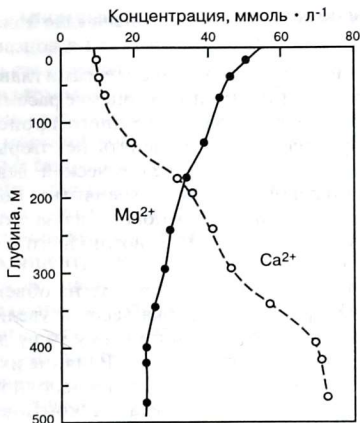


Рис. 4.12. Распределение концентраций растворенных Ca^{2+} и Mg^{2+} в осадочных поровых водах в зависимости от глубины. По *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45, Gieskes, J. M. & Lawrence, J. R. Alteration of volcanic matter in deep-sea sediments: evidence from the chemical composition of interstitial waters from deep-sea drilling cores, 1964, Copyright 1981, при любезном разрешении Pergamon Press Ltd, Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, UK.

составляет менее 2% от речного привноса для всех элементов, за исключением Na^+ и Cl^- . Вынос в результате захоронения может быть значительным для Na^+ и Cl^- (20–30% от притока с реками), однако эти данные не точны.

Морская вода, захороненная в морских отложениях, может взаимодействовать с их компонентами, особенно с тонкозернистым базальтовым вулканическим пеплом. Концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} и K^+ в поровых водах морской коры на большой глубине свидетельствуют о выносе Mg^{2+} (и в меньшей степени K^+) при зеркальном увеличении концентрации Ca^{2+} в поровой воде (рис. 4.12). На основе этих результатов можно предположить, что базальтовый пепел превращается в Mg^{2+} - и K^+ -содержащие глинистые минералы одновременно с высвобождением Ca^{2+} в поровые воды. Количественная значимость этого механизма в глобальном масштабе, вероятно, мала, однако хорошие данные редки.

4.4.9. Антропогенное воздействие на главные ионы в морской воде

Последним затруднением, связанным с запасами главных ионов в морской воде, является то, что при их оценке рассматривается речной привнос в морскую воду природного происхождения. Антропогенные процессы могут изменять некоторые из этих потоков. Например, в результате человеческой деятельности поток переносимого рекой Cl^- может увеличиться более чем на 40%, а поток SO_4^{2-} — удвоиться в основном из-за сжигания ископаемого топлива и окисления H_2S , возникшего в результате загрязнения.

Человеческая деятельность влияет также на объем твердого стока, переносимого реками. Вырубка лесов и увеличившаяся сельскохозяйственная деятельность по всему миру делают поверхность земли более доступной эрозии. Влияние их на химию главных ионов морской воды заключается в основном в увеличившемся привносе твердого детрита на континентальные шельфы, что приводит к увеличению процессов ионного обмена и других взаимодействий твердое вещество — морская вода. Однако эта ситуация все еще изменчива; увеличение использования речных плотин снижает привнос осадков в океаны в настоящее время. Менее важным со стороны глобальных запасов, но существенным с экологической точки зрения является увеличение количества твердого стока в тропических реках, попадающего с детритом в меловые коралловые рифы береговых вод и приводящее к падению биологической продуктивности в результате снижения чистоты воды.

4.5. Следовые химические компоненты в морской воде

В химии морской воды преобладает семь основных ионов, но в ней присутствуют также все остальные элементы, хотя и находящиеся часто в крайне низких концентрациях. Биологические процессы или человеческая деятельность оказывают небольшое влияние на основные ионы в морской воде, поскольку морская вода является огромным резервуаром и основные ионы имеют большие времена пребывания. С другой стороны, сложные процессы круговорота и включение в биологические системы определяют поведение растворенных следовых элементов (компонентов, присутствующих в концентрациях $\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$) в морской воде. Концентрации некоторых растворенных метал-

лов в морской воде очень малы — обычно несколько нмоль · л⁻¹. Отбор образцов в целях предотвращения загрязнения, а также измерение столь малых концентраций в присутствии основных ионов в миллимолярных концентрациях затруднительны. Такие осложнения препятствовали обычному анализу следовых элементов в морской воде до 1970-х, хотя надежные измерения питательных веществ были возможны и ранее.

Концентрации твердого материала в глубинных водах океана низки (несколько мкг · л⁻¹), тогда как в поверхностных водах они достаточно высоки (обычно 10–100 мкг · л⁻¹). Подобные высокие концентрации наблюдались вблизи глубоководного океанического дна и, локально (десятки километров) — вокруг гидротермальных выходов (вставка 4.7). В отличие от этой области вблизи морского дна, твердый материал в океанах имеет обычно органическое происхождение и накапливается в процессе первичного продуцирования в поверхностных морских водах. Эуфотическая зона, где происходит такое продуцирование, имеет варьирующую глубину, в общем около 100 м в чистых водах открытого океана. Поскольку океаны имеют в среднем глубину около 4000 м, первичное продуцирование, управляющее глобальным биологическим круговоротом, происходит в тонкой приповерхностной зоне.

Растворенные в морской воде металлы происходят из различных источников, например, в результате растворения чувствительных к окислительно-восстановительным условиям металлов в ходе восстановительных реакций на океаническом дне или в отложениях срединных океанических хребтов. Обычно обогащены марганцем гидротермальные отложения, однако их ограниченная встречаемость вокруг гидротермальных выходов говорит об их неопределенном вкладе в глобальные запасы растворенного марганца. В целом более важен привнос из атмосферы и с реками. Современные потоки некоторых металлов из атмосферы превышают речной привнос (таблица 4.5), что связано с различными процессами сгорания, к которым относятся сжигание угля, плавление металлов и автомобильные двигатели. Сдвиг в сторону увеличения атмосферного источника для некоторых металлов может вызвать возрастание их концентраций в водах открытого океана, поскольку металлы, привносимые с реками, обычно удаляются в дельтах (см. разд. 4.2).

Химизм растворенных в морской воде металлов можно разделить на три класса, которые описывают поведение металла в

Таблица 4.5. Сравнение общего атмосферного и речного притоков в океаны Земли (10^9 моль \cdot год $^{-1}$). По Duce *et al.* (1991)

Элемент	Речной приток*	Атмосферный приток**
Азот (как N ₂)	1500–3570	2140
Кадмий	0,0027	0,02–0,04
Медь	0,16	0,25–0,82
Никель	0,19	0,37–0,48
Железо	19,7	57
Свинец	0,01	0,43
Цинк	0,09	0,67–3,5

* Привнос только в растворенном виде; предполагается, что твердые компоненты оседают в дельтах и прибрежной зоне.

** Общий привнос — растворенные вещества плюс твердые.

Оценки основаны на данных, полученных в ранние 1990-е и поэтому включают значительные количества материала, мобилизованного в результате человеческой деятельности.

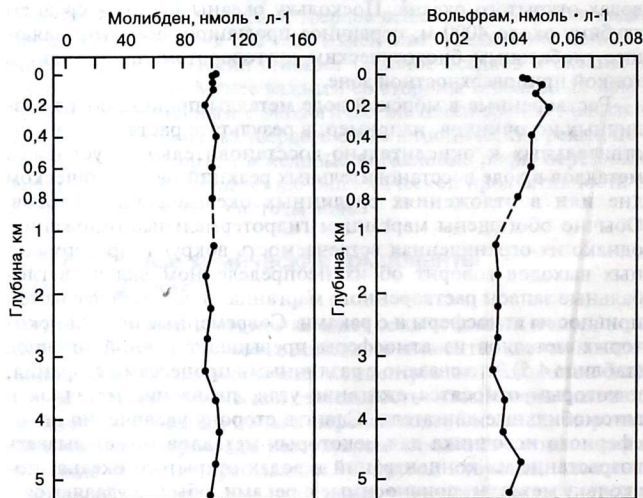


Рис. 4.13. Вертикальное распределение растворенных молибдена и вольфрама в северной части Тихого океана. По Sohrin *et al.* (1987).

процессе химического круговорота. Эти классы — консервативный, по типу питательных веществ, и класс выноса — различаются по форме профилей концентрации, построенных в зависимости от глубины в океанах.

4.5.1. Консервативное поведение

Элементы с консервативным поведением характеризуются вертикальными профилями (сходными с профилями главных ионов), которые отражают их практически постоянные концентрации по всей глубине. Такие элементы ведут себя как главные ионы — имеют длительные времена пребывания и хорошо перемешаны в морской воде. Они не являются главными компонентами морской воды только потому, что их содержание в земной коре очень низкое по сравнению с основными ионами. Элементы с рассматриваемым типом поведения образуют простые анионы или катионы (у них низкие отношения z/r и, следовательно, слабое взаимодействие с водой), например, Cs^+ или ион брома (Br^-), или образуют комплексные оксианионы, например, молибден (Mo) и вольфрам (W), существующие в воде в виде MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} соответственно (рис. 4.13). Консервативные элементы слабо взаимодействуют с биологическим круговоротом.

4.5.2. Поведение по типу питательных веществ

Как и в водах континентов (см. п. 3.7.5.), NO_3^- , РНФ и силикаты относят обычно к питательным веществам, лимитирующим биологическую продукцию, хотя в некоторых случаях предполагается, что лимитирующими могут быть следовые элементы, особенно железо. Океаны настолько огромны и глубоки, что в действительности они постоянно стратифицированы. В результате образования биотического вещества питательные вещества удаляются из поверхностных вод (вставка 4.8). Отмирая, это биотическое вещество оседает вниз по столбу воды, и в результате его разложения на глубине питательные вещества вновь высвобождаются. Затем они медленно возвращаются в поверхностные воды в процессе глубинного океанического перемешивания и диффузии. В результате вертикальные профили питательных веществ характеризуются низкими концентрациями в поверхностных водах (где скорость процессов биологического потребления превышает скорость поступления) и максимумом

в глубинных водах, где скорости разложения превышают скорость потребления из-за отсутствия света (рис. 4.14). Азот и фосфор включены в круговорот в составе органических тканей организмов, тогда как кремний и кальций (Ca) — в составе скелетного материала. Разложение органических тканей происходит в основном за счет дыхания бактерий — быстрого и эффективного процесса. Скелетный материал, напротив, растворяется медленно (см. пп. 4.4.4 и 4.4.5). Результатом таких разных скоростей разложения является то, что концентрационные профили NO_3^- и фосфора быстро нарастают с глубиной, что подразумевает регенерацию материала на меньшей глубине водяного столба, чем для кремния.

ВСТАВКА 4.8. Первичная продуктивность океанов

Скорость роста фитопланктона в океанах (первичная продуктивность) лимитируется в основном доступностью света и скоростью поступления лимитирующих питательных веществ [обычно считается, что это азот (N), фосфор (P) и кремний (Si)]. Зависимость от света привязывает продуктивность к верхним слоям океанов. В водах полярных морей рост фитопланктона отсутствует в течение темных зимних месяцев.

В океанах в умеренном климате зимняя продуктивность мала вследствие того, что в результате охлаждения поверхностных вод нарушается термальная стратификация, и ветры перемешивают воды и фитопланктон, которые опускаются на глубину сотен метров. Такое глубинное перемешивание, происходящее во всех «умеренных» и полярных океанах, означает, что вертикальные градиенты концентраций питательных веществ временно прекращают действовать, приводя к соответственному увеличению концентраций питательных веществ в поверхностных водах. Весной стратификация поверхностных вод восстанавливается по мере того, как воды согреваются и сила ветров ослабевает. Как только становится достаточно света, начинается мощный рост фитопланктона. Концентрации питательных веществ, увеличившиеся за зимний период, высоки, что приводит к «весеннему цветению» фитопланктона. Цветение обычно происходит поздней весной, и интенсивность его увеличивается по мере движения к полюсам.

Период весеннего цветения ограничивается доступностью питательных веществ и/или поеданием (фитопланктона) зоопланктоном. Рост и количество фитопланктона опускаются затем до низких уровней, которые сохраняются в течение лета. В некоторых местообитаниях ограниченное перемешивание осенью может стимулировать еще одно небольшое цветение до того, как глубинное зимнее перемешивание вернет систему в ее «зимнее» состояние.

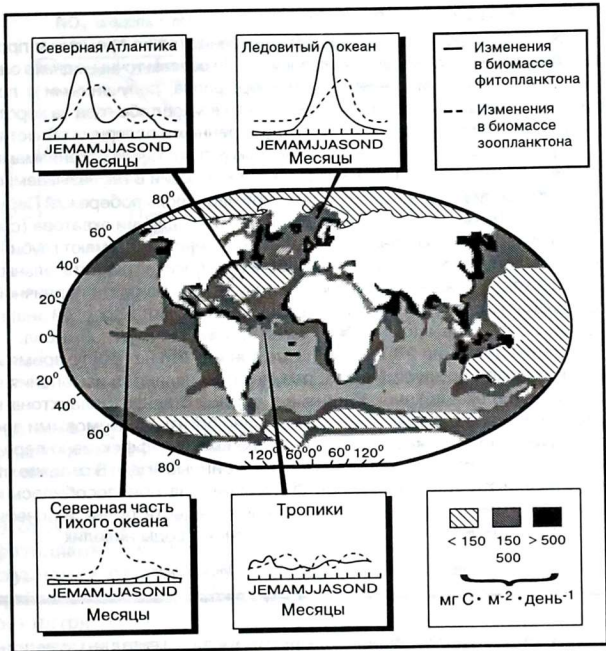


Рис. 1. Сезонные циклы продуктивности и средние глобальные скорости первичной продуктивности. Перепечатано с разрешения из Scientific Exploration of the South Pacific. С любезного разрешения Национальной Академии наук, Washington, D. C.

В водах тропического климата вертикальная стратификация существует в течение всего года и продуктивность постоянно ограничена скоростями поступления питательных веществ, которые контролируются внутренней переработкой и медленной диффузией вверх из глубинных вод. В этих условиях продуктивность низка в течение всего года.

Сезонные круговороты продуктивности схематично показаны на рис. 1 вместе с картой современных оценок скоростей первичной продуктивности. В северной части Тихого океана рост популяции зоопланктона подавляет весеннее цветение.

ВСТАВКА 4.8. (Продолжение)

Поскольку скорости продуктивности изменяются во времени и пространстве, данные, приведенные на рисунке, не совсем точны, однако они согласуются с картами концентраций хлорофилла, полученными с помощью спутников. Эти карты показывают, что в масштабе года за короткие периоды высокой продуктивности в умеренных и полярных областях фиксируется больше углерода в органических тканях, чем организмами тропических вод. Из этого есть несколько исключений в так называемых апвеллинговых зонах¹⁾, находящихся, например, вдоль побережий Перу, Калифорнии, Намибии и Северной Африки и вдоль линии экватора (см. рис. 1). В апвеллинговых зонах океанические течения поднимают глубинные воды к поверхности, обеспечивая большое количество питательных веществ в хорошо освещенной зоне. В результате, скорости первичной продуктивности очень высоки и фитопланктон становится основой пищевой цепи, поддерживающей коммерчески важный рыбный промысел.

Весеннее цветение и апвеллинговые зоны — это не просто время и области высокой продуктивности; результатом являются изменения в структуре всей экосистемы. Например, сообщества фитопланктона в областях с высокой продуктивностью обычно богаты диатомовыми водорослями — организмами, которые после смерти эффективно переносят углерод и питательные вещества в глубинные воды. В отличие от этого в тропиках, где сообщество фитопланктона приспособилось к водам с низким содержанием питательных веществ путем их очень эффективной переработки, экспорт в глубинные воды невелик.

¹⁾ От англ. upwelling — восходящее течение. — *Прим. перев.*

В результате биологического круговорота питательные вещества не только удаляются из поверхностных вод, но и трансформируются. Устойчивой формой йода (I) в морской воде является йодат (IO_3^-), но в результате биологического круговорота в поверхностных водах образуется йодид (I^-), так как скорость образования восстановленных форм превышает скорость их окисления. Биологический захват IO_3^- из поверхностных вод имеет следствием поведение его скорее по типу питательных веществ, чем консервативное. Биологическая потребность в NO_3^- также включает в себя его трансформацию. Фитопланктон поглощает NO_3^- и для построения белков восстанавливает его до валентного состояния -3 (см. вставку 3.5). Когда фитопланктон отмирает, белки разрушаются, высвобождая азот в виде аммония (NH_4^+), следовательно, N остается все еще в состоянии -3 . Аналогично, когда фитопланктон поедается организмами зоопланктона, последние выделяют азот в первую очередь в виде NH_4^+ .

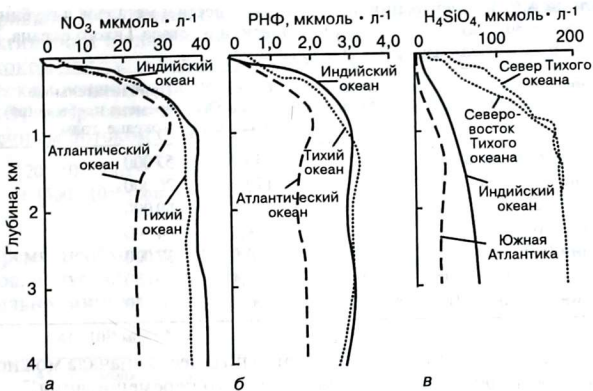


Рис. 4. 14. Вертикальное распределение растворенных нитратов (а), фосфора (б) и кремния (в) в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах. По Sverdrup *et al.* (1941).

Этот NH_4^+ затем становится вновь доступен для использования фитопланктону: NH_4^+ является предпочтительной формой доступного азота, поскольку для его захвата и использования не требуется энергия. В противном случае аммоний окисляется через нитрит (NO_2^-) до NO_3^- . Эти быстрые процессы круговорота приводят к очень низким концентрациям NH_4^+ в эуфотической зоне. В глубинных водах океанов единственным источником NH_4^+ является распад органического вещества, опускающегося из поверхностных вод. Количество NH_4^+ , высвобождаемого таким образом, невелико и он быстро окисляется, в результате поддерживаются низкие концентрации NH_4^+ .

Элементы, распределяющиеся по типу питательных веществ, обычно имеют очень длительные времена пребывания в океанах. Времена пребывания NO_3^- , кремния и фосфора составляют по оценкам 57000, 20000 и 69000 лет соответственно (табл. 4.6). Наличие обширных резервуаров питательных веществ в глубинных океанических водах означает, что увеличение концентрации NO_3^- в речных водах в результате человеческой деятельности (см. п. 3.7.5) оказывает небольшое влияние на концентрацию NO_3^- в океанах (здесь предполагается, что NO_3^- эффективно перемешивается в пределах всего объема океанов). Мы рассмот-

Таблица 4.6. Концентрации питательных веществ и металлов в глубинных (более 3000 м) водах Северной Атлантики и севера Тихого океана, а также приблизительные времена пребывания

Компонент	Северная Атлантика	Север Тихого океана	Приблизительные времена пребывания в океане, годы
Нитрат (мкмоль · л ⁻¹)	20	40	57 000
Кремний (мкмоль · л ⁻¹)	25	170	20 000
Фосфор (мкмоль · л ⁻¹)	1,3	2,8	69 000
Цинк (нмоль · л ⁻¹)	1,7	8,0	4 500
Кадмий (нмоль · л ⁻¹)	0,3	0,9	32 000
Алюминий (нмоль · л ⁻¹)	20	0,4	50
Магний (нмоль · л ⁻¹)	0,6	0,2	30

рим обоснованность этого допущения позднее, а сначала можно проиллюстрировать случай такого полного перемешивания.

Средняя концентрация NO_3^- в океане равна 30 мкмоль · л⁻¹. Общий запас океанического NO_3^- можно рассчитать, умножив эту концентрацию на объем океанов, т. е.:

$$30 \cdot 10^{-6} (\text{моль } \text{NO}_3^- \cdot \text{л}^{-1}) \times 1,37 \cdot 10^{21} (\text{л}) = 41 \cdot 10^{15} \text{ моль} \cdot \text{NO}_3^- \quad (4.14)$$

Представляется сложным оценить природные концентрации NO_3^- в реках, поскольку большинство из них до некоторой степени подверглось влиянию человеческой деятельности. Концентрации нитратов в Амазонке составляют примерно 20 мкмоль · л⁻¹ и, возможно, близки к природному уровню. Умножение этой концентрации на глобальный речной поток дает оценку природного привноса нитратов в океаны:

$$20 \cdot 10^{-6} (\text{моль } \text{NO}_3^- \cdot \text{л}^{-1}) \times 3,6 \cdot 10^{16} (\text{л} \cdot \text{год}^{-1}) = 0,72 \cdot 10^{12} \text{ моль} \cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{год}^{-1} \quad (4.15)$$

Концентрации NO_3^- в некоторых реках увеличились до столь больших величин как 500 мкмоль · л⁻¹, хотя в целом наибольшие изменения произошли в небольших реках, которые вносят небольшой вклад в общий речной поток. Если, взяв крайний случай, предположить, что в 10 % мирового речного потока концентрации увеличились до этой большой величины, можно рассчитать, сколь долго такая ситуация должна продолжаться, чтобы привести к удвоению концентрации океанического NO_3^- , т. е. величины $41 \cdot 10^{15}$ моль. Расчеты упрощаются, если проигнорировать удаление NO_3^- в осадки. На самом деле увеличившийся

привнос NO_3^- должен привести к увеличению биологической активности и удалению NO_3^- из океанов, поскольку основным стоком для азота и фосфора является захоронение их в органическом веществе. Если 10% мировых рек имеют концентрации NO_3^- , возросшие до $500 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$, то общий привнос NO_3^- с речным потоком будет равен:

$$\begin{aligned} & [20 \cdot 10^{-6} (\text{моль } \text{NO}_3^- \cdot \text{л}^{-1}) \times 3,6 \cdot 10^{16} (\text{л} \cdot \text{год}^{-1}) \times 0,9] + \\ & + [500 \cdot 10^{-6} (\text{моль } \text{NO}_3^- \cdot \text{л}^{-1}) \times 3,6 \cdot 10^{16} (\text{л} \cdot \text{год}^{-1}) \times 0,1] = \\ & = 2,45 \cdot 10^{12} \text{ моль } \text{NO}_3^- \cdot \text{год}^{-1}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Время, необходимое для удвоения запасов океанических нитратов, допуская, что их удаление полностью отсутствует (следовательно, минимальная оценка), тогда равно:

$$\frac{41 \cdot 10^{15} \text{ моль } \text{NO}_3^-}{2,45 \cdot 10^{12} \text{ моль } \text{NO}_3^- \cdot \text{год}^{-1}} = 16700 \text{ лет.} \quad (4.17)$$

Таким образом, даже сильные нарушения «пресноводного» притока NO_3^- в океаны не могут быстро изменить концентрацию морской воды вследствие того, что океан является огромным резервуаром этого элемента. Отметим, однако, что в небольших морях, например Балтийском, ситуация может быть сильно отличной (вставка 4.9).

