

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ

Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, И. Н. Петухов

УЧЕБНИК  
3-е издание



УМО СПО рекомендует



**Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, И. Н. Петухов**

# **ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ**

**УЧЕБНИК ДЛЯ СПО**

**3-е издание, переработанное и дополненное**

*Рекомендовано Учебно–методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебника для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)**

**Москва ■ Юрайт ■ 2019**

УДК 574(075.32)  
ББК 28.081.1я723  
Х46

**Авторы:**

**Хаханина Татьяна Ивановна** — профессор, доктор технических наук, профессор кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»;

**Никитина Нина Георгиевна** — кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»;

**Петухов Иван Николаевич** — старший преподаватель кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники».

**Рецензенты:**

**Кузьмина Н. П.** — доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова;

**Косоусова Л. Н.** — начальник отраслевого отдела охраны окружающей среды электронной промышленности РАСУ, заслуженный технолог Российской Федерации;

**Крутоверцев С. А.** — кандидат технических наук, генеральный директор ОАО «Практик-НЦ».

**Хаханина, Т. И.**

Х46 Химические основы экологии : учебник для СПО / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, И. Н. Петухов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 233 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-05033-2

Изложены основные закономерности функционирования экологических систем и биосферы в целом. Рассмотрены проблемы загрязнения биосферы по разделам: происхождение и эволюция Земли, гидросфера, атмосфера, озоновые дыры в атмосфере, кислотные дожди, последствия и возможные методы решения проблемы, антропогенные воздействия токсичных веществ и химических элементов, радионуклиды и их воздействие на окружающую среду.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

*Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, обучающихся по естественнонаучным специальностям, а также всех, кто интересуется вопросами экологии.*

УДК 574(075.32)  
ББК 28.081.1я723



*Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».*

© Хаханина Т. И., Никитина Н. Г., Суханова Л. С., 2012  
© Хаханина Т. И., Никитина Н. Г., Петухов И. Н., 2016,  
с изменениями

ISBN 978-5-534-05033-2

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

# Оглавление

<b>Предисловие</b> .....	<b>5</b>
<b>Глава 1. Химические элементы в биосфере</b> .....	<b>7</b>
1.1. Происхождение и эволюция Вселенной .....	7
1.2. Происхождение и эволюция Земли .....	17
1.3. Образование земной коры и атмосферы .....	19
1.4. Образование гидросферы .....	21
<i>Контрольные вопросы</i> .....	23
<b>Глава 2. Гидросфера</b> .....	<b>25</b>
2.1. Общие сведения о гидросфере Земли .....	25
2.2. Общие сведения о солености вод .....	26
2.3. Химия континентальных вод .....	27
2.4. Химия подземных вод. Загрязнение подземных вод .....	32
2.5. Химия океанических вод .....	35
2.5.1. Химический круговорот главных ионов в морской воде .....	40
2.5.2. Гидротермальная циркуляция морской воды через срединные океанические хребты (СОХ) .....	45
2.5.3. Растворенные газы .....	48
2.5.4. Органические вещества морской воды .....	50
2.6. Загрязнения гидросферы .....	54
2.6.1. Эвтрофикация водоемов. Последствия перерасхода водных ресурсов .....	54
2.6.2. Закисление вод .....	59
2.7. Химия питьевой воды .....	61
2.7.1. Состояние и охрана водных источников и объектов .....	61
2.7.2. Законодательство в области охраны водной среды .....	63
<i>Контрольные вопросы</i> .....	67
<b>Глава 3. Атмосфера</b> .....	<b>69</b>
3.1. Состав атмосферы .....	70
3.2. Реакционная способность следовых веществ в атмосфере .....	79
3.3. Атмосфера городов .....	83
3.4. Загрязнение воздуха и здоровье .....	89
3.5. Последствия загрязнения воздуха .....	90
<i>Контрольные вопросы</i> .....	92