ВСТАВКА 4.9. Влияние человека на региональные моря: Балтика

Балтийское море (рис. 1) — это большое региональное море, получающее дренажные воды с большей части северной и центральной Европы. Гидрография Балтики сложна и состоит из ряда глубоких бассейнов, разделенных неглубокими порогами. В результате воды в глубоких бассейнах могут быть изолированы друг от друга и от атмосферы в масштабе нескольких лет.

Существуют данные, собранные в течение продолжительного времени (около 100 лет), о концентрациях растворенного фосфора (P) и кислорода (O) в водах Балтики. Эти данные «неспокойны» из-за сложного водного обмена и глубинного перемешивания, однако из рис. 1 ясно видно, что концентрации растворенного фосфора увеличились за последние 30 лет. Увеличение концентрации питательного вещества «снабдило топливом» первичную продуктивность и привело к возрастанию потока органического вещества в глубинные воды. Измерения концентрации растворенного кислорода в глубинных водах Балтики показывают постоянное снижение в течение последних 100 лет (см. рис. 1), что согласуется с возрастанием скоростей потребления кислорода в результате увеличившегося привноса органического вещества и в целом служит ясным примером эвтрификации.

ВСТАВКА 4.9. (Продолжение)

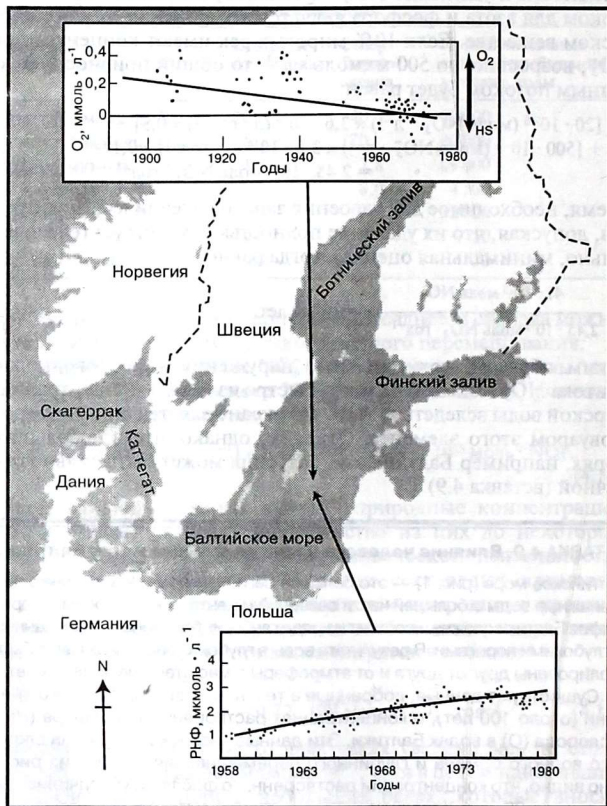


Рис. 1. Концентрации кислорода и фосфора в Балтийском море. Жирная линия — линия регрессии, тонкая линия — концентрации O_2 . Перепечатано из *Marine Pollution Bulletin*, 12, Fonselius, S., Oxygen and hydrogen sulphide conditions in the Baltic Sea, 187–194 and Nehring, D., Phosphorus in the Baltic Sea, 194–198, Copyright 1981, при любезном разрешении от Elsevier Science Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, OX5 1GB, UK.

Изолированные глубинные воды Балтики, по-видимому, всегда имели низкие концентрации кислорода. Однако тенденция к уменьшению в последние годы означает, что в некоторых областях концентрация кислорода упала до нуля (бескислородные области). В бескислородных условиях в результате разложения органического материала путем микробного восстановления сульфатов (SO_4^{2-}) образовались сульфиды водорода (HS^-) (они нанесены как отрицательный кислород на рис. 1).

Балтика отличается от близлежащего Северного моря, где уровень кислорода редко падает, несмотря на большой привнос питательных веществ. Это происходит потому, что Северное море мелководное и его воды свободно обмениваются с водами Северной Атлантики.

Кроме элементов, являющихся действительно питательными, многие другие элементы в океанах ведут себя по типу питательных веществ, т. е. имеют низкие концентрации в поверхностных водах и высокие — на глубине (рис. 4.15). При таком распределении предполагается, что скорости биологического выноса из поверхностных вод высоки, хотя и не обязательно, что эти элементы являются лимитирующими или даже необходимыми для биологических процессов. Для некоторых металлов [например, цинка (Zn)] было ясно установлено их биологическое значение. Для других металлов [например, кадмия (Cd)], напротив, существует мало свидетельств их биологической роли; кадмий обычно считается ядом, хотя и не при предельно

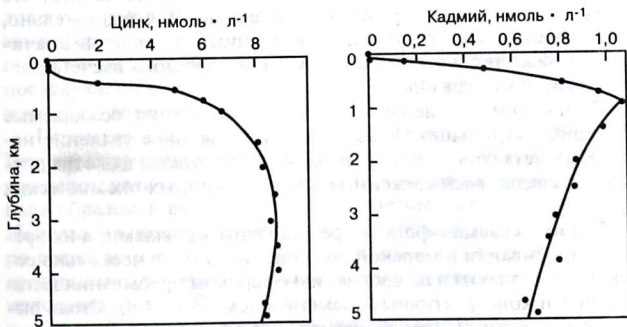


Рис. 4.15. Вертикальное распределение растворенного цинка и кадмия на севере Тихого океана. По Bruland (1980).

низких концентрациях ($< 0,1$ нмоль \cdot л $^{-1}$), найденных для морской воды. Элементы типа кадмия ведут себя аналогично питательным веществам (см. рис. 4.15), по-видимому, потому, что они случайно захватываются в ходе биологических процессов. Ион Cd^{2+} имеет химическое сходство с Zn^{2+} , поэтому круговорот кадмия по типу питательного вещества может привести к его случайному биологическому захвату совместно с цинком.

Наконец, следует осознавать, что даже металлы с ясной биологической ролью (например, цинк) могут быть токсичными при достаточно высоких концентрациях. Это служит напоминанием того, что все элементы потенциально токсичны, что делает невозможным применение таких терминов, как питательное вещество, в точном смысле слова.

4.5.3. Извлечение элементов

Элементы, частицы которых высоко реакционноспособны и характеризуются большими отношениями z/r (см. п. 3.7.1), обычно имеют вертикальные профили распределения с поверхностным максимумом и уменьшением концентраций с глубиной (рис. 4.16). Такие профили обусловлены тем, что привнос этих элементов приходится полностью на поверхностные воды, что приводит здесь к концентрационному максимуму. Плохо изученные процессы снижают эти концентрации путем удаления элементов в фазы твердого вещества. Процессы удаления, по-видимому, включают адсорбцию на поверхностях частиц, что известно под общим термином «извлечение»¹⁾. Следовательно, океанические концентрации извлеченных элементов значительно ниже тех, которые ожидаются из простого расчета растворимости минералов.

Обогащенные железом и марганцем выпадения, осаждаемые из черных курильщиков, вызывают интенсивное удаление некоторых металлов из морской воды, делая стоком для этих элементов среды, расположенные вдоль срединных океанических хребтов.

Все извлекаемые формы представлены металлами, а их времена пребывания в морской воде оцениваются в несколько сотен лет, т. е. коротки по сравнению со сроком пребывания питательных и консервативных элементов (см. табл. 4.6). Столь высокие скорости выноса означают, что материал, приносимый

¹⁾ От англ. scavenging — уборка мусора, очистка, удаление. — *Прим. ред.*

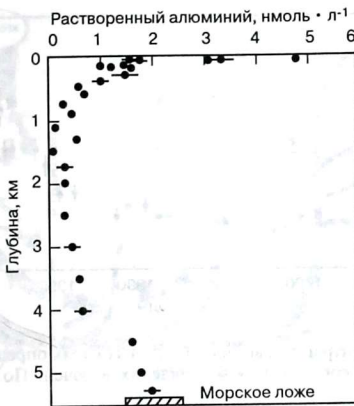


Рис. 4.16. Вертикальное распределение алюминия в северной части Тихого океана. Причиной увеличения концентрации алюминия в глубинных водах является привнос алюминия из отложений морского ложа. По Orians & Bruland (1986).

реками, удаляется в основном в ходе процессов в дельтах, где концентрации твердой взвеси высоки (см. п. 4.2.1). Следовательно, основной привнос реакционноспособных частиц металлов в поверхностные воды центрального океана обеспечивается атмосферой. Этот атмосферный поток имеет природный компонент — выпадение переносимых ветром пылинок, которые в последующем в небольшой степени (обычно 5%) растворяются в морской воде.

Примерами являются алюминий (Al) и железо (см. рис. 4.16). Вторым источником частиц служит человеческая деятельность: примером является свинец (Pb), попадающий в атмосферу главным образом в результате эмиссии автомобильных выхлопов. Использование свинца, особенно как добавки к бензину, быстро возросло в течение 1950-х годов, пока забота о возможном влиянии на здоровье не привела к существенному падению его использования с 1970-х годов и далее.

Прямой истории концентраций растворенного в морской воде свинца не существует, однако имеются косвенные данные по кораллам. Скелеты кораллов построены из годовых слоев

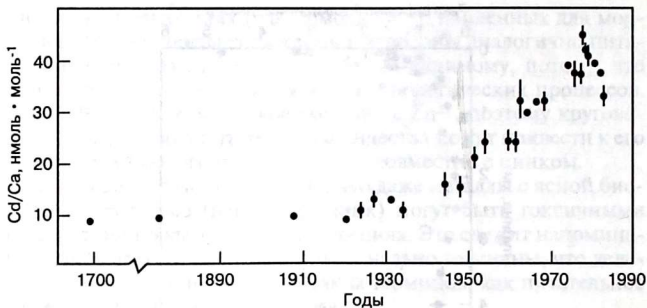


Рис. 4.17. Концентрации свинца в годичных слоях определенного возраста в кораллах, собранных у Флоридских Ключей. По Shen & Boyle (1987).

CaCO_3 , которые образуют кольца роста, подобные кольцам у деревьев. Эти кольца можно посчитать и отобрать для анализа на свинец. Ион свинца Pb^{2+} имеет практически такой же размер и заряд, как Ca^{2+} , и замещает его в сложенном из CaCO_3 скелете кораллов, объективно документируя историю концентраций свинца в поверхностных морских водах (рис. 4.17).

4.5.4. Океаническая циркуляция и ее влияние на распределение микроэлементов

Преыдущее обсуждение поведения микроэлементов в морской воде было основано на допущении, что океаны имеют единый теплый, обедненный питательными веществами верхний смешанный слой и статическую глубоководную зону. На самом деле, в высоких широтах поверхностные океанические воды достаточно холодны и могут нарушить стратификацию по плотности и перемешать воду в океанах на глубину до 1000 м. Плотная поверхностная вода опускается и медленно перетекает в центральную часть океана в виде холодного обогащенного кислородом слоя, который замещает нижележащую воду. Замещенная вода принуждена медленно двигаться вверх, что создает океаническую циркуляцию (рис. 4.18 и 4.19).

Глубинное перемешивание на высоких широтах происходит только в двух местах: в Северной Атлантике и вокруг Антаркти-

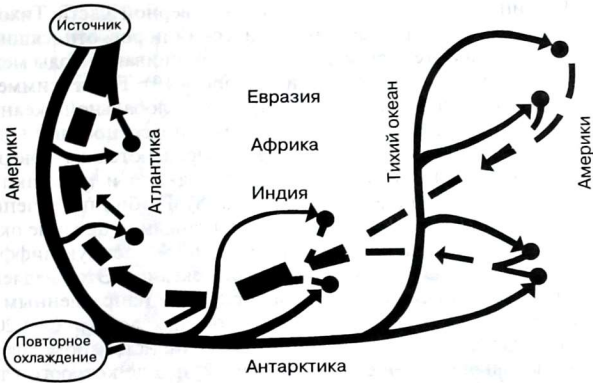


Рис. 4.18. Идеализированная карта глубинных океанических течений (жирные линии) и поверхностных течений (штриховые линии). По Broecker & Peng (1982).

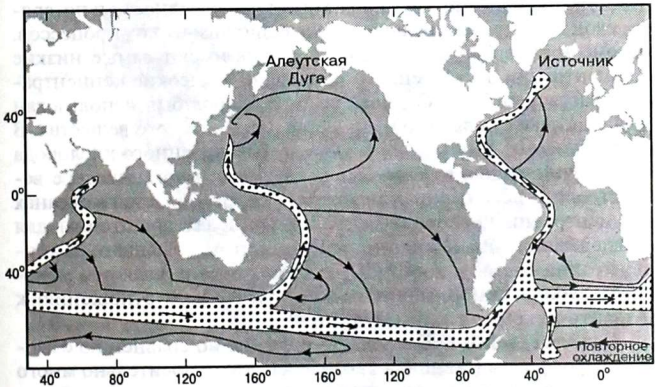


Рис. 4.19. Глобальный круговорот глубинных океанических вод. Основные маршруты течений отмечены точечным орнаментом. Глубинному перемешиванию в северной части Тихого океана препятствует топография морского ложа вокруг Алеутской Дуги. Перепечатано из Stommel, H. (1995) *Deep Sea Research*, 5, 80–82, Pergamon, Oxford.

ки. Глубинного перемешивания нет в северной части Тихого океана в основном потому, что физический порог, относящийся к Алеутской Дуге, предотвращает перемешивание воды между Ледовитым и Тихим океанами (см. рис. 4.19). Такая асимметрия глубинного перемешивания управляет глобальной океанической циркуляцией, в процессе которой поверхностные воды опускаются в Северной Атлантике, возвращаются на поверхность в Антарктике и затем вновь опускаются и попадают в Тихий и Индийский океаны (см. рис. 4.18). Глубинные течения имеют тенденцию сосредоточиваться на западной окраине океанических бассейнов, но делают возможной медленную диффузию воды и в пределах внутренней части океанов. Этот медленный глубоководный поток скомпенсирован направленным к полюсам обратным потоком поверхностных вод (рис. 4.20). «Парцелле»¹⁾ морской воды требуются сотни лет, чтобы завершить глобальное путешествие по океану, в ходе которого глубинные воды непрерывно приобретают продукты распада органического вещества, опускающегося из поверхностных морских вод. Водам северной части Тихого океана требуется больше времени для приобретения таких продуктов распада, поскольку они наиболее «старые» с точки зрения времени, прошедшего с тех пор, как они в последний раз были на поверхности и потеряли свои питательные вещества в ходе биологических процессов. Кроме того, воды севера Тихого океана имеют самые низкие концентрации растворенного кислорода и высокие концентрации растворенного CO_2 , поскольку кислород был использован для окисления большего количества органического вещества. В целом поступающего в морскую воду растворенного кислорода достаточно, чтобы окислить погружающееся органическое вещество, и за исключением некоторых редких областей в океанах концентрации кислорода в глубинных водах достаточны для поддержания жизни животных. Результатом повышенной концентрации растворенного CO_2 в Тихом океане является меньшая глубина компенсации кальцита (ГКК) по отношению к Атлантическому океану (см. п. 4.4.4).

Более медленная регенерация кремния по сравнению с азотом и фосфором (см. п. 4.5.2) означает, что относительно много кремния регенерируется в глубинных водах, приводя к более крутым градиентам внутриокеанических концентраций (см. табл. 4.6, рис. 4.14). Подобно этому другие элементы, ведущие

¹⁾ От фр. *parcelle* — часть, порция. — *Прим. ред.*

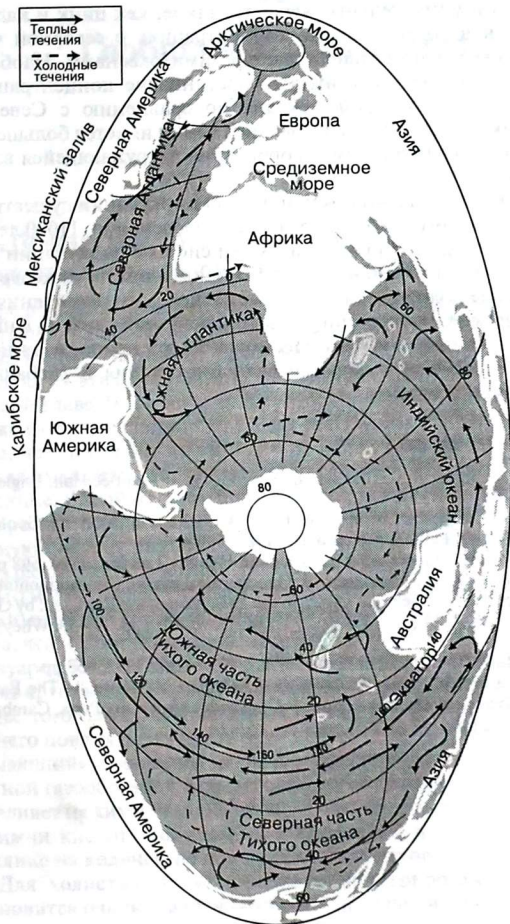


Рис. 4.20. Поверхностные океанические течения Земли, вид из Антарктики. По Spilhaus (1942).

себя по типу питательных веществ, такие, как цинк и кадмий, находятся в более высоких концентрациях в северной части Тихого океана по сравнению с другими океанами. Наоборот, извлекаемые элементы имеют более низкие концентрации в глубинных водах Тихого океана по сравнению с Северной Атлантикой, поскольку в их распоряжении имеется больше времени для удаления путем адсорбции на погружающейся взвеси (см. табл. 4.6).

Система глобальной океанической циркуляции существовала, по-видимому, с конца последнего оледенения, 11000 лет назад. Считается, что до этого времени система циркуляции была отличной из-за изменений в гляциальном климатическом режиме и объеме полярных льдов. Остается неясным, изменения ли в океанической циркуляции вызвали изменения климата в настоящее время, или наоборот. Несмотря на эту неопределенность, точно известно, что океаническая циркуляция и глобальный климат тесно связаны.

4.6. Литература

- Berner K. B., Berner R. A.* The Global Water Cycle. — Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1987, 397 pp.
- Broecker W., Peng T.-H.* Tracers in the Sea. — Lamont Doherty Geological Observatory, Palisades, New York, 1982, 690 pp.
- Chester R.* Marine Geochemistry. — Unwin Hyman, London, 1990, 698 pp.
- Drever J. I., Li Y.-H., Maynard J. B.* Geochemical cycles: the continental crust and oceans. In: Chemical Cycles in the Evolution of the Earth, ed. by Gregor C., Garrels R. M., Mackenzie F. T., Maynard J. B., pp. 17–53. Wiley, New York, 1988.
- Libes S.* Marine Biogeochemistry. — Wiley, New York, 1992, 753 pp.
- Turner B., Clark W., Kates R., Richards J., Mathews J., Meyer W.* The Earth as Transformed by Human Action. — Cambridge University Press, Cambridge, 1990, 713 pp.

5

Глобальные изменения

5.1. Почему химию окружающей среды следует изучать в глобальном масштабе?

В предыдущих главах этой книги были последовательно рассмотрены химические процессы в атмосфере, океанах и на суше. Используя модель устойчивого состояния (см. разд. 2.3), каждую из этих сред можно представить в виде резервуара. В каждой главе был обсужден круговорот химических веществ, а также их превращения в пределах резервуара; где это было уместно, некоторое внимание было уделено поступлению материала в данный резервуар из соседних и выносу материала из него в соседние. В этой же главе внимание сосредоточено не на отдельных резервуарах, а на их совокупности, образующей интегрированную систему воздуха, воды и твердых веществ, составляющую околоповерхностные среды нашей планеты.

По мере того как ученые узнавали больше о том, как действуют химические составляющие поверхности Земли, становилось ясно, что недостаточно рассмотрения отдельных природных резервуаров. Они не существуют в изоляции — между ними происходят крупные и продолжительные потоки химических веществ. Более того, вынос материала из одного резервуара может мало на него повлиять, но иметь очень сильное воздействие на «принимающий» резервуар. Например, природный поток восстановленной газообразной серы из океанов в атмосферу практически не влияет на химизм морской воды, но уже играет ведущую роль в химии кислот и оснований в атмосфере, а также оказывает влияние на количество образующихся облаков.

Для холистического понимания интегрированных систем становится очень важным изучение глобальной природной системы, а также ее природных и вызванных человеком изменений. По определению, такие исследования широкомасштабны и в целом превышают средства большинства стран, не говоря уже об отдельных специалистах. Поэтому в последнее десятилетие

было создано несколько крупных международных программ, из которых наиболее близкой к химии окружающей среды является Международная геосферно-биосферная программа (International Geosphere — Biosphere Programm, IGBP). В ее цели входит:

описать и понять взаимодействующие физические, химические и биологические процессы, которые управляют всей системой Земли — той уникальной средой, которую она предоставляет для жизни, а также описать и понять изменения, которые происходят в этой системе, и характер влияния на них человеческой деятельности.

Эта крупная программа исследований касается не только понимания того, как в настоящее время действуют системы Земли, но в нее также входит предсказание того, как эти системы могут измениться в будущем в результате человеческой деятельности или воздействия других факторов.

5.2. Какие вещества включены в круговорот?

При обсуждении химических аспектов глобальных изменений важно различать типы воздействия на системы Земли. Можно выделить две главные категории:

1. Изменения в природных круговоротах в результате добавления или удаления присутствующих в них химических веществ из-за обычных циклических и/или вызванных человеком воздействий.
2. Поступление в окружающую среду необычных 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 табл. 5.1 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, представленный в табл. 5.1, никоим образом не полный. Было подсчитано, что химической промышленностью синтезировано несколько миллионов различных химикатов (в основном органических), которых никогда раньше не было на Земле. Несмотря на то, что только небольшая часть этих химикатов производится в коммерческих масштабах, по оценкам, приблизительно треть общей продукции попадает в окружающую среду.

Влияние этих экзотических 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

Таблица 5.1. Примеры веществ, попавших в окружающую среду исключительно в результате человеческой деятельности

Название	Формула	Применение	Воздействие на окружающую среду
ДДТ(2,2-ди(р-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан)		Пестицид	Неселективный яд, концентрируется в пищевой цепи
ПХД (полихлорированные дифенилы)	 (x — возможные позиции хлора)	Диэлектрики в трансформаторах; гидравлические жидкости и многие другие применения	Устойчивы к разложению
ТБО (трибутилированное олово)	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_3\text{Sn}$	Компонент в корабельных красках для предотвращения поселения организмов на корпусе корабля	Подавляет половое воспроизведение моллюсков
ХФУ (хлорфторуглеводороды)	например, F-11, CCl_3F	Распыляемые аэрозоли, пенообразователи	Разрушение озона стратосферы

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 (см. разд. 5.5).

Возвращаясь к первой категории химических изменений, отметим, что они касаются природных или вызванных человеком изменений в существующих круговоротах. Такой тип изменений можно проиллюстрировать на примере углерода (С) 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. Также очевидно, что изменения в циклах углерода и серы могут 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.

В этой главе изучаются глобальные циклы углерода, серы и ХФУ на или вблизи поверхности Земли. Они были выбраны в качестве примеров потому, что являются химическими веществами, широко распространенными в атмосфере, и потенциально могут воздействовать на крупные регионы, если не на всю планету (см. разд. 2.3).

5.3. Цикл углерода

Самым важным компонентом природного цикла углерода является газообразный диоксид углерода (CO_2), поэтому практически весь данный раздел будет посвящен этому соединению и продуктам его реакций.

5.3.1. Летопись атмосферы

Лучше всего начать наши исследования с атмосферы, поскольку запись наблюдений здесь наиболее полная, а исторические из-

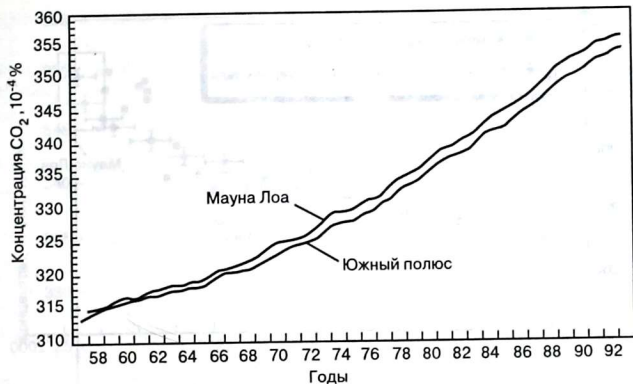


Рис. 5.1. Тренды концентраций CO₂ в северном и южном полушариях, показывающие изменение градиента. По IPCC (1995).

менения хорошо документированы. На рис. 5.1 показаны среднегодовые значения концентрации CO₂ в атмосфере, измеренные в Мауна Лоа (Гавайи) и на Южном полюсе. Из графика видно, что концентрация атмосферного CO₂ отчетливо возрастала со временем и что это всемирное явление. Скорость прироста несколько изменяется от года к году, составляя от 1 до $2 \cdot 10^{-4}$ %, или около 0,5% в год.

Данные на рис. 5.1 покрывают период 1958–92 гг., в течение которого использовались надежные аналитические методы. Для того чтобы продлить запись дальше в прошлое, надо привлечь данные измерений, полученные с помощью более грубых (по современным стандартам) методов во второй половине прошлого столетия и в первой половине этого. Такие более ранние данные показаны на рис. 5.2 вместе с лучшими недавними оценками из Мауна Лоа. Более надежным способом продления записи назад, в прошлое, считается выделение и анализ пузырьков воздуха, заключенных в кернах льда, собранного на полярных ледяных шапках. В основе этого метода лежит то, что захваченные пузырьки воздуха отражают состав атмосферного воздуха на момент образования льда. Датируя различные слои кернов, из которых были выделены пузырьки воздуха,

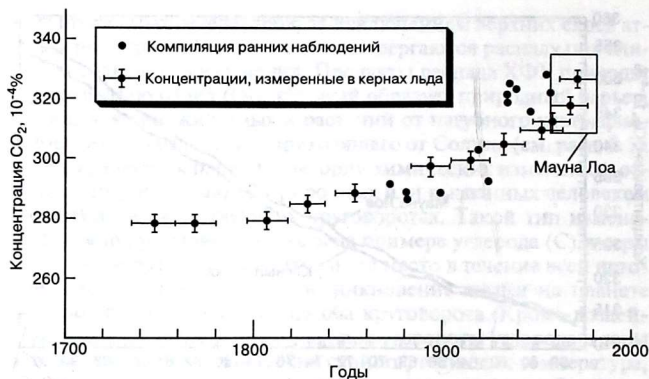


Рис. 5.2. Измерения содержания CO₂ в воздухе атмосферы и кернов льда. По Crane & Liss (1985).

можно установить прошлое состава атмосферы. Результаты полученных этим методом измерений на ледниковой шапке в западной Антарктике также показаны на рис. 5.2. В середине восемнадцатого столетия, до того как произошла основная индустриализация (и сельскохозяйственное развитие), атмосфера содержала, по-видимому, около $280 \cdot 10^{-4}\%$ CO₂. За последующие 250 лет и частично с начала 1850 г. концентрация CO₂ возросла примерно экспоненциально вследствие сжигания ископаемого топлива человеком и вовлечения земель в сельскохозяйственное использование. В настоящее время (1995 г.) уровень концентрации близок к $360 \cdot 10^{-4}\%$, что отражает превышение почти на 30 % над преиндустриальной концентрацией.

Детальные исследования данных по Мауна Лоа, где измерения проводятся ежемесячно (рис. 5.3), дают кривую сильных и систематических сезонных изменений концентрации. Подобные сезонные изменения были обнаружены и в других местах, хотя амплитуда колебаний меняется с широтой и между полушариями. Эти сезонные изменения будут обсуждаться далее в связи с биологическим круговоротом CO₂ (п. 5.3.2).

На рис. 5.3 показаны также результаты расчетов, по которым концентрация атмосферного CO₂ с 1958 г. предсказана на основе допущения, что весь CO₂, производимый с этого времени в

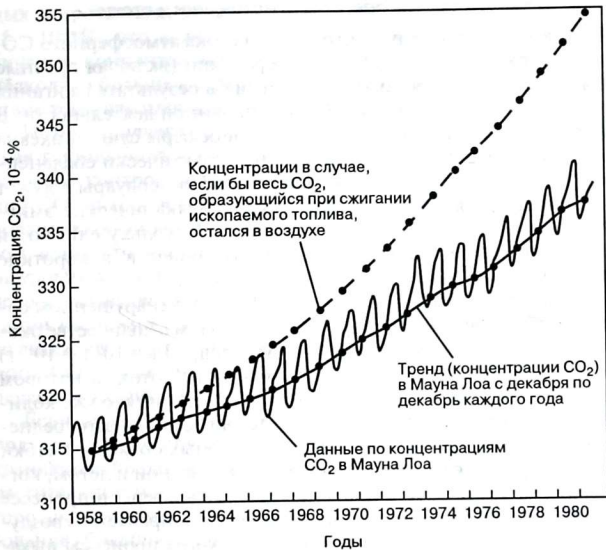


Рис. 5.3. Данные по концентрациям атмосферного CO₂ в Мауна Лоа и ожидаемые концентрации в случае, если бы весь CO₂, образующийся при сжигании ископаемого топлива, остался в воздухе. По Crane & Liss (1985).

результате сжигания ископаемого топлива, остался в атмосфере. Очевидно, что в атмосфере наблюдается только около половины привнесенного в результате сжигания ископаемого топлива CO₂ — это означает, что оставшаяся часть должна была быть абсорбирована в другом резервуаре. Это упрощенный вывод, поскольку здесь предполагается, что остальные резервуары не изменялись в размерах и что между ними и атмосферой не было обмена в течение обсуждаемого периода. Несмотря на эти упрощения, приведенный расчет побуждает нас исследовать другие резервуары и, таким образом, подчеркивает важность рассмотрения системы как единого целого, а не как не связанных между собой природных составляющих.

5.3.2. Природные и антропогенные источники и стоки

Существует три основных источника и стока атмосферного CO_2 в приповерхностных средах: биосфера суши (включая пресные воды), океаны и антропогенная эмиссия в результате сжигания ископаемого топлива и другой промышленной деятельности. В ненарушенном состоянии резервуары биосферы суши и океана обмениваются CO_2 с атмосферой путем практически сбалансированного двустороннего переноса. Эти резервуары служат также стоками для антропогенного CO_2 . Вулканические эмиссии (см. п. 2.4.1) здесь не учитываются, поскольку считаются несущественными в количественном отношении в короткие временные масштабы.

Биосфера суши. По оценкам, суша Земли в ненарушенном состоянии обменивается с атмосферой углеродом в количестве около 60 ГтС (гигатонны рассчитаны на углерод; 1 Гт = 10^9 т = 10^{15} г) в год. Это сбалансированный двусторонний поток, в котором каждый год 60 ГтС переносится с суши в воздух и такое же количество поступает в обратном направлении. Однако это среднегодовая величина, — в умеренных и полярных областях потоки не одинаковы по сезонам. В таких областях весной и летом, когда растения активно поглощают CO_2 из атмосферы в процессе фотосинтеза (см. п. 3.7.4), суммарный поток направлен из воздуха на землю. Наоборот, осенью и зимой, когда процессы дыхания и разложения растений доминируют над фотосинтезом (см. п. 3.4.2), суммарный поток направлен в воздух. Усреднив за весь годовой цикл, получим, что суммарного потока нет ни в одном направлении. В тропиках, где сезонность в биологических процессах выражена слабее, потоки вверх и вниз приблизительно сбалансированы в течение года. Однако следует отметить, что в тропиках, как и на высоких широтах, потоки имеют значительную пространственную изменчивость (пятнистость).

Сезонная асимметричность потоков CO_2 вверх и вниз в средних и высоких широтах дает объяснение сезонному циклу атмосферного CO_2 , показанному на рис. 5.3. Уменьшающиеся значения, найденные для весны и лета, являются результатом суммарного усвоения CO_2 из воздуха растениями в процессе фотосинтеза, а возрастающая часть относится к суммарному высвобождению CO_2 в течение оставшейся части года, когда преобладают дыхание и разложение. Амплитуда такого сезонного рисунка изменяется с широтой, будучи наименьшей на полюсах и экваторе вследствие пониженной биологической активности и сезонных изменений соответственно. В средних и субполяр-

ных широтах амплитуда (от пика до пика) составляет около $15 \cdot 10^{-4}\%$, что значительно больше, чем среднегодовое увеличение концентрации ($1-2 \cdot 10^{-4}\%$). Амплитуда колебаний несколько больше в северном, чем в южном полушарии, вследствие того, что площадь суши в первом больше, чем во втором.

Из предыдущего обсуждения следует, что тогда как человеческая деятельность по сжиганию ископаемого топлива является главным контролирующим фактором возрастания концентрации CO_2 от года к году, наблюдаемый сезонный рисунок обуславливается биологически вызванным обменом. Таким образом, ясно, что земная биота может оказывать сильное влияние на уровни атмосферного CO_2 . Здесь возникает вопрос, может ли человеческая деятельность как путем изменений в землепользовании (например, расчисткой девственных лесов), так и через возникающее в результате повышения концентрации атмосферного CO_2 усиление фотосинтеза привести к значительному переносу углерода в — или из атмосферы.

Если обратиться в первую очередь к изменениям в землепользовании, то становится ясно, что когда области, ранее сохранявшие большие количества углерода, фиксированного в растительном материале — например, леса — переделывают под городское, промышленное или сельскохозяйственное использование, большое количество фиксированного углерода достаточно быстро высвобождается в атмосферу в виде CO_2 . Это происходит, если лес расчищают или частично сжигают, но также и за счет бактериального разложения мертвого растительного опада, включая почвенную подстилку. Ни один из видов нового использования земли не сохраняет углерод так эффективно, как первоначальный лес. Даже обрабатываемые земли, которые могут показаться хорошим резервуаром для углерода, содержат примерно в 20 раз меньше фиксированного углерода на гектар, чем обычный зрелый лес.

Поскольку человечество уже в течение многих сотен лет превращает девственный лес и другие области с пышной растительностью в обедненные углеродом ландшафты, считается, что этот процесс является существенным источником CO_2 в атмосферу как в прошлом, так и в настоящее время. Однако определить размер этого источника сложно. Было сделано несколько попыток оценить, как изменялась его величина за последнее столетие (период наиболее быстрых изменений в землепользовании, когда-либо происходивших в мире). Результаты этих исследований, опубликованные в 1983, 1990 и 1993 гг., собраны на

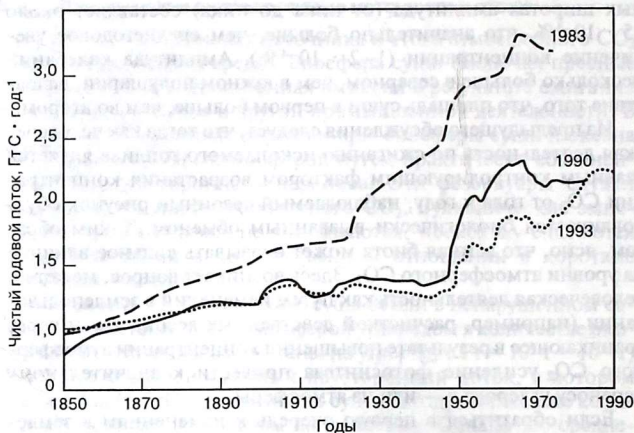


Рис. 5.4. Оценки потоков CO_2 в атмосферу при изменениях в землепользовании, сделанные в 1983, 1990 и 1993 гг. По Houghton (1995).

рис. 5.4. Они сильно различаются между собой, и, по-видимому, наиболее ранняя попытка переоценивает размер источника по сравнению с более недавними исследованиями. Лучшая оценка величины потока в 1990-х составляет $1,7 \text{ ГтС} \cdot \text{год}^{-1}$ с ошибкой в $\pm 1 \text{ ГтС} \cdot \text{год}^{-1}$, а средняя величина за период 1980–89 гг. равна $1,1 \pm 1,1 \text{ ГтС} \cdot \text{год}^{-1}$. Следует отметить, что это оценки суммарного потока, т. е. валового количества CO_2 , попадающего в атмосферу в результате расчистки, минус валовое количество CO_2 , фиксированное вновь выросшими растениями и заново посаженными лесами.

Необходимо также знать, могут ли концентрации атмосферного CO_2 , увеличившиеся в результате сжигания ископаемого топлива и расчистки земель (показанные на рис. 5.1–5.3), привести к усиленному росту растений. Конечно, культуры, растущие в парниках в режиме повышенной концентрации CO_2 , дают лучшие урожаи. Однако экстраполяция таких наблюдений на природные среды вызывает сомнения. Хотя CO_2 необходим для процесса фотосинтеза, в большинстве полевых ситуаций он вряд ли служит лимитирующим фактором для роста растений, поскольку доступность воды и таких питательных веществ, как

азот (N) и фосфор (P), гораздо более жизненно необходима. Было бы неправильным отбрасывать возможное влияние концентрации CO_2 на рост растений, поскольку возможны случаи, когда повышенные уровни CO_2 , наблюдаемые в настоящее время и даже более высокие в будущем, могут быть достаточными, чтобы обеспечить усиленный рост. Одно из предположений состоит в том, что повышение концентрации CO_2 ведет к более эффективному использованию воды растениями, которые могут потом расти в областях, прежде слишком засушливых для них.

Области с повышенной концентрацией CO_2 , влияющие на рост растений, активно изучаются в настоящее время. Размах исследований колеблется от использования растений, произрастающих в горшках в контролируемых (тепличных) средах, через мелкомасштабные, частично полевые исследования до крупномасштабных полевых испытаний, проводимых как часть проекта Глобальные изменения и экосистемы суши в рамках программы IGBP. В таких крупномасштабных экспериментах большие области (500 м^2) полевых культур подвергаются повышенным концентрациям CO_2 и/или изменениям других составляющих, важных для роста, и контролируется отклик за короткие и длинные периоды времени, которые могут составлять до нескольких сезонных циклов (рис. 5.5). Результаты таких исследований по ОССВ («обогащение свободным CO_2 из воздуха») представляют сейчас значительный интерес, поскольку в отличие от более мелкомасштабных и ограниченных попыток они

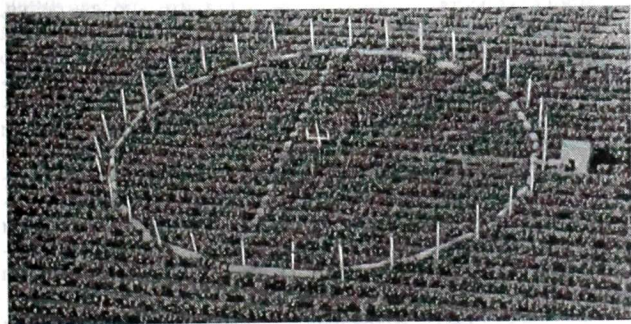


Рис. 5.5. Эксперимент по обогащению свободным CO_2 из воздуха (ОССВ). Фотография любезно предоставлена Дж. Хендри.

позволяют изучать влияние изменений в концентрации CO_2 и других составляющих настолько близко к реальным условиям природной среды, насколько это возможно. На время написания книги (1995 г.) стали доступными первые результаты таких исследований, на основе которых предполагается, что удвоение концентрации атмосферного CO_2 может привести к 10–20%-ному увеличению урожая таких культур, как пшеница, и к 40%-ному увеличению для хлопка.

Океаны. Как и биосфера суши, океаны также каждый год обмениваются большими количествами CO_2 с атмосферой. В незагрязненной среде потоки воздух-море и море-воздух в целом сбалансированы, и в обоих направлениях каждый год перемещается около 90 ГтС. Такие потоки вверх и вниз управляются изменениями в температуре поверхностного слоя воды в океанах, которая влияет на способность воды растворять CO_2 , а также потреблением и продукцией газа в процессах фотосинтеза и дыхания/разложения в околоповерхностных водах. Все эти процессы могут в значительной степени варьировать как по сезонам, так и в пространстве. В целом тропические океаны являются суммарными источниками CO_2 в атмосферу, тогда как в более высоких и особенно полярных широтах океаны являются суммарным стоком.

В среднем как глобально, так и в течение годового цикла незагрязненные океаны находятся в близком к устойчивому состоянию относительно захвата/высвобождения CO_2 . Это не означает, что за большие периоды времени не происходит изменений в скоростях этих процессов. Действительно, считается, что намного более низкий уровень атмосферного CO_2 , который согласно данным по кернам льда существовал в прошлом (до $200 \cdot 10^{-4}\%$ в период последнего оледенения), являлся причиной, по крайней мере частично, увеличения захвата CO_2 океанами из-за их более холодных по сравнению с настоящим временем вод.