---

<b>Глава 4. Озоновые дыры в атмосфере.</b>	
<b>Причины возникновения и последствия .....</b>	<b>94</b>
4.1. Измерение содержания озона .....	94
4.2. Разрушение озона хлорсодержащими соединениями....	103
4.3. Ограничение производства ХФУ и поиск альтернативных решений. Монреальский протокол о веществах, разрушающих озоновый слой....	106
<i>Контрольные вопросы</i> .....	111
<b>Глава 5. Кислотные дожди. Причины возникновения и последствия. Возможные методы решения проблемы ....</b>	<b>113</b>
5.1. Химические превращения загрязняющих кислотных веществ в атмосфере.....	123
5.1.1. Химические превращения соединений серы .....	123
5.1.2. Химические превращения соединений азота.....	125
5.2. Влияние кислотных осадков на биосферу и человека.....	126
5.3. Способы защиты от кислотных дождей .....	135
<i>Контрольные вопросы</i> .....	136
<b>Глава 6. Бионеорганическая химия ионов металлов. Антропогенные воздействия токсичных ионов металлов. Глобальные биогеохимические циклы элементов .....</b>	<b>138</b>
<i>Контрольные вопросы</i> .....	161
<b>Глава 7. Химия и охрана почв. Деградация почв – угроза глобального экологического кризиса .....</b>	<b>163</b>
7.1. Наноструктурная организация почв .....	165
7.2. Химический состав почв.....	168
7.3. Химическое загрязнение и охрана почв .....	173
<i>Контрольные вопросы</i> .....	178
<b>Глава 8. Радионуклиды. Антропогенные воздействия на окружающую среду .....</b>	<b>179</b>
8.1. Некоторые понятия радиохимии и радиобиологии.....	181
8.2. Естественный радиационный фон .....	184
8.3. Антропогенные источники радионуклидов, не связанные с атомной энергетикой .....	192
8.4. Поступление радионуклидов от предприятий атомной энергетики.....	193
8.5. Загрязнение природной среды при ядерных авариях ....	197
8.6. Авария на Чернобыльской АЭС .....	203
8.7. Авария на АЭС «Фукусима» .....	213
<i>Контрольные вопросы</i> .....	225
<b>Заключение .....</b>	<b>226</b>
<b>Литература .....</b>	<b>230</b>

## Предисловие

Сейчас почти ни у кого не остается сомнений не только в потенциальных, но и в реальных возможностях человечества вызвать необратимую деградацию самой крупной из известных нам экосистем — биосферы Земли. Такого рода катастрофическое явление, если оно произойдет, обесценит абсолютно все достижения человечества и, вполне вероятно, сделает невозможным его дальнейшее существование. Если задуматься о сути происходящих и прогнозируемых процессов, будь то изменение климата, окислительного потенциала атмосферы, состояния озоносферы или уменьшение биоразнообразия и продуктивности морской и континентальной биоты, то окажется, что в основе их лежит нарушение эволюционно сформировавшихся химических равновесий в окружающей среде.

К настоящему времени сложился целый комплекс научных дисциплин, объектом изучения которых являются химические процессы в окружающей среде или, иначе, химии окружающей среды. В широком понимании химия окружающей среды включает в себя все то, что изучается геохимией, гидрохимией, химией почв и химией природных соединений биологического происхождения.

Временные пределы процессов, изучаемых химией окружающей среды, составляют от долей минуты до нескольких столетий, в отличие от геохимии, охватывающей, как правило, целые геологические эпохи.

Специалисты, занимающиеся проблемами химии окружающей среды, принимают участие в решении таких важных вопросов, как истощение озонового слоя стратосферы, глобальное потепление, парниковый эффект и т.д. Кроме того, они изучают роль окружающей среды в проблемах регионального и локального масштабов, например влияние кислотных дождей и загрязнение водных ресурсов.

Для многих людей термин «химия окружающей среды» безоговорочно связан с термином «загрязнение». Мы надеемся, что данный учебник продемонстрирует ограничен-

ность такого взгляда и покажет, что предмет химии окружающей среды гораздо шире. Наша цель — показать как природные химические процессы, встречающиеся на Земле, так и существующее или возможное влияние, которое человек может оказать на природные химические системы.