Предыдущее обсуждение относится к системе океан/атмосфера в ненарушенном состоянии. Однако известно, что сжигание ископаемого топлива и остальные вызванные человеком изменения привели к значительному дополнительному приросту CO_2 в атмосферу. Сколько этого избыточного CO_2 попадает в океаны?

Необходимо учесть несколько факторов. Во-первых, это химизм самой морской воды. По сравнению с дистиллированной водой или даже раствором хлорида натрия (NaCl) с эквивалент-

ной океанам ионной силой (см. вставку 3.12) морская вода имеет значительно большую способность захватывать избыток CO_2 . Это обусловлено присутствующей в морской воде щелочностью (см. вставку 3.13) от карбонатных ионов (CO_3^{2-}), которые могут взаимодействовать с молекулами CO_2 с образованием ионов бикарбоната (HCO_3^-):



В результате этой реакции морская вода в восемь раз более эффективно поглощает CO_2 по сравнению с раствором со сходной ионной силой, но не содержащим CO_3^{2-} .

В предыдущем обсуждении предполагалось, что между морской водой и воздухом достигнуто равновесие в отношении CO_2 . Здесь появляется второй фактор, который необходимо учитывать, поскольку процесс перемешивания воды в океанах медленный, и это означает, что для достижения равновесия по всей глубине требуются сотни, если не тысячи лет. В целом скорость захвата CO_2 ограничивается не переносом через поверхность моря, а перемешиванием поверхностных вод с глубинными (средняя глубина 3,8 км, максимальная глубина 10,9 км). Такое перемешивание сильно затрудняется существованием в большинстве океанов бассейнов с устойчивой двухслойной структурой по плотности в воде. На глубине нескольких сотен метров существует область быстрого падения температуры, основной термоклин. Это приводит к повышенной устойчивости столба воды, что препятствует перемешиванию с выше- и нижележащими слоями. Только в некоторых полярных областях, особенно вокруг Антарктики, а также в Гренландском и Норвежском морях в Северной Атлантике из-за отсутствия термоклина возможно непосредственное, и, следовательно, быстрое перемешивание поверхностных вод с глубинными (см. также п. 4.5.4).

Большой природный двусторонний поток CO_2 через поверхность моря крайне осложняет прямое измерение намного меньшего дополнительного потока (около 2% от валового потока в каждом из направлений), являющегося результатом антропогенного поступления CO_2 в атмосферу. В этих условиях прибегают в основном к методам математического моделирования. Модели могут быть сравнительно сложными — во вставке 5.1 показаны принципы, по которым они работают. Лучшая оценка количества антропогенного CO_2 , захватываемого в настоящее время океанами, полученная с помощью модельных экспериментов, составляет $2,0 \pm 0,8 \text{ ГтС} \cdot \text{год}^{-1}$.

ВСТАВКА 5.1. Простая рамочная модель захвата диоксида углерода океанами

Чтобы рассчитать, какое количество антропогенного диоксида углерода (CO_2) могут поглотить океаны из атмосферы, обычно необходимо построить модель системы. В простейшей из этих моделей океаны разделяют на ряд резервуаров (количество их составляет от единиц до нескольких сотен), между которыми перетекает вода, содержащая растворенный углерод (C). Основные элементы таких моделей показаны на рис. 1.

Для резервуаров, относящихся к сравнительно хорошо перемешанной атмосфере и поверхностным слоям океанов, поток углерода между ними считается пропорциональным содержанию в них углерода.

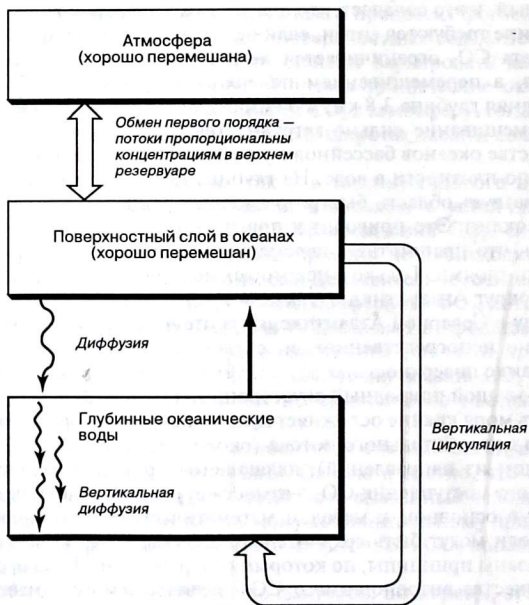


Рис. 1. Основные элементы простой модели поглощения CO_2 океанами.

В глубинных океанических водах, где циркуляция гораздо более медленная, вертикальное перемешивание обычно моделируют в виде процесса диффузии. Кроме того, модель может включать простую циркуляцию с непосредственным привносом из поверхностных вод на дно океана, уравновешенную движением воды вверх через глубинные океанические воды, чтобы отразить процессы конвекции. Пространственное и глубинное распределение радиоактивных веществ, таких, как изотоп ^{14}C (см. вставку 1.1) (поступающих как из космических лучей, так и в результате ядерных взрывов в 1950-х и 1960-х), может быть использовано для оценки скоростей обмена CO_2 между атмосферой и поверхностными слоями океанов, его диффузии в глубинные океанические воды и транспорта в процессе вертикальной циркуляции.

Для хорошо перемешанных резервуаров записывается уравнение сохранения вещества, в котором приход ^{14}C в результате привноса в резервуар (атмосферу или поверхностные слои океана) уравновешивается выносом в другие резервуары плюс радиоактивным распадом (см. вставку 2.6) микроэлемента во время его нахождения в резервуаре. Для глубинных океанических вод сохранение вещества описывается частичным дифференциальным уравнением адвекции-диффузии. Берется тот коэффициент диффузии, который лучше всего соответствует измеренному глубинному распределению ^{14}C в океанах.

Используя эту модель, захват CO_2 ископаемых топлив океанами можно оценить, продлевая вперед во времени предполагаемую доиндустриальную величину устойчивого состояния и в то же время прибавляя к модельной атмосфере ежегодное поступление CO_2 от сжигания ископаемых топлив. На каждой временной ступени рассчитываются потоки углерода между различными резервуарами, и соответственно, изменяются профили содержания и концентраций углерода. С помощью подобных моделей рассчитано, что в настоящее время океанами поглощается около 35% антропогенного CO_2 .

Сжигание ископаемого топлива. Определить количество CO_2 , образующееся в результате сжигания ископаемых топлив и другой промышленной деятельности, например производства цемента (в одной из частей этого процесса карбонат (CaCO_3) нагревается до высокой температуры и разлагается с образованием CO_2), достаточно просто. Этот источник оценить проще, чем обсужденные ранее, потому что здесь не содержится природных компонентов. Все, что требуется — это знание количества топлива различных видов, сжигаемого ежегодно, и количества CO_2 , производимого каждым из них при сжигании. Последний фактор, хотя и хорошо известный, сильно варьирует для разных топлив. Например, на каждую единицу производимой энергии

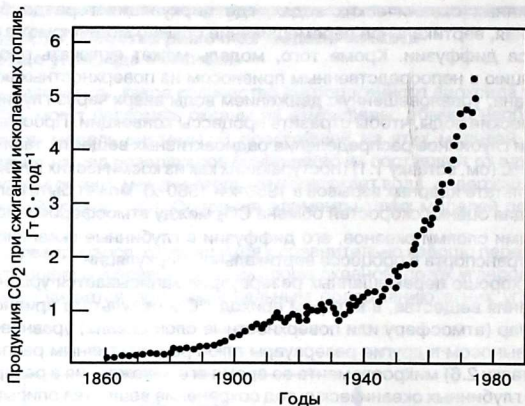


Рис. 5.6. Годовая продукция CO₂, образующегося при сжигании ископаемых топлив и производстве цемента в 1860–1977 гг. По Ротти (1980).

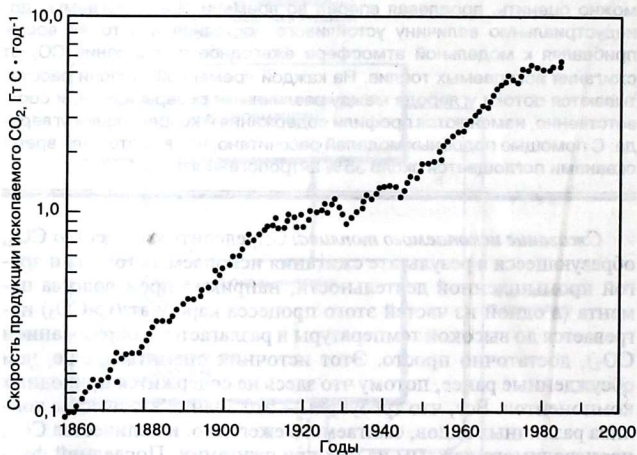


Рис. 5.7. Глобальные годовые эмиссии CO₂ при сжигании ископаемых топлив и производстве цемента. По IPCC (1990).

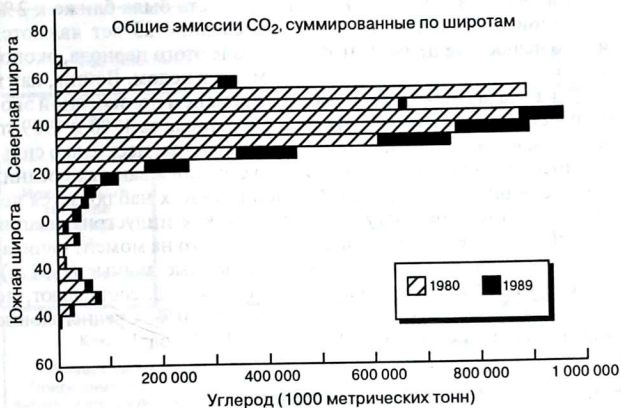


Рис. 5.8. Широтные изменения в эмиссии CO₂ с 1980 по 1989 гг., при широтных полосах в 5°. По Marland & Boder (1989).

из угля образуется на 25 % больше CO₂, чем из нефти, и на 70 % больше, чем из природного газа. Это происходит потому, что при сжигании газа или нефти основное количество энергии появляется от превращения атомов водорода (H) в топливе в воду (около 60 % в случае газа), а не от превращения углерода в CO₂, что составляет 80 % образующейся энергии при сжигании угля.

Последние данные по поступлению CO₂ в атмосферу от ископаемых топлив и из других антропогенных источников были опубликованы Организацией Объединенных Наций в их Статистической Базе Данных по Энергии. Более ранние данные были получены из множества источников, но они более неопределенны, чем величины за последние годы. Результаты представлены тремя разными способами на рис. 5.6–5.8. Из рис. 5.6 видно, что ежегодные поступления, по-видимому, неуклонно возрастают за период с 1860 г. — времени, для которого имеются первые доступные записи. На рис. 5.7 данные по эмиссии CO₂ нанесены в логарифмическом масштабе, и видно, что скорость прироста не всегда была одинаковой. Хотя за периоды 1860–1910 гг. и 1950–1970 гг. скорость прироста была близкой к 4 %, но во время двух мировых войн, в период большого индустриального

спада в 1930-х и с 1970-х скорость прироста была ближе к 2%. Причиной ослабления эмиссии в последние 25 лет являются сильно выросшие цены на нефть в начале этого периода, экономический спад в 1990-х и охранные меры в целом. Войны, как и периоды спада, являются, очевидно, временем пониженной экономической деятельности. На рис. 5.8 данные за 1980 и 1989 гг. нанесены в зависимости от широты, показывая, насколько сильно эмиссии смещены в сторону индустриализованных средних широт северного полушария. В течение 1980-х наблюдается ясный сдвиг эмиссий к югу, по мере того как индустриализация становится более глобальной. Для последнего на момент написания книги года, для которого имеются полные данные (1991 г.), эмиссии от сжигания ископаемых топлив и т. д. составляют, по оценкам, $6,2 \text{ ГтС} \cdot \text{год}^{-1}$ с ошибкой менее 10%. Среднегодовые эмиссии в течение 1980-х были $5,5 \pm 0,5 \text{ ГтС} \cdot \text{год}^{-1}$.

5.3.3. Глобальные запасы природного и антропогенного диоксида углерода

Теперь мы собрали воедино множество знаний по глобальным запасам CO_2 , которые обрисованы в общих чертах в предыдущих разделах. Сначала были рассмотрены относительные размеры природных резервуаров, затем естественные потоки между ними и распределение антропогенного CO_2 между резервуарами. Наконец, будут обсуждены предполагаемые уровни атмосферного CO_2 в будущем с точки зрения возможных сценариев потребления ископаемых топлив.

Размеры резервуаров. Упрощенный вариант цикла углерода приведен на рис. 5.9. Самыми большими резервуарами углерода являются морские отложения и осадочные породы на суше ($20\,000\,000 \text{ ГтС}$), где он находится в основном в виде CaCO_3 . Однако большая часть этого материала не взаимодействует с атмосферой и подвергается круговороту через твердую часть Земли в геологических временных масштабах (см. разд. 3.1). Поэтому он играет лишь второстепенную роль в рассматриваемом здесь кратковременном цикле углерода. Следующим по величине резервуаром является морская вода (около $39\,000 \text{ ГтС}$), где углерод находится в основном в растворенной форме в виде HCO_3^- и HCO_3^{2-} . Однако глубинная часть океанов, где содержится основное количество углерода ($38\,100 \text{ ГтС}$), как обсуждалось в п. 5.3.2, не взаимодействует с атмосферой так быстро. Запасы углерода в ископаемых топливах и сланцах тоже существенны, и



Рис. 5.9. Упрощенный вариант глобального цикла углерода. Цифры в рамках отражают размер резервуара в Гт С. Стрелки представляют потоки, а связанные с ними числа соответствуют размеру потока в Гт · год⁻¹. По IPCC (1994).

считается, что большую часть их можно добыть — таким образом, он доступен для сжигания. Самыми небольшими резервуарами являются биосфера суши (2190 ГтС) и атмосфера (750 ГтС, что эквивалентно концентрации в атмосфере около $356 \cdot 10^{-4} \%$). Именно небольшой размер последнего делает его чувствительным даже к небольшим изменениям процентного содержания углерода в других больших резервуарах, где эти изменения приводят к эмиссиям в атмосферу, как, например, при сжигании ископаемых топлив.

Естественные потоки. Обычно считается, что естественные потоки между главными резервуарами являются сбалансированными и двусторонними, если взять среднее за год и всю поверхность резервуара. Например, обмен биосферы суши и океанов с атмосферой в обоих направлениях составляет примерно 60 и 90 ГтС · год⁻¹ соответственно. Однако эта оценка будет неточной, если взять несколько лет, и определенно неправильной в более долгих временных масштабах. Свидетельства кратковременного дисбаланса можно получить путем тщательного исследования летописи атмосферы. В конце ее (ранние 1990-е) ско-

рость прироста атмосферного CO_2 значительно ниже, чем в предыдущие годы. Объяснением такого снижения скорости вряд ли можно считать изменения антропогенных поступлений в атмосферу, поскольку нет признаков того, что сжигание ископаемых топлив или расчистка земель значительно изменились по сравнению с предыдущими годами. Причиной, по-видимому, могут быть небольшие изменения естественных потоков между поверхностью суши и океанами. Большие двусторонние потоки между этими двумя резервуарами и атмосферой означают, что лишь небольшого дисбаланса между потоками, направленными вверх и вниз, достаточно, чтобы привести к заметным изменениям в концентрации атмосферного CO_2 . Причины такого дисбаланса в настоящее время неизвестны и являются предметом значительных исследовательских усилий.

Очевидно, что во временном масштабе в несколько тысяч лет изменения в резервуарах суши и океанов привели к дисбалансу потоков CO_2 между ними и атмосферой. Лучшим свидетельством этого служат керны льда и летопись состава атмосферы, которую они в себе заключают. На рис. 5.10 показано, как изменились концентрации атмосферного CO_2 и температуры поверхности земли за последние 160 000 лет по данным из керна льда вблизи станции «Восток» в Антарктике. В течение этого периода времени уровни атмосферного CO_2 значительно менялись, и наиболее вероятным объяснением этих сдвигов является то, что они возникли в результате временных дисбалансов между внутривоздушными потоками.

Изучая рис. 5.10, следует отметить, что концентрация атмосферного CO_2 , накопленная за период 160 000 лет (около $110 \cdot 10^{-4}\%$), лишь незначительно больше, чем накопленная в результате человеческой деятельности за последние 200 лет ($80 \cdot 10^{-4}\%$), как показано на рис. 5.2. Далее следует отметить из рис. 5.10 близкую корреляцию между данными по CO_2 и температуре. Это подтверждает определение CO_2 как важного парникового газа (см. п. 5.3.4), поскольку когда концентрации CO_2 низкие, температура тоже низкая (как в периоды оледенений), и наоборот. Более точное исследование детальных данных по кернам льда показывает, что изменение концентрации CO_2 , по-видимому, не является толчком к изменениям температуры, которые, возможно, возникают из-за изменений земной орбиты и/или количества энергии, приходящей от Солнца. Однако орбитальными или инсоляционными изменениями нельзя объяснить величины температурных колебаний, наблюдаемых по кернам льда, поэтому

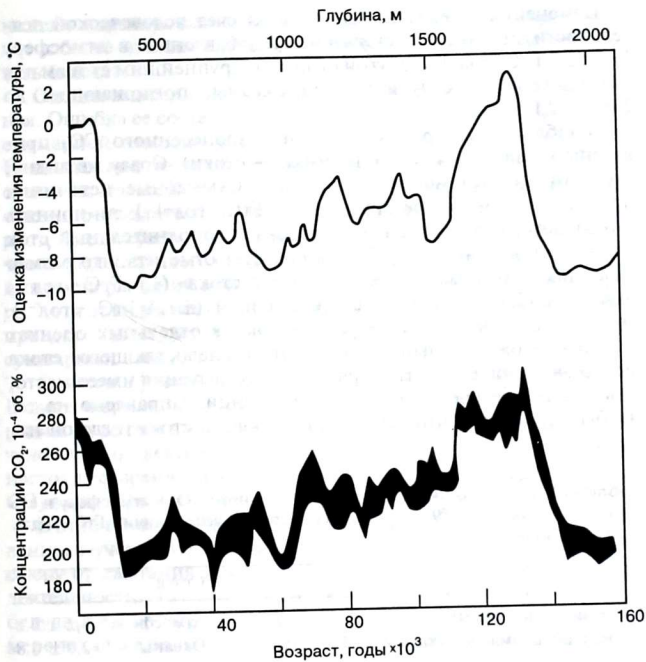


Рис. 5.10. Концентрации CO₂ (внизу) и оценки изменений температуры (вверху) за прошедшие 160000 лет, установленные с помощью ледяных кернов со станции «Восток» из Антарктики. По IPCC (1994).

можно предположить, что концентрации CO₂ колеблются так, что усиливают орбитальные или солнечные пертурбации.

Антропогенные потоки. Первичный антропогенный поток в атмосферу возникает от сжигания ископаемых топлив, производства цемента и т. д., и, как показано на рис. 5.9, в 1980-е годы его среднее значение составляет $5,5 \pm 0,5$ ГтС · год⁻¹. Из этого притока количество, равное $3,2 \pm 0,2$ ГтС · год⁻¹, остается в атмосфере и приводит к наблюдаемому ежегодному увеличению концентраций CO₂, показанному на рис. 5.1–5.3.

Изменения в землепользовании за счет человеческой деятельности приводят к суммарному добавлению в атмосферу $1,1 \pm 1,1$ ГтС · год⁻¹. С другой стороны, крупнейшим стоком для антропогенного CO₂ являются океаны, поглощающие до $2,0 \pm 0,8$ ГтС · год⁻¹.

В табл. 5.2 эти разные потоки антропогенного CO₂ приведены в виде бюджета (источники — стоки). Сразу же видно, что этот бюджет не сбалансирован. Суммарные источники превышают суммарные стоки на $1,4$ ГтС · год⁻¹. Если принять это за истину, то должен существовать дополнительный сток для антропогенного CO₂. Однако следует отметить, что размер этого так называемого «недостающего стока» ($1,4$ ГтС · год⁻¹) равен ошибке, связанной с его оценкой ($\pm 1,4$ ГтС · год⁻¹). Это означает, что если бы все ошибки в отдельных оценках имели «положительный» знак, то этого «недостающего» стока могло бы вообще не быть. Вряд ли такая ситуация имеет место, и в настоящее время много исследований направлено на то, чтобы определить, что такое «недостающий сток» и где он находится.

Таблица 5.2. Источники потока антропогенного CO₂ в атмосферу и его стоки за период 1980–89 гг. Единица измерений всех величин ГтС · год⁻¹. По IPCC (1994).

Источники		Стоки	
Сжигание ископаемых топлив	$5,5 \pm 0,5$	Атмосфера	$3,2 \pm 0,2$
Изменение в землепользовании	$1,1 \pm 1,1$	Океаны	$2,0 \pm 0,8$
Сумма	$6,6 \pm 1,2$	Сумма	$5,2 \pm 0,8$
Суммарные источники — суммарные стоки = $1,4 \pm 1,4$ («недостающий сток»).			