Настоящее издание подготовлено на кафедре общей химии и экологии МИЭТ на базе курса «Химия окружающей среды».

Химия окружающей среды относится к циклу естественных дисциплин и является одной из дисциплин специализации.

После изучения дисциплины студент должен освоить:

***трудовые действия***

— владеть методами химического и экологического мониторинга объектов окружающей среды;

— владеть представлениями о принципах рационального природопользования и охраны окружающей среды;

***необходимые умения***

— пользоваться нормативными документами и информационными материалами для решения практических задач по охране окружающей среды;

— прогнозировать возможное негативное воздействие современных технологий на экосистемы;

***необходимые знания***

— физико-химические процессы в атмосфере, гидросфере, биосфере;

— основы учения о видах загрязнений, их причинах;

— основы природоохранного законодательства;

— принципы и организация химического и экологического мониторинга.

# Глава 1

## ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В БИОСФЕРЕ

---

После изучения данной главы студент должен:

**знать**

— объект исследования и предмет дисциплины «Химия окружающей среды»;

— современные представления о возникновении Вселенной, происхождении и эволюции Земли;

**уметь**

— определять массовое число;

**владеть**

— основами знаний об образовании земной коры и гидросферы;

— их химическом составе.

---

### 1.1. Происхождение и эволюция Вселенной

По современным представлениям, наблюдаемая нами сейчас Вселенная возникла  $13,73 \pm 0,12$  млрд лет назад из некоторого начального «сингулярного» состояния и с тех пор непрерывно расширяется и охлаждается. Согласно известным ограничениям по применимости современных физических теорий наиболее ранним моментом, допускающим описание, считается момент Планковской эпохи с температурой примерно  $10^{32}$  К (планковская температура) и плотностью около  $10^{93}$  г/см<sup>3</sup> (планковская плотность). Ранняя Вселенная представляла собой высокооднородную и изотропную среду с необычайно высокой плотностью энергии, температурой и давлением. В результате расширения и охлаждения во Вселенной произошли фазовые переходы, аналогичные конденсации жидкости из газа, но применительно к элементарным частицам.

Приблизительно через  $10^{-35}$  с после наступления Планковской эпохи (планковское время —  $10^{-43}$  с после Большого взрыва, в это время гравитационное взаимодействие отделилось от остальных фундаментальных взаимодействий) фазовый переход вызвал экспоненциальное расширение Вселенной.



На протяжении десяти миллиардов лет после «Большого взрыва» (английский термин *Big Bang*) простейшее бесформенное вещество постепенно превращалось в атомы, молекулы, кристаллы, породы, планеты. Рождались звезды, системы, состоящие из огромного количества элементарных частиц с весьма простой организацией. На некоторых планетах могли возникнуть формы жизни.

Есть ряд вопросов, на которые теория Большого взрыва ответить пока не может, однако основные ее положения обоснованы надежными экспериментальными данными, а современный уровень теоретической физики позволяет вполне достоверно описать эволюцию такой системы во времени, за исключением самого начального этапа — порядка сотой доли секунды от «начала мира». Для теории важно, что эта неопределенность на начальном этапе фактически оказывается несущественной, поскольку образующееся после прохождения данного этапа состояние Вселенной и его последующую эволюцию можно описать вполне достоверно (рис. 1.1).

Закончив на этом общее введение, переходим к более подробному изложению теории Большого взрыва и его