Употребление термина «недостающий сток» неправильно, поскольку единственно возможное место для избытка углерода может быть в одном из существующих резервуаров атмосферы, суши или океана. На самом деле это означает, что один из этих резервуаров должен принимать больше — или отдавать меньше углерода, чем показывают величины в табл. 5.2. Вряд ли величины эмиссии от ископаемых топлив или увеличения (концентрации CO₂) в атмосфере сильно ошибочны; оцененные границы погрешностей этих величин невелики (10 и 6% соответственно). Что касается поглощения океанами, то другие,

нежели моделирование, методы оценки этой величины приводят к более низким значениям, которые не могут сбалансировать бюджет.

Оценка эмиссии биосферой суши, пожалуй, наиболее неточная. Ошибка ее составляет $\pm 100\%$, и в этих границах колебаний суммарной эмиссии с суши может вообще не существовать. Если это так, то необходимость определения «недостающего стока» исчезает. К тому же даже при положительной эмиссии с суши в результате того, что расчистка земель превышает прирост, биота суши все еще может отвечать по крайней мере за часть «недостающего стока». В п. 5.3.2 обсуждалась идея ускорения роста растений при более высоких уровнях CO_2 в атмосфере. Хотя эта идея все еще умозрительна, если будет доказано, что процесс существует, то он будет представлять дополнительный суммарный сток для CO_2 из воздуха.

Эмиссии и уровень диоксида углерода в атмосфере в будущем. В свете «парниковых» свойств CO_2 (п. 5.3.4) и того, что концентрации этого газа в атмосфере существенно возросли в результате человеческой деятельности, значительные усилия направлены в настоящее время на предсказание того, какими будут уровни CO_2 в атмосфере в течение следующего столетия.

В этой главе определены существующие проблемы количественного учета CO_2 , поступающего в настоящее время в атмосферу от сжигания ископаемых топлив и другой человеческой деятельности. Таким образом, каковы бы ни были прогнозы будущих антропогенных эмиссий CO_2 , существует по крайней мере такая же большая неопределенность в том, какая часть его останется в атмосфере, как и для современных эмиссий. По всей вероятности, эта неопределенность даже более велика, поскольку климатические и другие глобальные изменения, вызванные человеком или же природные, способны изменить скорости, с которыми различные природные резервуары захватывают и высвобождают CO_2 .

Определение количества CO_2 , которое в течение следующих 100 лет будет выброшено в атмосферу в результате человеческой деятельности, возможно, менее точно, чем расчет того, как оно распределится между воздухом, океанами и сушей. Хотя можно идентифицировать факторы, обуславливающие количество антропогенных эмиссий, их количественная оценка может быть дана только приблизительно. Очень важным фактором является численность людей. Известно, что она растет и практически точно будет продолжать расти (с неизвестной скоростью). Воз-

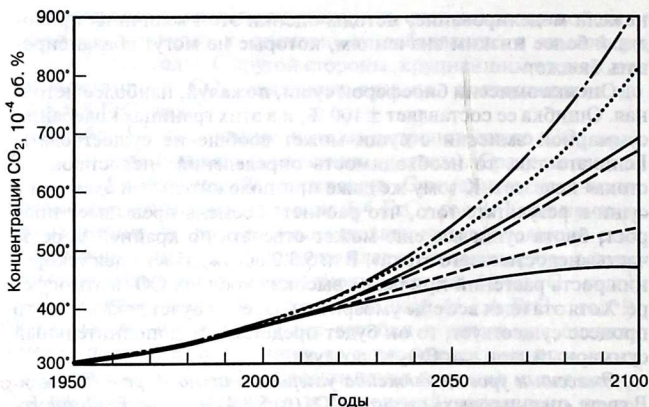


Рис. 5.11. Концентрации атмосферного CO_2 , рассчитанные для различных сценариев эмиссии. По IPCC (1994).

растает также уровень жизни многих людей из менее развитых стран, что будет приводить к использованию большего количества энергии в этих частях мира. Способ производства этой энергии имеет глубокое отношение к тому, сколько CO_2 будет выделено.

Несмотря на эти трудности, а также из-за важности проблем эмиссии CO_2 для выбора линии поведения (например, будет ли в будущем необходимо приостановить сжигание ископаемого топлива, и если так, когда и насколько, чтобы предотвратить или хотя бы уменьшить нежелательные изменения в климате) было сделано несколько попыток предсказания уровней атмосферного CO_2 в следующем столетии. Результаты одного из таких исследований показаны на рис. 5.11. Различные кривые соответствуют разным сценариям роста населения, использования энергии и способа производства. Все они предсказывают значительное возрастание концентрации атмосферного CO_2 в течение следующих 100 лет, а уровни колеблются от 450 до $900 \cdot 10^{-4} \%$ к 2100 году. Такой разброс в два раза не представляет всей области изменений, поскольку, безусловно, возможны и другие прогнозы (более высокие или более низкие), выходящие за пределы использованных диапазонов. Кроме того, в модели природной

среды, которая применена для предсказания количества выброшенного CO_2 , остающегося в атмосфере, предполагается, что природная система будет вести себя в следующем столетии так же, как и в настоящее время.

5.3.4. Влияние увеличившихся уровней диоксида углерода на глобальную температуру и другие свойства

До сих пор мы изучали глобальный цикл углерода, не обращая внимания на ту роль, которую CO_2 играет в климате Земли. Хотя CO_2 содержится в небольшом количестве в атмосфере (см. разд. 2.2), он играет существенную роль в радиационном балансе Земли, и, следовательно, в регулировании климата. Это проиллюстрировано на рис. 5.12, *а*, где в зависимости от длин волн показаны спектры излучения Солнца и Земли при эффективных температурах излучения около 5700°C и -23°C соответственно. На рис. 5.12, *б* показано, как это испускаемое излучение поглощается различными атмосферными газами. Например, бóльшая часть УФ-излучения, вторгающегося в

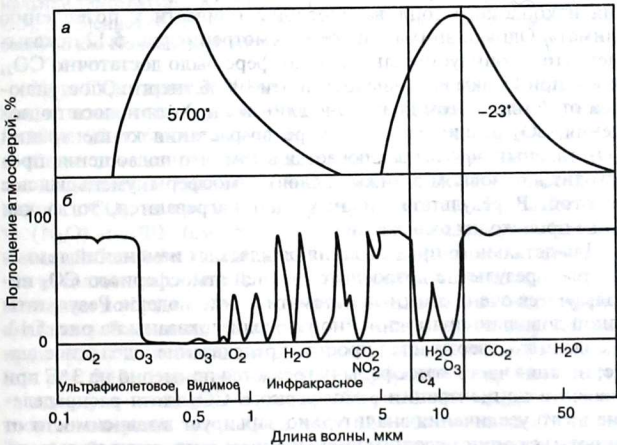


Рис. 5.12. *а* — Спектр излучения черного тела для Солнца (6000 К) и (не в том же масштабе) Земли (250 К); *б* — Спектр абсорбции, образованный главными поглощающими газами. По Spedding (1974).

атмосферу, поглощается молекулами O_3 в стратосфере, и это объясняет современную озабоченность тем, что вызванное человеком уменьшение стратосферного O_3 может привести к большому количеству пагубного УФ-излучения, достигающего поверхности Земли (см. разд. 5.5). Большая часть оставшейся солнечной энергии проходит через атмосферу, в основном не поглощаясь.

Обратившись теперь к спектру эмиссии Земли, отметим, что особенно важна здесь полоса поглощения CO_2 , расположенная вблизи 15 мкм. Наличие этой полосы, а также других полос поглощения, обусловленных молекулами воды, приводит к тому, что атмосфера значительно теплее (средняя температура около $15^\circ C$), чем эффективная температура излучения Земли ($-23^\circ C$). Совместный эффект прозрачности атмосферы для большей части приходящего солнечного излучения и поглощения большинства отражаемого Землей излучения молекулами воды и CO_2 в атмосфере обычно называют «парниковым эффектом» (по аналогии с той ролью, которую играет стекло в садовых парниках).

Из приведенного выше обсуждения хорошо видно, почему возросшие концентрации CO_2 в атмосфере в результате сжигания ископаемого топлива способны привести к потеплению климата. Однако внимательное рассмотрение рис. 5.12 показывает, что в доиндустриальной атмосфере было достаточно CO_2 , чтобы при 15 мкм поглощалось почти 100 % энергии, поступающей от Земли в этом диапазоне длин волн. Хотя полоса поглощения CO_2 расширяется по мере возрастания концентраций CO_2 , главный эффект заключается в том, что поглощение происходит в основном в нижних слоях атмосферы, уменьшаясь с высотой. В результате нижние слои нагреваются, тогда как выше происходит охлаждение.

Для детального предсказания ожидаемых изменений температуры в результате возросших уровней атмосферного CO_2 используются очень сложные математические модели. Результаты одной довольно прямолинейной модели показаны на рис. 5.13. В модели подтверждается простое предсказание, сделанное выше; нижняя часть атмосферы нагревается примерно на $3^\circ C$ при удвоении концентрации атмосферного CO_2 (хотя распределение этого увеличения значительно варьирует в зависимости от широты) с сопутствующим уменьшением температур на высоте. Из рис. 5.11 следует, что для многих сценариев потребления ископаемых топлив такое удвоение может произойти где-то в последней части следующего столетия.

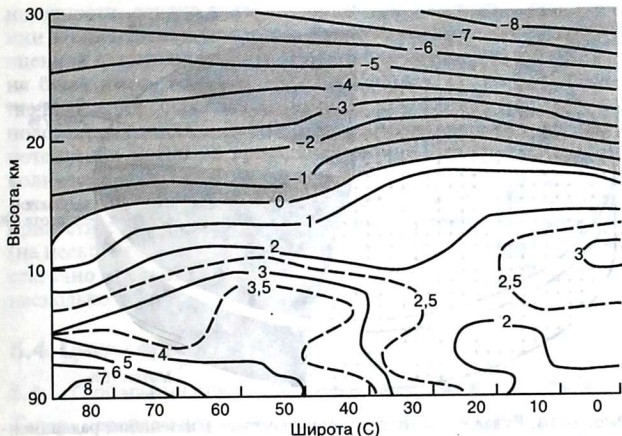


Рис. 5.13. Широтно-высотное распределение изменений средней зональной температуры (К) в ответ на удвоение содержания атмосферного CO_2 . Затененная область обозначает уменьшения температуры на высоте более 15 км. По Manabe & Wetherald (1980).

Хотя CO_2 является самым важным из антропогенных парниковых газов, не он один имеет значение. На рис. 5.14 для периода 1980–90 гг. показаны относительные вклады различных газов в общее потепление, обусловленное парниковыми газами, за это десятилетие. Немногим более чем наполовину эффект был связан с CO_2 , но другие газы, включая метан (CH_4), закись азота (N_2O) и ХФУ (см. табл. 5.1), также внесли существенный вклад в общий результат. В случае этих газов, несмотря на то, что абсолютные количества их, поступающие в атмосферу, были невелики по сравнению с CO_2 , их вклады в парниковый эффект оказались большими из-за того, что поглощение ими энергии происходит в ненасыщенных частях спектра излучения Земли (см. рис. 5.12). Это можно проиллюстрировать тем, что из расчета молекула-на-молекулу метан в 21 раз более эффективно поглощает энергию, чем CO_2 , а ХФУ-11 — более чем в 12 000 раз. Таким образом, понимание циклов парниковых газов в целом так же важно, как знание цикла CO_2 .

До сих пор внимание было сосредоточено на изменениях температуры, вызванных только парниковыми газами. Однако

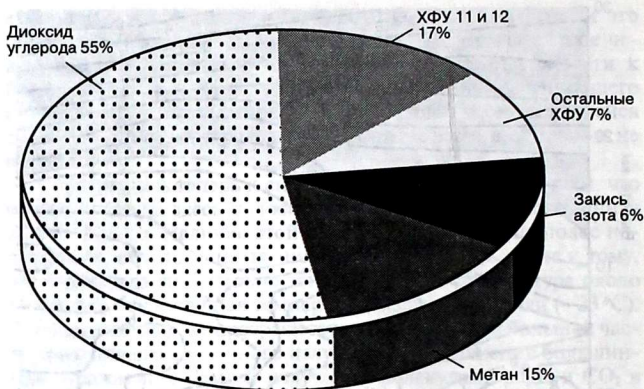


Рис. 5.14. Вклад каждого из парниковых газов в изменение радиационного баланса с 1980 по 1990 гг. По IPCC (1990).

другие климатические изменения — например, в распределении дождевых осадков, могут быть более важными в практическом смысле, чем само по себе увеличение температуры. Некоторые компьютерные модели вероятных изменений климата в результате возрастания концентраций CO_2 и других парниковых газов показывают, что лето в умеренных и высоких широтах, скорее всего, будет теплее, с более влажными зимами в высоких широтах. Предвидятся также изменения в скоростях испарения, при этом изменение в разности между количеством осадков и испарением показывает, какое воздействие будет оказано на содержание влаги в почве. Увеличение сухости летнего периода в основном в областях выращивания зерновых в северной части умеренных широт мира приведет там, если прогнозы модели правильны, к снижению урожаев и даст толчок к росту урожаев в более высоких широтах. Вероятно, будут существенными социальные, экономические и политические последствия таких изменений, а также географические сдвиги.

Другим потенциально важным последствием глобального потепления будет глобальный подъем уровня моря. Это произойдет частично из-за теплового расширения морской воды, а также вследствие таяния ледников и небольших ледниковых шапок. Расчет величины поднятия уровня моря имеет большие

неточности, однако значение примерно в полметра при удвоении концентрации атмосферного CO_2 является самой лучшей оценкой в настоящее время. Если это случится, то подъем уровня будет иметь значительные последствия во многих странах, где население сосредоточено близко к морю или на низко расположенных землях. Далее, существует возможность того, что потепление может со временем привести к таянию большого количества севших на мель плавучих льдов — например, западного Антарктического ледяного щита. Такое событие может привести к гораздо более существенному поднятию уровня моря (на несколько метров), однако, даже если температура будет достаточно высокой, чтобы растопить лед, для этого потребуется несколько сот лет.

5.4. Цикл серы

5.4.1. Глобальный цикл серы и антропогенные воздействия

Теперь перейдем к круговороту серы, обрисовав характер цикла, имевший место прежде каких-либо значительных изменений, произошедших за счет производственной деятельности человека, и изучая то, как эта деятельность повлияла в самых общих чертах на современный цикл серы.

При сравнении глобального цикла серы, каким он считался до каких-либо основных антропогенных воздействий (рис. 5.15, *a*), с тем циклом, который существовал в середине 1980-х (рис. 5.15, *b*), обнаруживаются некоторые интересные очевидные изменения в размерах ряда внутриводоемных потоков. Однако существуют и такие потоки, для которых не найдено признаков изменений или они малы. Эти потоки обсуждаются первыми.

Не существует свидетельств того, что вулканические эмиссии серы (в основном, в виде диоксида серы SO_2) значительно изменились за последние 150 лет или около того (т. е. за период времени между частями *a* и *b* на рис. 5.15) для вулканов суши и моря. Также нет признаков существенных изменений в потоках море-воздух сульфатов морских солей (поступающих из морских брызг при ударах волн и лопании пузырьков на поверхности моря), или летучей серы, или эмиссии серных газов с суши. Важно отметить, что эти потоки газов являются основными компонентами в круговороте серы. Геохимические запасы элемента не могут быть сбалансированы без них, а общие эмиссии из морских и сухопутных источников составляют около 70 % количества серы, поступающей в атмосферу при сжигании иско-

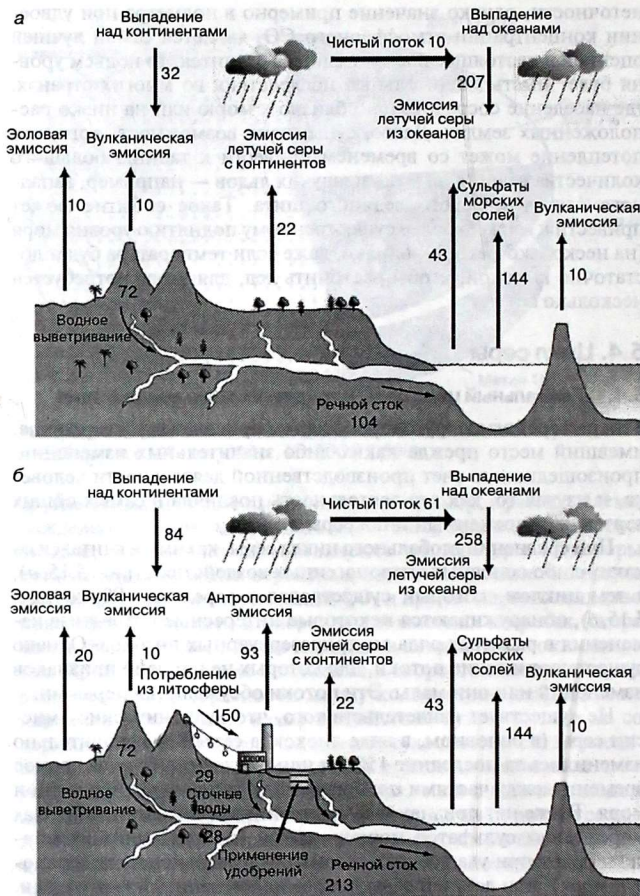


Рис. 5.15. Упрощенный вариант цикла серы. По Brimblecomb *et al.* (1989). *а* — Цикл серы каким он считался до начала любого антропогенного воздействия. *б* — Цикл серы в середине 1980-х. Единица измерения потоков между резервуарами в Tg S год^{-1} (т. е. 10^{12} г S в год).

паемых топлив. Главной составляющей морской эмиссии летучей серы является газ, называемый диметилсульфидом (ДМС; см. также вставку 2.7 и п. 2.4.2), который продуцируется фитопланктоном, обитающим в приповерхностных водах океанов (см. рис. 4.8, *a*), и морскими водорослями вместе с небольшими количествами карбонилсульфида (ОСS), дисульфида углерода (CS_2) и, по-видимому, сероводорода (H_2S). Растения суши продуцируют сходный набор газов, но H_2S играет главную и, вероятно, господствующую роль.

Части серного цикла, которые, по-видимому, существенно изменились в результате человеческой деятельности, включают в себя следующее.

1. Считается, что золотые эмиссии серосодержащих частиц почвенной пыли увеличились примерно в два раза, с 10 до 20 Тг серы · год⁻¹. Это в основном результат вызванных человеком изменений в методах животноводства и сельского хозяйства, особенно в выпасе, вспашке и мелиорации.
2. До сих пор основным значительным воздействием на систему был прямой привнос серы (главным образом, в виде SO_2) в атмосферу при сжигании ископаемых топлив, плавке металлов и другой промышленной деятельности. Подобные эмиссии возросли примерно в 20 раз за последние 120 лет. Вряд ли эта тенденция будет неограниченно возрастать, поскольку в настоящее время в большинстве промышленно развитых стран существуют попытки ограничить эмиссию, например, путем сжигания обедненных серой топлив и удаления SO_2 из дыма электростанций. Наоборот, эмиссии серы в развивающихся странах мира, скорее всего, возрастут в будущем, поскольку эти страны развивают индустрию, но не имеют средств для снижения количества серы, выбрасываемого в атмосферу. По причине большой величины эмиссии серы от ископаемых топлив по сравнению с другими потоками в природном цикле серы этот привнос оказывает существенные воздействия на другие части цикла, ряд которых обсуждается ниже.
3. Поток серы, выпадающей из атмосферы в океаны и на поверхность суши, увеличился примерно на 25 и 163 % соответственно. Несмотря на то, что этот приток практически не влияет на химизм морской воды в результате ее буферных свойств и большого количества (см. табл. 4.1) содержащихся в ней сульфатов (SO_4^{2-}), он может иметь огромное влияние на слабо буферные почвы и пресные воды, что обсуждалось в разд. 3.7.3.

4. Количество серы, поступающей в океаны с речным стоком, увеличилось, вероятно, более чем в два раза в результате человеческой деятельности (сравните потоки на рис. 5.15, *а* и *б*). Это отчасти вызвано обогащенными серой сточными водами и сельскохозяйственными удобрениями, поступающими в русла рек и грунтовые воды, а оттуда в море. Другим важным фактором является сера, выпадающая непосредственно в поверхностные воды из атмосферы. Повышенный привнос серы, описанный в п. 3, и здесь приводит к ежегодному увеличению количества серы (в виде SO_4^{2-} в океанах) лишь на 10^{-5} %. Эта оценка является, вероятно, верхним пределом, поскольку здесь предполагается, что процессы выноса, в ходе которых сера поступает в океанические отложения (см. п. 4.4.6), остаются прежними и не увеличиваются вслед за повышенным притоком из атмосферы и рек.
5. Последнее отличие, выделенное на рис. 5.15, заключается в балансе потоков серы между «континентальной» и «морской» частями атмосферы. В ненарушенном цикле (см. рис. 5.15, *а*) присутствует небольшой суммарный поток серы из континентальной в морскую атмосферу ($10 \text{ Тг серы} \cdot \text{год}^{-1}$). В настоящее время этот баланс существенно изменился, и суммарный поток серы в воздухе, направленном к морю, в шесть раз выше ($61 \text{ Тг серы} \cdot \text{год}^{-1}$) по сравнению с ненарушенным состоянием.

Из вышеизложенных сравнений становится ясно, что человеческая деятельность существенно изменила круговорот серы между атмосферой, океанами и поверхностью суши. Это изменение неоспоримо более велико, чем описанное ранее для воздействия человека на цикл углерода (см. п. 5.3.3), и его местное и региональное влияние, безусловно, более заметно, о чем рассказывается ниже.

5.4.2. Цикл серы и кислотность атмосферы

Если бы CO_2 был единственным компонентом, контролирующим кислотность дождей, то рН дождевой воды был бы близок к 5,6 (см. вставку 2.12). Однако большинство измерений рН дождевых осадков дает величины ниже этого значения, что указывает на другие источники кислотности. Большая часть этой «избыточной» кислотности приходит от цикла серы, как показано на рис. 5.16. Только два главных процесса приводят к увеличению кислотности от серы. Один из них — сжигание ископае-

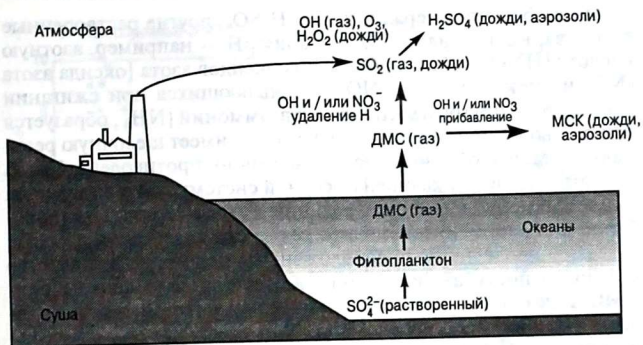


Рис. 5.16. Главные природные и антропогенные циклы диоксида серы и сульфатов.

мых топлив с образованием кислотного газа SO_2 . Другой — продуцирование морскими организмами газа ДМС, который затем дегазируется в атмосферу сквозь поверхность раздела море-воздух. Оказавшись в атмосфере, ДМС окисляется сильными окислителями, называемыми свободными радикалами (см. разд. 2.5). Двумя свободными радикалами, важными для окисления ДМС, являются гидроксил (OH) и нитрат (NO_3). Продуктов окисления несколько, однако наиболее важными являются SO_2 и метансульфоновая кислота (МСК или CH_3SO_3H). Образующийся этим путем SO_2 химически неотличим от поступающего при сжигании ископаемых топлив.

SO_2 из обоих источников существует в атмосфере как в виде газа, так и растворенным в капельках дождя и облаков, pH которых понижается за счет кислой реакции газа. Однако, находясь внутри капелек, SO_2 может быстро окислиться с образованием серной кислоты (H_2SO_4), что делает их гораздо более кислыми, поскольку H_2SO_4 является сильной кислотой. МСК, образованная путем окисления ДМС при добавлении OH/ NO_3 (рис. 5.16), также вносит вклад в кислотность атмосферных проб. Поскольку в отличие от SO_2 это соединение может образоваться только из ДМС, оно является точным индикатором кислотности атмосферы, возникшей в результате биологической активности.

Приведенное выше обсуждение является, конечно, существенным упрощением реальной ситуации. Например, капельки

дождя и облаков содержат, кроме H_2SO_4 , другие растворенные вещества, важные для регулирования pH — например, азотную кислоту (HNO_3), образующуюся из оксидов азота [оксида азота (NO) и диоксида азота (NO_2)], появляющихся при сжигании (см. п. 2.6.2). Другое из этих веществ, аммоний [NH_4^+ , образуется при растворении аммиака (NH_3) в воде], имеет щелочную реакцию и, таким образом, может частично противодействовать кислотности, возникающей от серной системы. NH_3 выделяется в ходе микробиологических реакций в почве (см. п. 2.4.2) (особенно в областях интенсивного сельского хозяйства), а также, согласно последнему предположению, некоторое количество его может поступать из океанов в цикле, чем-то аналогичном ДМС. Еще одна особенность состоит в том, что некоторое количество кислого SO_4^{2-} и щелочного NH_4^+ присутствует в атмосфере в виде небольших частиц аэрозоля (диаметром от 10^{-3} до 10 мкм) с химическим составом, колеблющимся от «чистой» H_2SO_4 до сульфата аммония [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$], в зависимости от относительной величины источников SO_4^{2-} и NH_4^+ . Эти частицы образуются отчасти путем высыхания капелек облаков в атмосфере.

Баланс масс для серы на рис. 5.15, б представляет различные потоки, интегрированные по всему земному шару. Поскольку все разнообразные соединения серы, показанные на рис. 5.16, имеют времена пребывания (см. разд. 2.3) в атмосфере, равные лишь нескольким дням, и, следовательно, не очень хорошо перемешаны, их распределение в воздухе часто негомогенно. Действительно, в атмосфере любой отдельной области, вероятно, будет доминировать один из основных источников серы и определять кислотность дождей и аэрозолей. В целом, для удаленных, особенно морских областей ведущим является механизм ДМС— SO_2 — SO_4^{2-} , тогда как вблизи городских/индустриализованных земель преобладают антропогенные источники SO_2 — SO_4^{2-} . Эти различные ситуации представлены на рис. 5.17 и 5.18.

На рис. 5.17 показаны измерения содержания в атмосфере газообразных ДМС и МСК, а также SO_4^{2-} [оставшегося после вычитания составляющей, поступающей из морской соли, и называемого «не-из-морских-солей» (нмс-SO_4^{2-})], сделанные в воздухе над Кейп-Грим, Тасмания. Эта местность сильно удалена от области человеческой деятельности, и обычно сюда поступает воздух, который перед тем как быть отобраным для исследования переместился на тысячи километров над Южным океаном. Заметен четкий сезонный цикл с наибольшими значениями для

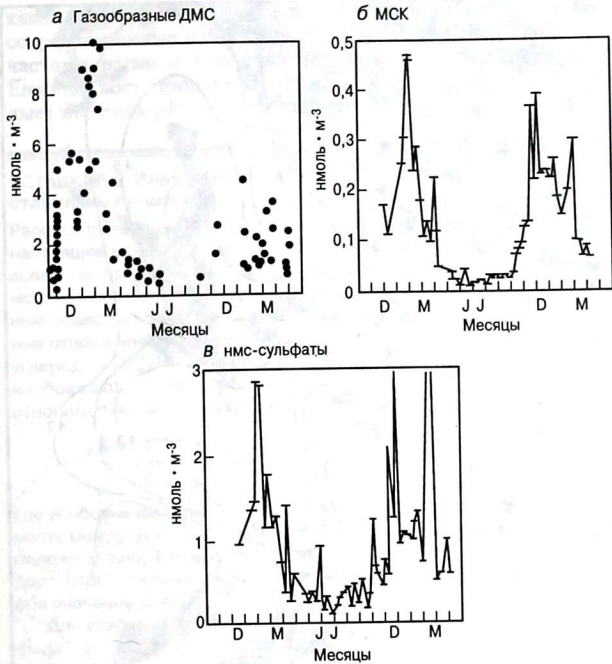


Рис. 5.17. Измерения содержания в атмосфере газообразных ДМС (а), МСК (б) и нмс-сульфатов (в), сделанные в воздухе Кейп-Грим, Тасмания, — месте, удаленном от человеческой деятельности. По Ayers *et al.* (1991).

ДМС, МСК и нмс-SO₄²⁻ южной весной и летом. Это как раз то, что ожидается в случае, если бы морская биологическая продукция ДМС была преобладающим источником серы, поскольку организмы фитопланктона продуцируют ДМС строго по сезонам. Для рассматриваемой местности четко установлено, что скорее морской фитопланктон, чем антропогенные эмиссии, является доминирующим источником серной кислотности в воздухе. То же самое справедливо для большинства морских областей южного полушария.

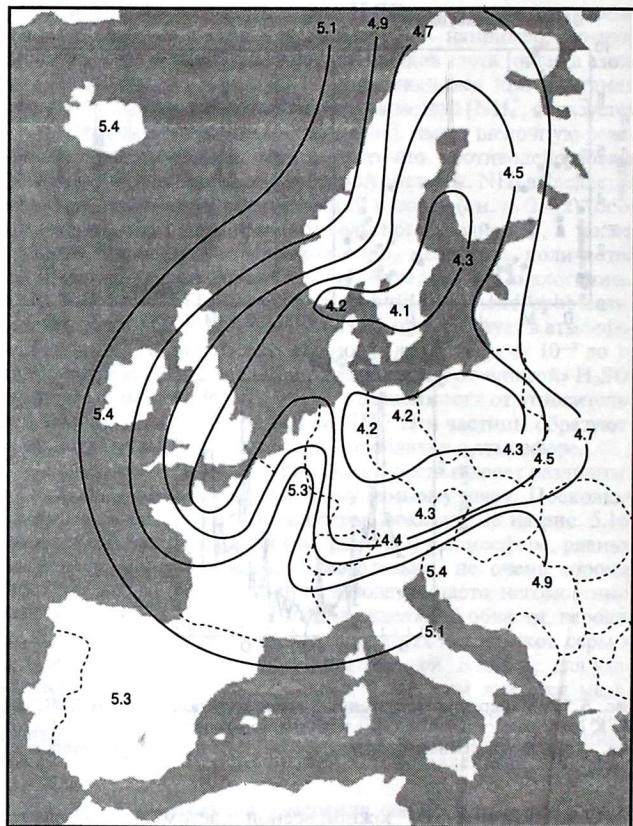


Рис. 5.18. Среднегодовые значения рН дождей над Европой в 1985 г. По Schaug *et al.* (1987).

Среднегодовые величины рН дождевых выпадений над Европой весьма различны (см. рис. 5.18). Как и следовало ожидать для такой сильно индустриализированной области, кислотность дождей контролируется в основном антропогенными источни-

ками. Об этом свидетельствуют низкие найденные значения рН, сосредоточенные над наиболее сильно индустриализованными частями региона (Германией, малыми странами восточной Европы, восточной Британией), и более высокие (менее кислые) значения рН к северу, югу и далеко на запад от региона.

ВСТАВКА 5.2. Знак дельта для обозначения величин отношения стабильных изотопов

Распространенность стабильных изотопов (см. вставку 1.1) нельзя в настоящее время определить с достаточной точностью, чтобы использовать ее при изучении их природной вариабельности. Однако с помощью масс-спектрометров можно очень точно измерить относительные содержания некоторых изотопов, получив в результате измеренные отношения стабильных изотопов, например, кислорода — $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, углерода — $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ и серы — $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Отношения стабильных изотопов изображают в виде дельты (δ) как части на тысячу (‰, промилле) относительно международного стандарта, т.е.:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{образец}} - R_{\text{стандарт}}}{R_{\text{стандарт}}} \right) \times 1000, \quad (1)$$

где R обозначает отношение стабильных изотопов, а δ отражает разность между отношениями изотопов образца и стандарта. Значение δ положительно, когда образец имеет большее отношение, чем стандарт, отрицательно, когда справедливо обратное, и равно нулю, когда оба значения равны.

Для стабильных изотопов серы стандартом служит минерал сульфида железа (троилит) из метеорита в Каньоне Дьявола. Он известен как ТКД (троилит Каньона Дьявола), и уравнение (1) приобретает вид

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{образец}} - {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{стандарт}}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{стандарт}}} \right) \times 1000. \quad (2)$$

Результаты приводятся в виде значений $\delta^{34}\text{S}$ относительно стандарта ТКД, например, $\delta^{34}\text{S} = +20$ ‰ ТКД.

Химическими методами нельзя различить SO_2 и SO_4^{2-} , поступающие при сжигании ископаемых топлив или из морских биогенных (ДМС) источников. Однако недавно стало возможным различить эти два источника путем измерения отношения двух стабильных изотопов серы ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, выражается как $\delta^{34}\text{S}$; вставка 5.2) в пробах дождя и аэрозолей. На рис. 5.19 показан принцип,

по которому работает этот метод. Значение $\delta^{34}\text{S}$ для серы, поступающей из дыма электростанций (в виде SO_2), находится в пределах от 0 до +5‰ ТКД по данным для электростанций на востоке Северной Америки и Великобритании. В отличие от этого, SO_4^{2-} морской воды, из которой фитопланктон производит ДМС, имеет значение $\delta^{34}\text{S}$, близкое к +20‰ ТКД. Столь большая разница в значениях $\delta^{34}\text{S}$ (между 15 и 20‰ ТКД) между двумя главными источниками атмосферной серы лежит в основе метода.

Если образец, отобранный в окружающей среде (аэрозоль, дождевые, поверхностные воды), имеет значение $\delta^{34}\text{S}$, равное +20‰ ТКД, то содержащаяся в нем сера поступила преимущественно из ДМС. С другой стороны, если измеренное для него значение $\delta^{34}\text{S}$ лежит в пределах от 0 до 5‰ ТКД, то источником содержащейся в нем серы, скорее всего, являются ископаемые топлива. Образцы с промежуточными значениями содержат серу из обоих источников, а отношение рассчитывается непосредственно с помощью простого баланса масс.

Конечно, существует несколько допущений, стоящих за этим, казалось бы, простым описанием. Одно из них заключается в том, что сигнал $\delta^{34}\text{S}$ находится в рассмотренных выше пределах для всех ископаемых топлив. На сегодняшний день проанализировано лишь довольно небольшое количество образцов газов, взятых из дымоходов электростанций в ограниченном числе местностей. Следующее допущение состоит в том, что сигнал $\delta^{34}\text{S}$ для SO_4^{2-} морской воды существенно не изменяется, когда ДМС пересекает границу раздела воздух—море, и окисляется до SO_2 и SO_4^{2-} в атмосфере. Имеющиеся на сегодня данные показывают, что ни одно из этих допущений не содержит большой ошибки, но требуется больше данных, чтобы подтвердить этот новый подход.

Как и следовало ожидать, значения $\delta^{34}\text{S}$ для городских аэрозолей простираются несколько дальше, чем для ископаемых топлив (см. рис. 5.19). В отличие от этого, только очень немногие из образцов аэрозолей, отобранных в местностях, удаленных от областей воздействия человека в южной части Тихого океана, имеют значения $\delta^{34}\text{S}$, приближающиеся к таковым для SO_4^{2-} морской воды. Результаты детального отбора образцов, произведенного в течение всего годового цикла в Мейс-Хэд, удаленном участке западного побережья Ирландии (см. рис. 5.19), дают практически весь набор $\delta^{34}\text{S}$, и благодаря большому количеству собранных образцов стало возможным рассчитать процентное содержание серы из двух различных источников для

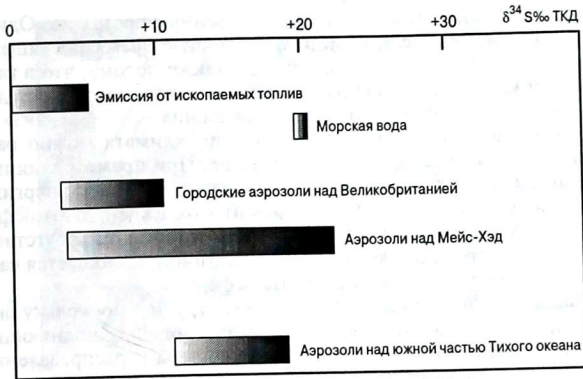


Рис. 5.19. Отношения изотопа серы ($\delta^{34}\text{S}$) в различных источниках серы, а также в атмосферных аэрозолях некоторых областей. Данные по Мейс-Хэд приведены с любезного разрешения Nicola McArdle, UEA.

разных времен года. Так, весной и летом примерно 30 % серы аэрозолей в Мейс-Хэд поступает из ДМС (очень возможно, продуцируемой фитопланктоном в северо-восточной Атлантике, который заметно активен только в эти времена года), а для оставшихся 70 % серы источником служат ископаемые топлива (особенно в Европе, включая Великобританию). Зимой практически вся сера поступает из последнего источника. Это служит хорошим примером использования изотопных измерений в науках об окружающей среде, поскольку стало возможным распознать источники серы без необходимости знания мощности источников и не прибегая к помощи модели атмосферного диспергирования и выпадений, таким образом, избегая значительных неточностей, связанных с оценкой этих параметров.

5.4.3. Цикл серы и климат

В предыдущем разделе мы изучили частицы аэрозолей как источники кислотности в атмосфере; здесь мы рассмотрим их роль в управлении климатом. Сначала следует отметить, что частицы SO_4^{2-} , образовавшиеся при окислении как ДМС, так и антропогенного SO_2 , не являются единственным источником атмосферных аэрозолей. Другими источниками служат переносимая ветром почвенная пыль и т. п. и дым, образующийся при

сжигании биомассы и при производственных процессах. Однако большинство исследований в настоящее время посвящено аэрозолям SO_4^{2-} и по этой причине, а также потому, что в глобальном контексте они считаются более важными, чем остальные источники, сосредоточимся здесь на них.

Значение аэрозолей в регулировании климата можно разделить на два типа: прямое и косвенное. При прямом влиянии частицы поглощают и рассеивают обратно в космос энергию, поступающую от солнца. Это приводит к охлаждению атмосферы, поскольку солнечное излучение, которое при отсутствии аэрозолей нагрело бы воздух, теперь частично поглощается частицами или отражается вверх от атмосферы.

Величину этого воздействия оценить трудно, поскольку оно зависит не только от общей массы аэрозолей, заполняющих атмосферу, но также от химического состава и распределения частиц по размерам. Однако эффект может оказаться существенным, если принять во внимание изменения климата, вызванные потреблением ископаемых топлив человеком. Например, в докладе «Влияние усиления излучения на изменения климата» Межправительственной комиссии по изменению климата в 1994 г. представлена оценка прямого эффекта усиления излучения из-за аэрозолей SO_4^{2-} , составляющая с 1850 г. от $-0,25$ до $0,9 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ в результате сжигания ископаемых топлив, из которых от $-0,05$ до $-0,6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ обусловлено сжиганием биомассы в течение того же периода, причем обе величины являются усредненными глобальными. Их необходимо сравнить с усилением радиации, связанным с эмиссиями парниковых газов с начала доиндустриального периода и составляющим от $+2,1$ до $+2,8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$. Из этого анализа вытекают три важные вещи. Во-первых, прямое влияние аэрозолей на усиление радиации в целом меньше, чем от парниковых газов, но ни в коем случае не несущественно. Во-вторых, знак их вклада противоположен действию парниковых газов, и таким образом, влияние от увеличения количества аэрозолей заключается в снижении до некоторой степени эффекта потепления от CO_2 и ему подобных газов. В-третьих, пространственное распределение радиации, связанной с антропогенными аэрозолями, очень неоднородно по сравнению с таковым парниковых газов. Причиной этого последнего явления служат очень разные времена пребывания в атмосфере (обычно несколько дней) SO_4^{2-} и других частиц по сравнению с главными парниковыми газами, которые остаются в атмосфере в течение периодов времени, измеряемых годами. Пример ука-

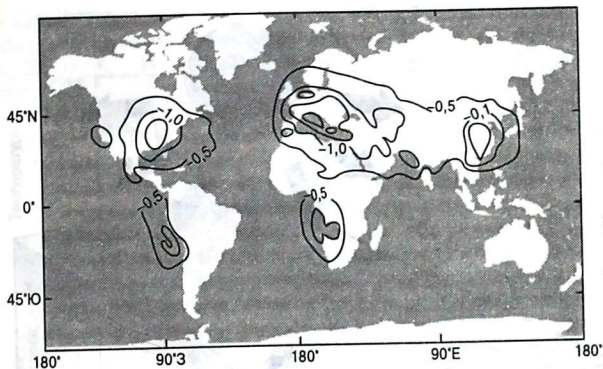


Рис. 5.20. Смоделированное географическое распределение годового прямого вклада в радиационный баланс ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2}$) от антропогенных аэрозолей сульфатов в тропосфере. Отрицательный вклад наиболее значителен над или вблизи областей промышленной деятельности. По IPCC (1994).

занной пятнистости в радиационном вкладе от аэрозолей показан на рис. 5.20, где представлено его распределение по земному шару, связанное с антропогенными аэрозолями SO_4^{2-} . Принимая во внимание области, где было больше всего предшественника — SO_2 , а также короткое время пребывания частиц SO_4^{2-} , неудивительно, что эффект наиболее заметен над континентами, особенно в областях высокой промышленной деятельности.