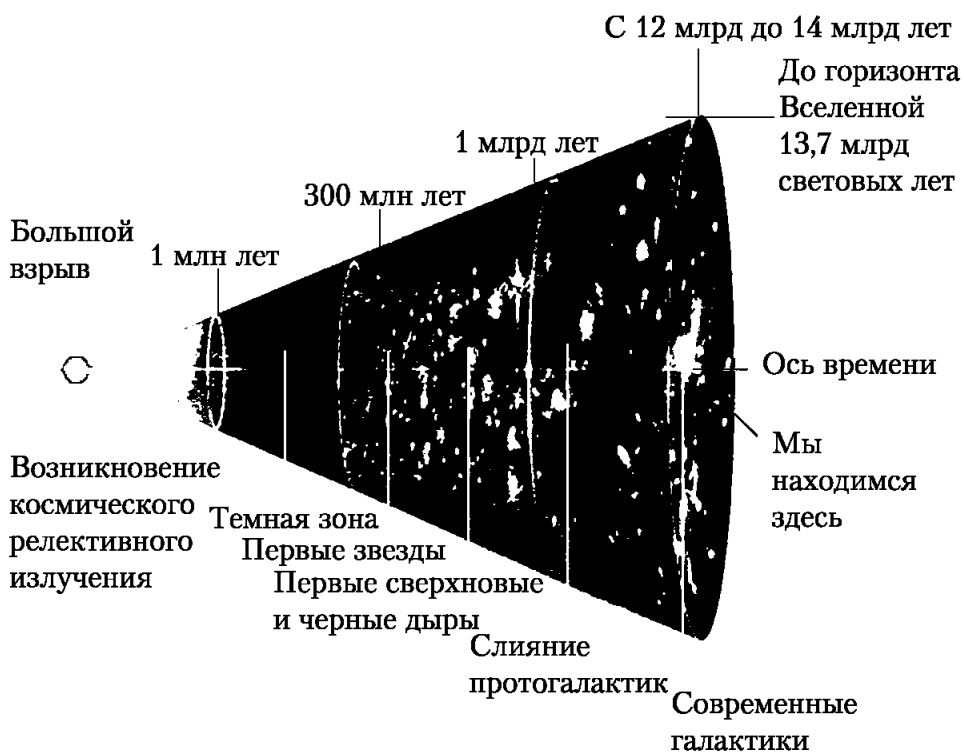


Рис. 1.1. «Компьютерная симуляция» теории Большого взрыва

последствий. Основными экспериментальными основаниями данной теории являются следующие три:

1) наблюдаемое «разбегание» далеких галактик, подчиняющееся закону Хаббла  $u = RH$ ;

2) открытие в 1964 г. Р. Пензиасом и А. Вильсоном космического фона «реликтового излучения», по интенсивности и спектральному составу эквивалентного излучению черного тела с температурой около 3 К (градусы Кельвина);

3) наблюдаемый химический состав Вселенной, состоящей приблизительно из 3/4 (по массе) водорода и 1/4 гелия с небольшой (порядка 1%) примесью прочих элементов.

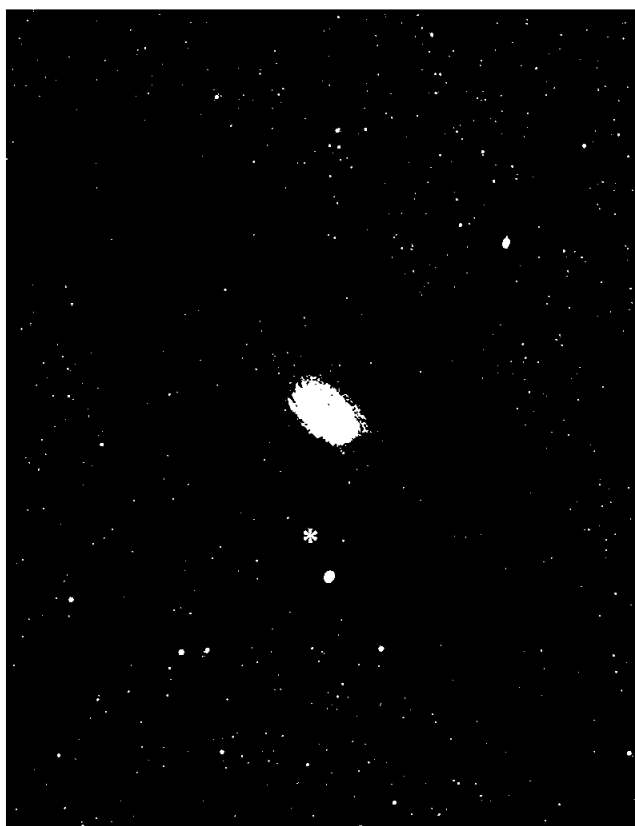
Никаких тяжелых элементов в первом поколении звезд не было — один водород и немного гелия. Затем, по мере того как такие звезды расходовали свое газовое «топливо», они взрывались, и их останки, разлетаясь во всех направлениях, попадали на поверхность соседних звезд (которые в самом начале Вселенной, естественно, находились гораздо ближе друг к другу, нежели сейчас). В результате реакций термоядерного синтеза образовывались новые элементы, более тяжелые.

Возраст Солнечной системы с ее планетами, включая Землю, определяется учеными приблизительно в 4,5 млрд лет. Большая часть известных экзопланет (т.е. планет, обнаруженных возле других звезд), имеют приблизительно тот же возраст (рис. 1.2). Ученые полагают, что это — временной порог образования планет, содержащих тяжелые элементы.

Приведенное здесь изложение теории Большого взрыва было по необходимости кратким и неполным. Более подробную информацию можно найти в книгах и на сайтах, включая сайт НАСА, в тех же источниках можно найти информацию о более поздних и пока что дискуссионных исследованиях в данной области (ранняя Вселенная, происхождение асимметрии частица — античастица и др.).

В последнее время широкое развитие получила теория возникновения звезд и планет благодаря межзвездной пыли. Что же это за субстанция такая — космическая пыль? Что заставляет людей снаряжать в космос экспедиции стоимостью в годовой бюджет небольшого государства всего лишь в надежде, а не в твердой уверенности добыть и привезти на Землю хоть крошечную горсточку межзвездной пыли?

Пылью в астрономии называют небольшие, размером в доли микрона, твердые частицы, летающие в космиче-



*Рис. 1.2.* Наша галактика с указанием месторасположения Солнечной системы

ском пространстве. Часто космическую пыль условно делят на *межпланетную* и *межзвездную*, хотя, очевидно, и межзвездный вход в межпланетное пространство не запрещен. Просто найти ее там, среди «местной» пыли, нелегко, вероятность невысока, да и свойства ее вблизи Солнца могут существенно измениться. Вот если отлететь подальше, к границам Солнечной системы, там вероятность поймать настоящую межзвездную пыль весьма велика. Идеальный вариант — вообще выйти за пределы Солнечной системы. Пыль межпланетная, во всяком случае в сравнительной близости от Земли, — материя довольно изученная. Заполняющая все пространство Солнечной системы и сконцентрированная в плоскости ее экватора, она родилась по большей части в результате случайных столкновений астероидов и разрушения комет, приблизившихся к Солнцу.

Куда интереснее пыль межзвездная. Отличительная ее особенность — наличие твердого ядра и оболочки. Ядро

состоит, по-видимому, в основном из *углерода, кремния и металлов*. А оболочка — преимущественно из намерзших на поверхность ядра газообразных элементов, закристаллизовавшихся в условиях «глубокой заморозки» межзвездного пространства (около 10 К), водорода и кислорода.

Впрочем, бывают в ней примеси молекул и посложнее. Это — аммиак, метан и даже многоатомные органические молекулы, которые налипают на пылинку или образуются на ее поверхности во время скитаний. Часть этих веществ, разумеется, улетает с ее поверхности, например, под действием ультрафиолета, но процесс этот обратимый — одни улетают, другие намерзают или синтезируются.

Сейчас в пространстве между звездами или вблизи них уже найдены, разумеется, не химическими, а физическими (т.е. спектроскопическими) методами: вода, оксиды углерода, азота, серы и кремния, хлористый водород, аммиак, ацетилен, органические кислоты (муравьиная, уксусная), этиловый и метиловый спирты, бензол, нафталин.

Нашли даже аминокислоту — глицин. Интересно было бы поймать и изучить межзвездную пыль, проникающую в Солнечную систему и наверняка падающую на Землю. Проблема по ее «отлову» нелегка, потому как сохранить свою ледяную «шубу» в солнечных лучах, тем более в атмосфере Земли, мало какой межзвездной пылинке удается. Крупные слишком сильно нагреваются — их космическая скорость не может быстро погаситься, и пылинки «обгорают». Мелкие, правда, планируют в атмосфере годами, сохраняя часть оболочки, но тут же возникает проблема найти их и идентифицировать. Есть еще одна интригующая деталь. Касается она той пыли, ядра которой состоят из углерода.