Перейдем теперь к косвенному влиянию аэрозолей на климат, которое заключается в том, что частицы ведут себя как ядра, на которых образуются капельки облаков. В областях, удаленных от суши, числовая плотность частиц SO_4^{2-} является важным определяющим фактором объема и типа облаков. В отличие от этого, над сушей в общем присутствует множество частиц перевеваемой почвенной пыли, на которых могут образовываться облака, и эффект от остальных источников снижается, поскольку облака отражают солнечную радиацию обратно в космос и их потенциальная связь с климатом ясна. Влияние аэрозолей, вероятно, ощущается больше всего над океанами вдали от суши и в покрытых снегом областях Антарктиды, поскольку здесь влияние частиц почвенного происхождения самое слабое. В таких областях основным источником аэрозолей служит механизм образования

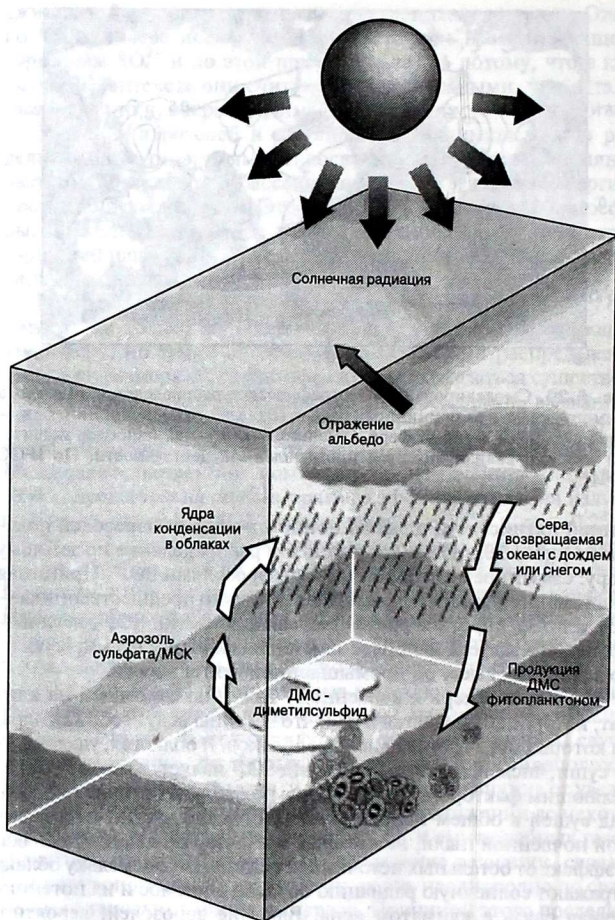


Рис. 5.21. Диметилсульфид — ядра конденсации в облаках — климатический цикл. По Fell & Liss (1993).

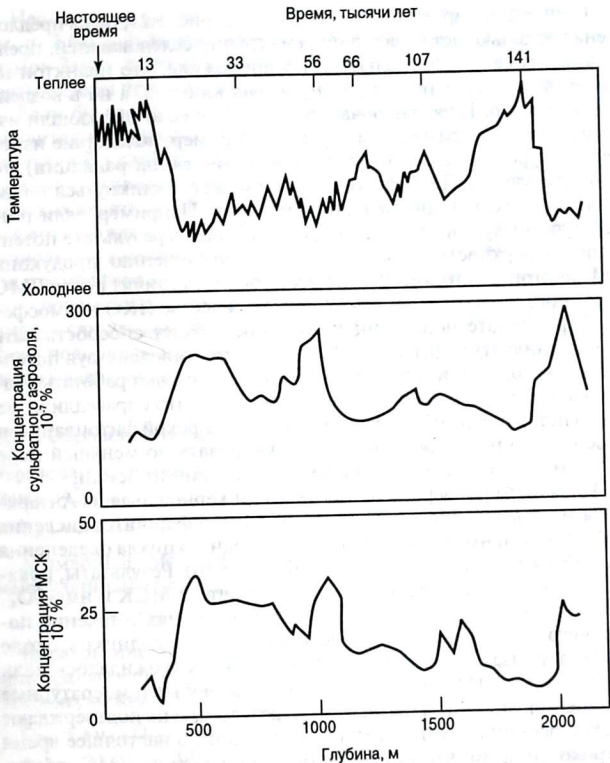


Рис. 5.22. 150000-летняя летопись концентрации МСК, концентрации серного аэрозоля и реконструкции температуры (по данным изотопии кислорода) в ледяных ядрах Антарктики. МСК и серный аэрозоль имеют высокую концентрацию в течение последнего ледникового периода.

частиц SO_4^{2-} из ДМС (рис. 5.21). Таким образом, морской фитопланктон служит не только основным источником кислотности, но также создает основной источник ядер конденсации облаков (ЯКО) и поэтому играет важную роль в управлении облачностью и, следовательно, климатом.

Концепция, проиллюстрированная на рис. 5.21, была предложена несколько лет назад, и одна из групп исследователей, предложивших ее, пошла дальше и предположила, что планктон на самом деле играет роль в *регуливании* климата, а не в воздействии на него. Идея заключается в том, что если произошли изменения в температуре атмосферы (например, вследствие изменения в уровнях CO_2 или получаемой солнечной радиации), то продуцирующий ДМС фитопланктон может откликнуться таким образом, чтобы уменьшить это изменение. Например, если температура воздуха возросла, то произошедшее в результате потепление поверхностных вод приведет к увеличению продукции ДМС фитопланктоном. В свою очередь, это увеличит поток ДМС через поверхность моря, и возрастет количество ЯКО в атмосфере. В результате повышенная облачность будет способствовать охлаждению атмосферы, таким образом противодействуя потеплению, которое инициировало цикл. Процесс будет работать противоположно начальному охлаждению. Если это справедливо, из такой петли обратной связи вытекает, что морской фитопланктон способен до некоторой степени регулировать по меньшей мере температуру атмосферы, и таким образом, климат Земли.

Идея была проверена исследованием кернов льда из Антарктиды на содержание в них продуктов атмосферного окисления ДМС (MCK и нмс-SO_4^{2-}) в течение последнего цикла оледенения (что обсуждалось ранее для CO_2 ; см. рис. 5.10). Результаты, показанные на рис. 5.22, ясно говорят о том, что и MCK и нмс-SO_4^{2-} присутствовали в более высоких концентрациях в течение последнего оледенения, чем после отступления ледников около 13 000 лет назад. Это противоположно тому, что ожидалось, если бы продукция ДМС планктоном снижала любые температурные изменения. Несмотря на то, что эти результаты не подтверждают идею о регулировании климата планктоном, в настоящее время широко принято, что без ЯКО, образующихся из ДМС, облачность и, следовательно, климат большей части земного шара, были бы существенно иными как теперь, так и в прошлом.

5.5. Хлорфторуглеводороды и стратосферный озон

Наконец, перейдем к ХФУ как примерам экзотических химикатов (т.е. введенных посредством производства человеком), оказывающих воздействие на природные среды. В настоящее время ХФУ имеют дурную репутацию из-за их воздействия на концентрацию стратосферного O_3 и особенно из-за открытия в 1984 г. «дыры» в слое O_3 над Антарктикой.

Несмотря на то, что O_3 является токсикантом в тропосфере (см. п. 2.6.2), он играет жизненно важную роль в защите организмов Земли от разрушающего УФ-излучения. В верхней части атмосферы присутствует только очень небольшое количество O_3 . Если бы весь O_3 атмосферы Земли, большая часть которого находится в стратосфере, был перенесен на уровень земли, он составлял бы слой чистого O_3 толщиной лишь 3 мм. Такая разреженная природа слоя O_3 привела к тому, что в течение нескольких десятилетий ученые были озабочены тем, что O_3 стратосферы может быть поврежден присутствием ХФУ. Однако вычисления химизма газовых фаз показали, что в целом изменения в атмосфере могут быть невелики. Это служит объяснением того, почему обнаружение O_3 -дыры над Антарктикой в 1984 г. явилось сюрпризом. Быстрое разрушение O_3 в полярной стратосфере послужило доказательством того, что химизм слоя O_3 намного более сложен, чем предполагалось ранее.

5.5.1. Образование и разрушение озона

Образование O_3 инициируется УФ-излучением при длинах волн менее 242 нм:



Атомарный кислород (O) может затем взаимодействовать с молекулярным кислородом (O_2):



Образование O_3 в этом фотохимическом процессе может быть уравновешено реакциями, в ходе которых O_3 разрушается. Наиболее важной является фотолиз:



Расчеты равновесия между образованием и разрушением O_3 , в которых учитываются только реакции, включающие элемент кислород (т. е. только кислородные механизмы), дают правдивое описание O_3 , наблюдаемого в стратосфере. Результаты таких вычислений дают также правильную форму вертикальных профилей O_3 в атмосфере и пик концентраций O_3 , находящийся на нужной высоте, но предсказываемые концентрации слишком высоки. Это происходит оттого, что существуют другие процессы разрушения O_3 , включающие водородсодержащие, азотсодержащие и хлорсодержащие соединения [см. вставку 2.9, уравнения (6)–(13)].

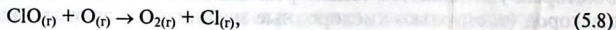
Все реакции с участием этих соединений приводят к разрушению O_3 и атомарного кислорода с одновременным появлением молекул OH^- , NO^- или хлорсодержащих. Эти процессы каталитические, и каждое из реагирующих веществ может отвечать за разрушение большого количества молекул O_3 (см. вставку 2.9). Именно тот факт, что одна молекула загрязнителя может отвечать за разрушение большого числа молекул O_3 , стал причиной серьезной озабоченности существованием следовых загрязнителей в стратосфере.

5.5.2. Разрушение озона хлорсодержащими соединениями

Природный хлор в стратосфере обычно переносится в виде метилхлорида (CH_3Cl), который, по-видимому, поступает из морских и наземных биологических источников (см. п. 2.4.2). Эти природные источники составляют, однако, только 25% хлора, который переносится через тропопаузу. С начала 1970-х ХФУ, используемые как аэрозольные распылители и охлаждающие вещества, стали широко распространяться в тропосфере. Раньше казалось, что не существует очевидного механизма разрушения этих высокоустойчивых соединений в нижней части атмосферы. Однако знание того, что ХФУ переносятся в стратосферу, позволило поднять вопрос об их влиянии на слой O_3 . Эти соединения, например $CFCl_3$ (Фреон-11) и CF_2Cl_2 (Фреон-12), поглощают УФ-излучение в области 190–220 нм, что приводит к реакциям фотодиссоциации:



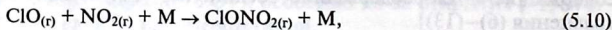
В результате этих реакций образуются свободные атомы хлора, которые взаимодействуют с O_3 каталитическим образом:



что в сумме дает



Однако ClO , образуемый в реакции с O_3 , не всегда вступает в реакцию с атомарным кислородом [уравнение (5.8)], а вместо этого может взаимодействовать с азотсодержащими соединениями:



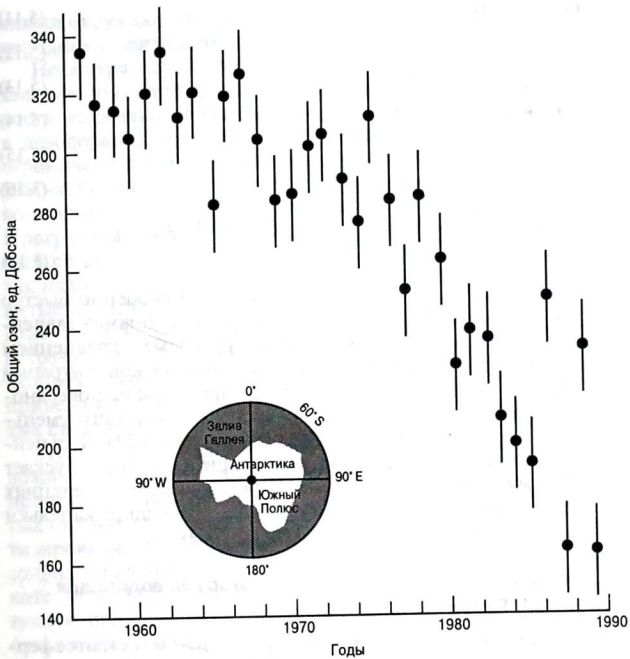
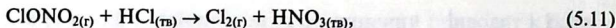


Рис. 5.23. Средние уровни концентрации озона осенью над заливом Галлея (76°S) в Антарктике с 1957 г. Значение в 1986 г. ненормально вследствие деформации озоновой дыры, которая временно покинула залив Галлея вонне циркумполярного вихря (плотной самоподдерживающейся системы ветров). Единицы Добсона представляют толщину озонового слоя при давлении и температуре на уровне моря (где одна единица Добсона соответствует $0,01\text{мм}$). Данные предоставлены благодаря любезности Британской антарктической службы.

где M обозначает «третье тело» (см. вставку 2.9). Эта реакция имеет сравнительно большое значение, поскольку посредством ее эффективно удаляются соединения азота и хлора, входящие в циклы разрушения O_3 . Однако если присутствуют твердые поверхности, то хлор, изолированный путем этой реакции, может высвобождаться:



Уравнения (5.13)–(5.16) затем суммируются до:



Последовательность реакций (5.11)–(5.16) особенно быстро протекает при низкой температуре. Более того, прямая зависимость от концентрации хлора, подразумеваемая уравнением (5.12), делает эту реакцию очень чувствительной к концентрации хлора. Именно эти низкотемпературные процессы на поверхности частиц обеспечивают лучшее объяснение пагубного уменьшения O_3 , наблюдаемого над Антарктикой (рис. 5.23). Дальнейшее моделирование снижения O_3 все больше и больше допускает гетерогенный аспект его химизма. Кроме участия в реакциях твердых поверхностей вполне может быть, что жидкие капельки также служат важными посредниками для реакций.

5.5.3. Ограничение производства хлорфторуглеродов и поиск альтернатив

Наличие четких связей между ХФУ, уменьшением стратосферного O_3 , увеличением количества УФ-излучения, достигающего поверхности Земли, и возможным возрастанием случаев рака кожи у людей не избежало внимания средств массовой информации, которые оказались способны в период 1970-х и 1980-х гг. создать об этом представление у общества. По-видимому, действительно проблема ХФУ вызвала немедленную озабоченность, поскольку ее причина казалась очевидной — в форме аэрозольного баллончика! Хотя и верно, что только распыляемые аэрозоли вносили вклад в нарастание ХФУ в атмосфере (охлаждающие вещества и промышленные нужды были другими важными источниками), существует некоторое сомнение в том, что аэрозоли могут стать «кумиром» конца двадцатого столетия для экологического активизма. Именно общественное сознание сделало историю «ХФУ—стратосферный O_3 » столь хорошим примером того, как исследования в

химии окружающей среды могут привести к всеобщему международному признанию.

Несмотря на осложнения, антиаэрозольная кампания захватила многомиллионную аэрозольную промышленность и достигла реального успеха. В конце 1970-х употребление ХФУ в дезодорантах и спреях для волос было хотя бы частично ограничено в США; Канада установила подобный контроль в 1980-х. Однако именно открытие O_3 -дыры в Антарктике спровоцировало более серьезные меры. Результатом симпозиума Программы Организации Объединенных Наций по окружающей среде в 1987 г. в Монреале было подписание 31 страной так называемого «Монреальского договора», по которому развитые страны согласились на 50 % сократить производство ХФУ к 2000 году. Вслед за этим соглашением на следующих встречах в Хельсинки (1989 г.) и Копенгагене (1992 г.) условия Монреальского договора были сделаны более строгими, что привело к соглашению запретить производство ХФУ в развитых странах к 1996 году.

Промышленность отозвалась на Монреальский договор положительно и согласилась прекратить производство ХФУ, что привело к поиску безопасных для жизни альтернатив. В развитых странах углеводороды или альтернативные средства герметизирования тары в большинстве случаев заменили ХФУ в аэрозольных баллончиках. Гидрохлорфторуглеводороды (ГХФУ), которые на 95 % менее разрушительны для O_3 , чем ХФУ, используются при производстве полистироловой пены и в качестве охлаждающих веществ в холодильниках, а смесь пропан/бутан была разработана как альтернативное охлаждающее вещество для холодильников. Внимание должно быть теперь направлено на развивающиеся страны, которые до сих пор используют ХФУ, поскольку они дешевле.

Следует помнить, что несмотря на недавний успех в сокращении производства ХФУ, долгое время пребывания этих устойчивых соединений в атмосфере — около 40 и 150 лет в зависимости от условий — означает, что их влияние на стратосферный O_3 будет продолжаться в течение десятилетий после полного запрещения их производства. Это подчеркивает необходимость дальнейших исследований в этой и других областях химии окружающей среды, для того чтобы полнее понять, как протекают химические реакции в природе, и оценить потенциальное воздействие, которое может оказать человеческая деятельность как в настоящее время, так и в будущем.

5.6. Литература

- Brimblecombe P., Levin A. Yu.* (eds). Evolution of the Global Biogeochemical Sulphur Cycle. — Wiley, Chichester, 1989.
- IPCC.* Radiative Forcing and Climate Change: Report of the Scientific Assessment Group (WGI) of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 1994 (в печати).
- Resteli G., Angeletti G.* (eds). Dimethyl Sulphide: Oceans, Atmosphere and Climate. — Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- Schimel D. S., Wigley T. M. L.* (eds). The Carbon Cycle. — Cambridge University Press, 1995.
- Turner B. L., Clark W. C., Kates R. W., et al.* (eds). The Earth as Transformed by Human Action. — Cambridge University Press, Cambridge, 1990.

Приложения

1. Стандартные электродные потенциалы при 25 °С

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3,06
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,70
$\text{Ce(IV)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ (in 1 M HClO_4)	1,70*
$\text{Ce(IV)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ (in 1 M HNO_3)	1,61*
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{PbO}_{2(\text{тв})} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
$\text{Ce(IV)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ (in 1 M H_2SO_4)	1,44*
$\text{Cl}_{2(\text{г})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Ce(IV)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ (in 1 M HCl)	1,28*
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_{2(\text{тв})} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-$	1,07
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0,905
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,800
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0,789
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{I}_{2(\text{тв})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,535
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,521
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,337
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{S}_{(\text{тв})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0,141
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,02
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,36
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,04

* Это более точные формальные потенциалы (E°), т. е. стандартные электродные потенциалы в определенных условиях. Они позволяют учесть неопределенности в количестве образующихся в растворе комплексов.

2. Примеры систем, поддерживающих рН

Принцип поддержания рН можно проиллюстрировать, рассмотрев простой случай для уксусной кислоты, CH_3COOH (обозначается здесь как HA) и ацетата натрия, CH_3COONa (обозначается здесь как NaA). Уксусная кислота диссоциирует в воде (H_2O) частично, тогда как ее натриевая соль диссоциирует полностью:



и

$$K_{\text{HA}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = 10^{-4,75} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \quad (3)$$

Перегруппировка дает

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-4,75} \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} \quad (4)$$

Для 0,1 молярного (m) раствора HA и NaA [для простоты допустим, что активности (a) и концентрации (c) равны] в предположении, что диссоциирует очень небольшое количество HA , имеем

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-4,75} \times \frac{0,1}{0,1} = 10^{-4,75} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \quad (5)$$

Мы знаем, что $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ (см. вставку 2.10), поэтому в нашем примере

$$\text{pH} = -\lg 10^{-4,75} = 4,75. \quad (6)$$

Для иллюстрации принципа поддержания рН рассмотрим, что произойдет, когда 0,005 молей NaOH: (гидроксид натрия, сильное основание) добавлено к 1 л 0,1 м HA и NaA. Добавленная щелочь взаимодействует с ионами водорода (H^+), вызывая диссоциацию HA в количестве, эквивалентном добавленному NaOH [уравнение (1)]; концентрация HA уменьшается, а концентрация A^- увеличивается на равное ей количество:

$$aH^+ = 10^{-4,75} \times \frac{(0,1 - 0,005)}{0,1 + 0,005} = 1,61 \times 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \quad (7)$$

Теперь рН становится

$$pH = -\lg 1,61 \times 10^{-5} = 4,79. \quad (8)$$

Величина рН изменяется незначительно, поскольку избыток недиссоциированной HA диссоциирует, нейтрализуя добавленные OH^- . Буферирование будет продолжено, если имеется избыток HA. Если в раствор добавлена кислота, то H^+ будут взаимодействовать с избытком A^- , что приведет к возрастанию концентрации HA и уменьшению концентрации A^- на количество, эквивалентное добавленным H^+ , приводя к такому же буферному действию. Раствор HA и NaA является эффективным буфером, поскольку его компоненты могут вступать в реакцию, нейтрализуя и кислоту, и основание.

Напротив, если 0,005 молей NaOH добавлено к 1 л воды, рН возрастет до 11,7, как показано ниже:

$$K_w = aOH^- \cdot aH^+ = 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2} \text{ (см. вставку 3.1)}. \quad (9)$$

Таким образом,

$$aH^+ = K_w / aOH^- \quad (10)$$

и поэтому

$$pH = -\lg aH^+ = -\lg (K_w / aOH^-). \quad (11)$$

Следовательно, если 0,005 молей OH^- добавлены к 1 л воды (вновь предполагаем, что активности и концентрации равны), то

$$pH = -\lg (10^{-14} / 0,005) = 11,7. \quad (12)$$

В природных водах буферная система включает в себя слабую кислоту — угольную кислоту (H_2CO_3) — и связанные с ней анионы — бикарбонаты (HCO_3^-) и карбонаты (CO_3^{2-}). При рН 4–9 HCO_3^- является преобладающим анионом. В следующем примере мы пренебрежем CO_3^{2-} (и опять допустим, что активности и концентрации равны).

Во-первых, можно переписать уравнение (4) для системы HCO_3^- :

$$a\text{H}^+ = K_{\text{HCO}_3^-} \times \frac{a\text{H}_2\text{CO}_3}{a\text{HCO}_3^-} \quad (13)$$

и вычислить используемые составляющие [уравнения (14–17)]. При 25 °С константа равновесия для уравнения (1) во вставке 3.13 определена как

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{a\text{HCO}_3^- \cdot a\text{H}^+}{a\text{H}_2\text{CO}_3} = 4 \times 10^{-7} = 10^{-6,4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \quad (14)$$

(см. также вставку 2.12), тогда как взаимосвязь между парциальным давлением диоксида углерода ($p\text{CO}_2$) и H_2CO_3 :



Таким образом,

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a\text{H}_2\text{CO}_3}{a\text{CO}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}} = \frac{a\text{H}_2\text{CO}_3}{p\text{CO}_2} = 0,04 = 10^{-1,4} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}) \quad (16)$$

(см. также вставку 2.12) и поэтому

$$a\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-1,4} \times p\text{CO}_2 \quad (17)$$

Теперь уравнение (13) может быть переписано:

$$a\text{H}^+ = 10^{-6,4} \times \frac{10^{-1,4} \times p\text{CO}_2}{a\text{HCO}_3^-} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \quad (18)$$

Рассмотрим случай для реки Маккензи, где $\text{HCO}_3^- = 1,8 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см. табл. 3.9) и атмосферное $p\text{CO}_2 = 3,6 \times 10^{-4} \text{ атм}$.

$$a\text{H}^+ = 10^{-6,4} \times \frac{10^{-1,4} \cdot 3,6 \times 10^{-4}}{1,8 \times 10^{-3}} = 10^{-6,4} \times 0,008 = 3,2 \times 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (19)$$

$$\text{pH} = -\lg a\text{H}^+ = -\lg 3,2 \times 10^{-9} = 8,49. \quad (20)$$

Несмотря на то, что эти расчеты упрощены, они служат для иллюстрации метода, которым можно рассчитать pH. На практике pH большинства природных вод, содержащих HCO_3^- и CO_3^{2-} , поддерживаются между pH 7 и 9.

Предметный указатель

- Авиационных двигателей выхлопы 48
Авогадро число 27
Автотранспорт 53, 60
Азот 27, 30, 32, 140, 196
— аминокруппы белков 141
— газообразный 19, 140
— круговорот 196
Азота диоксид 54, 55
— оксиды 54, 58, 61
Азотфиксирующие бактерии/водоросли 140
Активации энергия 87
Активности коэффициенты 169
Алеврито-глинистые осадочные породы 67, 68
Аллофан 115
Альбит 127
Альдегиды 58
Алюминий 18, 101, 109, 120, 129
Алюмосиликаты 80
Алюмо-фульватные комплексы 113
Аммоний 244
Амфиболы 85
Анион 73
Анортит 89
Арагонит 175
Аргон 29, 32
Атмосфера 18, 25
— валовой состав незагрязненного воздуха 32
— вертикальное строение 28
— городская 49
— источники 37
— — биологические 40
— — геохимические 37
— — природные 37
— — твердые вещества 40
— образование 18
— следовые вещества 44
— — — время пребывания 46
— состав 25
— устойчивое состояние или равновесие 32
— эволюция 21
Атомы 14
- Базальтовая океаническая кора 183
Балтийское море 201—203
Бензол 43
— канцерогенный эффект 59
— кольцо 43
Бензо(α)пирен 43, 50
Бериллий 16
Бермуды 142
Бикарбонат 88
Биологический круговорот 198
Биотит 103
Боксит 110, 112
Большая Багамская отмель 174
Большой Барьерный риф, Австралия 175
Большой Взрыв 15
Бор 16
Боуена реакционные ряды 97
Бром 42, 44
- Ван-дер-Ваальса* силы 107, 108
Великобритания, контроль за поступлением удобрений 142
Вода 19, 32, 68
— биологические процессы 133
— каталитическая роль 86
— морская 32, 42, 123, 151, 163
— — антропологическое воздействие на главные ионы 193
— — баланс запасов главных ионов 189
— — гидротермальная циркуляция через срединные океанические хребты 182, 183
— — гидротермальные источники 184
— — — отложения 193
— — — процессы 182
— — главных ионов химия 160
— — карбонатов осаждение 169
— — катионы 152
— — — обмен 168, 169
— — кислотность 38
— — первичная продуктивность 196
— — поведение по типу питательных веществ 195

- — растворенные металлы 193, 194, 200, 204
- — реакции как источники главных ионов 188
- — — — сток главных ионов 185
- — — — с участием сульфатов и калия 189
- — — — содержание алюминия 200, 205
- — — — вольфрама 194, 195
- — — — диоксида углерода 223
- — — — кадмия 200, 203
- — — — кремния 200
- — — — марганца 200
- — — — молибдена 194, 195
- — — — нитратов 199, 201
- — — — свинца 205, 206
- — — — фосфора 196, 199, 200, 202
- — — — цинка 200, 203
- — химические компоненты 192
- питьевая, максимальная концентрация нитратов 143
- потребление растениями 220
- почвенная 129
- свойства 69
- химия 122
- см. также* Океаны
- Водород 15
- атом 14
- связи 70
- фтористый 39
- Водорода перекись 64
- Воды дренажные 82
- — кислотность 82, 85
- — сточные 135, 157, 159
- — на Бермудах 142
- Водяные пары 19
- Воздуха загрязнение 58
- — влияние на здоровье 58
- — последствия 60
- — *см. также* Смог
- Вольфрам 195
- Восточное Тихоокеанское Поднятие, черный курильщик 185
- Время пребывания 36, 46
- Вулканы 37, 39, 68, 239
- Выветривание 70, 81
- в Альпах 92
- — тропическом климате 93
- — зоны 111
- кинетика реакций минералов 93
- кислотный гидролиз 88, 91, 92
- контроль скоростей 92, 95
- обратные реакции 190
- окисление 82
- — органического вещества 87
- — поверхность полевых шпатов 91
- — растворение 82
- — сложных силикатов 89
- — твердые продукты 99
- Вымывание 64
- Выщелачивание 109
- Гавайи 110, 113
- Газов растворимость 45
- Галапагоса горячие источники 185
- Галит (каменная соль) 82
- Гальморолит 155
- Геи гипотеза (теория) 23, 99
- Гелий 31, 39
- Гематит 86, 138
- Генри* закона константа 45, 63
- Гетеросфера 28
- Гетит 85, 86
- Гиббса* свободная энергия 94
- Гиббсит 101, 110
- Гидроксиалюминия катион 118
- Гидрологический цикл 19
- Гидросфера 19, 113
- — ионный обмен 113
- Гидротермальная конвекция 184
- Гидрохлорфторуглероды 259
- Гипс 60
- Глинистые минералы 99
- — ионный обмен 113
- — использование против загрязнения окружающей среды 116
- — — — — катализаторы из модифицированных смектитовых глин 117
- — классификация 103
- — размером порядка микрометров 114
- — состав 100
- — структура 1:1 102, 103
- — — 2:1 105—107
- — условия образования 108
- Глины красные 71
- Глобальное потепление 235
- Гомосфера 28
- Графит 86
- Грунтовые воды 68, 145
- — загрязнение 145
- — — Вавилон, Лонг-Айленд, США 147
- — — Боулинг-Грин, Кентукки, США 148, 149
- Дальтона* закон парциального давления 30

- ДДТ 212
 Дейтерий 15
 Дельты 151, 154
 — агрегация коллоидного материала 152
 — гальмозит 155
 — ионный обмен 155
 — микробиологическая деятельность 157
 — осадка отложение 153
 — процессы 151
 — — перемешивание 154
 — солонность 154, 156
 Диагенез 67
 Диатомеи 144
 Дизельный транспорт 60
 Дизоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) 21
 Диметилсульфид (ДМС) 42, 43, 241, 243—245, 249, 253, 254
 Диоксин 116
 Диссоциация 38
 Дождь 244, 246
 — кислотный 13, 46, 62, 132, 244, 246
 — уровни рН в Европе 246
 Дым 49, 51, 60
 — табачный 59

Emiliana huxleyi 177

 Железа моносульфиды 181
 — оксиды 86
 — — коллоидные 85
 — фосфат 140
 Железо 15, 110, 120, 138, 139
 — закисное 84, 86
 — окисное 84
 Железобактерии 84
 Жидкие топлива 53
 Жизни происхождение 21

 Загрязнители 48, 49, 53
 — процессы удаления 62
 — следовые 30
 Земля 13, 14, 16
 — атмосфера см. Атмосфера
 — вода на поверхности 19
 — континентальная кора 18, 25, 66, 67
 — — — верхняя, процентный минеральный состав 90
 — — — образование 16, 18
 — — — породы, катионный состав 120
 — происхождение/эволюция 18

 — радиационный баланс 235
 — спектр эмиссии 236
 Зоопланктон 176

 Известняки 60, 67, 92
 Изоморфизм 105
 Изотопы 15
 — обозначение «дельта» 248
 — серы 247, 248
 — стабильные 247, 248
 Иллит 105, 106
 Иллит-сметитовые смешаннослойные глины 107
 Ионная связь 72
 — сила 126
 Ионные соединения 121
 — соли, растворенные в воде 170
 — твердые вещества 72
 Ионы 72
 — активные концентрации (активность) 170
 — взаимодействия 171
 — морские источники 123
 — пары 171
 Испарения скорости 238

 Йод 42, 44
 Йодсодержащие органические соединения 44

 Кадмий 200
 Калий 70
 Кальцит 96, 171, 173, 177, 179
 — глубина компенсации (ГКК) 177
 Кальция карбонат 174, 225
 — — абиогенное осаждение 174
 Каменная соль (галит) 82
 Каолинит 89, 103, 104, 110, 115
 Карбонаты 179
 — осаждение 169
 Катализаторы 86
 Катион 73
 Катионного обмена емкость (ЕКО) 115
 Квазиконсервативная линия 155
 Кварц 67, 89, 90, 97, 99, 100
 — отвал пустой породы 100
 Кислород 16, 18, 23, 27, 28
 — газообразный 23, 27
 Кислота азотная 37, 244
 — кремниевая 85
 — метансульфоновая 64, 243
 — муравьиная 64
 — серная 37, 53, 60, 243

- соляная 37
- угольная 64
- уксусная 64
- фосфорная 140
- Кислотный гидролиз 88, 91, 92, 129, 132
- Кокколитофориды 176, 177
- Консервативное поведение 155, 195
- Кора см. Земля
- Кораллы 205, 206
- Кремний 16, 18, 109, 143, 196, 200
- Кристаллический фундамент 66

- Латерит 110
- Ледниковые-межледниковые колебания 165
- Ледниковый лед 68
- Лепидокрокит 86
- Леса 37, 41, 219
- Ле-Шателье* принцип 34, 88
- Лимонен 41
- Литий 16

- Магма 76, 78
- Магний 18, 185, 187
- Марганец 138, 200
- Массовое число 15
- Международная геосферно-биосферная программа (IGBP) 212, 221
- Межправительственная комиссия по изменению климата 250
- Мезопауза 28
- Мезосфера 28
- Metallogenium* 84
- Метан 32, 35, 138
- Метаногенез 138
- Метастабильность 86
- Метеориты 37
- Метиламин 43
- Метилхлорид 44, 256
- Минералов растворимость 95
- Молибден 195
- Моль 27
- 3-монохлорфенол 118
- Монреальский договор 259
- Монтмориллонит 103
- Морских отложений распределение 176
- солей поступление (циклические соли) 123
- Моря уровень, глобальный подъем 238
- Мотыльки 60
- Мочевина 41
- Мусковит 80, 90, 103, 106, 109, 113
- Мутности максимум 154

- Наземная среда 66
- Насыщения показатель 97
- Недостающий сток 232
- Не-морские-соли 244
- Не содержащий свинца бензин 58
- Никель 17
- Нитратов растворенных концентрация 143

- Облаков конденсации ядра 252, 253
- образование 37
- Обогащение свободным CO₂ из воздуха (ОССВ) 221
- Озеро Баромби Мбо, Камерун 135
- Ниос, газовая катастрофа 135—137
- Озера см. Пресные воды
- Озон 27, 45, 47, 254
- загрязняющие эффекты 61
- образование 255
- окислитель в дождевой воде 64
- ослабление работы легких 58
- разрушение 214, 255
- растений повреждение 61
- стратосферный 254—256
- Океаны 151
- апвеллинговые зоны 198
- диоксида углерода содержание 222
- микроорганизмы 42
- сезонные циклы продукции 198
- циркуляция 206
- см. также Морская вода
- Окисление 82
- степень 83
- Окислительно-восстановительные реакции 83
- Оксианионы 121, 122
- Оливин 78, 85, 90
- Оолиты 174, 175
- Опаловые силикаты (опал) 180
- Органические сульфиды 42
- Органического молекул структура 42
- Органического вещества окисление 87
- Ортоклаз 81
- Ортосиликаты 78
- Основания 38
- Охлаждающие вещества 46

- Парниковые газы 237, 250
- — потепление 99, 237, 250
- культуры 220
- Парниковый эффект 250
- Парциальное давление 31
- Пероксиацетилнитрат (ПАН) 58
- Пероксибензолнитрат 59

- Песчаник 67
 Пинен 41
 Пирит 50, 82
 Пироксены 85
 рН поддержание 128, 262
 — шкала 52
 Подкисление вод 131
 — — почвенных 132
 — — пресных 131, 132
 Полевые шпаты 80, 89, 98, 99
 — — калиевые 89
 — — плагиоклазы 89
 Полиароматические углеводороды 60
 — — полициклические 50
 Полимеризация 78
 Полихлорированные дифенилы (ПХД)
 213
 Потенциал окислительно-восстано-
 вительный 84, 138
 — — — диаграммы (Eh—рН) 138, 139
 Почвы 87, 98, 129, 241
 — ионный обмен 113
 Пресные воды 120
 — — азот 140, 141, 147
 — — азот:фосфор отношение 140, 142
 — — антропогенный привнос 135
 — — биологические процессы 133
 — — водорослевая биомасса 144, 145
 — — денитрификация 142
 — — кислород 134, 135
 — — кислородом насыщение 134
 — — механизмы переворачивания во-
 ды в озерах 137
 — — нагревание озер солнечным излу-
 чением 134
 — — органического вещества разложе-
 ние 134
 — — питательные вещества 140
 — — подкисление 130—132
 — — растворенный неорганический
 фосфор (РНФ) 140, 142, 144, 145
 — — сульфатов восстановление 138
 — — хлорофилла уровни 144
 Призма 74
 — — позиции октаэдрические 75
 — — тетраэдрические 74
 Пыль, переносимая ветром 68
Phaeocystis pouchetii 42

 Равновесия константа (K) 34
 Радикал гидроксила (ОН) 44, 46
 Радиоактивное излучение 39
 Радиоактивные изотопы 15
 Радиусов отношения правило 74, 105

 Радон газообразный 70, 71
 Распыляемые аэрозоли 46, 250, 258
 Растворимости произведение 96
 Реакций кинетика 86
 Река 66, 68, 120, 123, 125
 — Амазонка 109, 120, 126—129
 — Ганг 123, 125
 — Грейт Уз 143, 145, 157, 158
 — Иордан 128
 — Изр 141
 — Колорадо 124, 128
 — Маккензи 123, 125
 — Оникс 125
 — Ориноко 123
 — Рио Гранде 123, 128
 — Риу Негру 125—129
 — Темза 143, 159

 Свинец 58, 205
 — влияние на детей 58, 59
 — тетралкиловые соединения 58
 Связи химические 29, 30
 Сера 21, 42, 50, 239
 — в топливах 51
 — цикл 239
 — — антропогенные воздействия 239
 — — атмосферная кислотность 242
 — — влияние на климат 249
 Сероводород 241
 Серы диоксид 39, 239, 243
 — — удаление из частиц воздуха 65
 Силикаты (минералы) 70, 72, 78
 — строение 76
 — структурная организация 78
 — — — мономерные 78
 — — — с двойной цепочкой 80
 — — — слоистые 80
 — — — цепочечные 78
 Слюды 90, 113
 Сметит магниевый 113
 Сметиты 106
 — глинистые катализаторы 117
 — — — модифицированные 119
 Смог 52, 58, 60
 — Лондона 52, 53
 — Лос-Анджелеса 53, 61
 — — — по сравнению с Лондоном 57
 — — фотохимический 53, 55, 58, 59
 см. также Воздуха загрязнение
 Снег 64, 65
 Соленость 154
 Солнечное излучение 20
 Сталагмиты 88
 Сталактиты 88

- Статистическая База Данных по Энергии (ООН) 227
 Стратосфера 27, 28, 30
 Сульфиды 82, 181
 — органические 42
 Сурфактант 117, 118
- Теплота скрытая 20
 Термодинамика 94
 — константы равновесия 170
 Терпены 41
 Тетраэдр SiO_4 72, 76, 101
 Толуол 43, 59
 Тремолит 80
 Трибутилрованное олово 212, 213
 Триолит Каньона Дьявола (ТКД) 247
 Трихлорфторметан 43
 Тропопауза 28
 Тропосфера 26, 28, 30
 Турбопауза 28, 29
Theocorythium vetulum 180
Thiobacillus thiooxidans 84
- Углерода диоксид (углекислый газ) 19, 32, 228
 — — влияние увеличивающихся уровней концентрации 235
 — — глобальные запасы 228
 — — — — антропогенные потоки 231
 — — — — естественные потоки 229
 — — — — размеры резервуаров 228
 — — — — эмиссии уровень в будущем 233
 — — источники/стоки 218
 — — — — биосфера суши 218
 — — — — вулканы 39
 — — — — океаны 179, 222, 224
 — — — — сжигание ископаемого топлива 225
 — дисульфид 42, 43, 241
 — монооксид 50
 Угли 50
 Уран 70
- Парадея* постоянная 95
 Фаялит 85
 Фенол 43
 Фитопланктон 145, 157, 176, 196, 198, 254
 Фораминифера 176, 177
- Формальдегид 55
 Форстерит 78
 Фосфор 140, 196, 200, 221
 Фотосинтез 133, 134, 219
 Фотосинтезирующие растения 133
 Фтор 42
- Химическая энергия 94
 Химические уравнения 22
 Химический показатель изменения (ХПИ) 109, 110
 Химическое равновесие 33
 Хлор 256
 Хлориды 161
 Хлорфторуглероды (ХФУ) 46, 213, 254
 — альтернативы 259
 — последовательность реакций для хлора из ХФУ 48
 — продукты распада 214
 — производства ограничение 258
 Хром 83
- Цемент производства 225, 226
 Циклическая соль (привнос морских солей) 123
 Цинк 200, 203, 204
- Чезапикская бухта, США 135, 158
 Чернобыльская катастрофа 25
 Черные курильщики 184, 185, 204
- Шамозит 103
- Щелочность 128
- Эвапориты 93, 95, 123, 129, 167
 Электрический двойной слой 152, 153
 Электроотрицательность 77, 78, 83
 Электронов акцептор 83
 Элементы 14, 16
 — содержание в космосе 16
 — тяжелые 15
 Энтальпия 94
 Энстатит 80
 Энтропия 94
 Эрозия береговая 68
 Этан 43
 Этен 43

Оглавление

Предисловие	5
Благодарности	7
Обозначения и сокращения	10
Глава 1. Введение	13
1.1. Что такое химия окружающей среды	13
1.2. В начале	15
1.3. Происхождение и эволюция Земли	16
1.4. Структура этой книги	23
1.5. Литература	24
Глава 2. Атмосфера	25
2.1. Введение	25
2.2. Состав атмосферы	25
2.3. Устойчивое состояние или равновесие?	32
2.4. Природные источники	36
2.5. Реакционная способность следовых веществ в атмосфере	44
2.6. Городская атмосфера	49
2.7. Загрязнение воздуха и здоровье	58
2.8. Последствия загрязнения воздуха	60
2.9. Процессы удаления	62
2.10. Литература	65
Глава 3. Наземная среда	66
3.1. Наземная среда, кора и круговорот веществ	66
3.2. Структура силикатов	72
3.3. Процессы выветривания	81
3.4. Механизмы химического выветривания	82
3.5. Контроль скоростей реакций выветривания	92
3.6. Твердые продукты выветривания	99
3.7. Химия континентальных вод	119
3.8. Литература	150
Глава 4. Океаны	151
4.1. Введение	151
4.2. Процессы в дельтах и эстуариях	151
4.3. Химия главных ионов в морской воде	160
4.4. Химический круговорот главных ионов	163
4.5. Следовые химические компоненты в морской воде ..	192
4.6. Литература	210
Глава 5. Глобальные изменения	211
5.1. Почему химию окружающей среды следует изучать в глобальном масштабе?	211
5.2. Какие вещества включены в круговорот?	212
5.3. Цикл углерода	214
5.4. Цикл серы	239
5.5. Хлорфторуглероды и стратосферный озон	254
5.6. Литература	260
Приложения	261
Предметный указатель	265

Введение в химию окружающей среды

Химия окружающей среды становится одной из ведущих дисциплин в связи с возрастающим количеством опасных отходов, попадающих в окружающую среду, и все большим влиянием антропогенных химических соединений на глобальное потепление. В предлагаемом учебнике излагаются основные принципы, необходимые для изучения химии окружающей среды и показывается, как применяются эти принципы в локальных и глобальных масштабах и как проявляется эффект геохимических процессов во временном масштабе.

ISBN 5-03-003289-4



9 785030 032894