Углерод, синтезированный в ядрах звезд и уходящий в космос, например, из атмосферы стареющих (типа красных гигантов) звезд, вылетая в межзвездное пространство, охлаждается и конденсируется — почти так же, как после жаркого дня собирается в низинах туман из остывших паров воды. В зависимости от условий кристаллизации могут получиться слоистые структуры графита, кристаллы алмаза (только представьте — целые облака крошечных алмазов). А в них, возможно, как в сейфе или контейнере,

хранятся частички атмосферы очень древней звезды. Найти такие пылинки было бы огромной удачей.

Надо сказать, что само понятие космического вакуума как чего-то совершенно пустого давно осталось лишь поэтического метафорой. На самом деле все пространство Вселенной, и между звездами, и между галактиками, заполнено веществом, потоками элементарных частиц, излучением и полями — магнитным, электрическим и гравитационным. Все, что можно, условно говоря, потрогать, — это газ, пыль и плазма, вклад которых в общую массу Вселенной, по разным оценкам, составляет всего около 1–2% при средней плотности около  $10^{-24}$  г/см<sup>3</sup>. Газ в пространстве больше всего, почти 99%. В основном это водород (до 77,4%) и гелий (21%), на долю остальных приходится меньше 2% массы. А еще есть пыль — по массе ее почти в сто раз меньше, чем газа.

Хотя иногда пустота в межзвездном и межгалактическом пространствах почти идеальная: порой на один атом вещества там приходится 1 л пространства. Такого вакуума нет ни в земных лабораториях, ни в пределах Солнечной системы. Для сравнения можно привести такой пример: в 1 см<sup>3</sup> воздуха, которым мы дышим, примерно 30 000 000 000 000 000 000 (3 · 10<sup>19</sup>) молекул.

Распределена эта материя в межзвездном пространстве весьма неравномерно. Большая часть межзвездного газа и пыли образует газопылевой слой вблизи плоскости симметрии диска Галактики. Его толщина в нашей Галактике — несколько сотен световых лет. Больше всего газа и пыли, образующих гигантские молекулярные облака размером от 5 до 50 парсек (16–160 световых лет) и массой в десятки тысяч и даже миллионы масс Солнца, сосредоточено в ее спиральных ветвях (рукавах) и ядре. Но и внутри этих облаков вещество распределено тоже неоднородно. В основном объеме облака, так называемой шубе, состоящей преимущественно из молекулярного водорода, плотность частиц составляет около 100 штук на 1 см<sup>3</sup>. В уплотнениях же внутри облака она достигает десятков тысяч частиц на 1 см<sup>3</sup>, а в ядрах этих уплотнений — вообще миллионов частиц на 1 см<sup>3</sup>.

Вот этой-то неравномерности в распределении вещества во Вселенной обязаны существованием звезды, планеты и в конечном счете мы сами. Потому что именно в молекулярных облаках, плотных и сравнительно холодных,

и зарождаются звезды. Что интересно: чем выше плотность облака, тем разнообразнее оно по составу.

Дальнейшее развитие науки покажет, какие из сегодняшних представлений о происхождении галактик и звезд окажутся правильными. Но нет сомнения в том, что звезды не являются однажды созданными и вечно неизменными объектами Вселенной. Они рождаются, живут, умирают. Звезды рождаются группами, причем процесс звездообразования продолжается и в настоящее время.

При этом есть соответствие между плотностью и температурой облака (или отдельных его частей) и теми веществами, молекулы которых там встречаются. С одной стороны, это удобно для изучения облаков: наблюдая за отдельными их компонентами в разных спектральных диапазонах по характерным линиям спектра, например CO, OH<sup>-</sup> или NH<sub>3</sub>, можно «заглянуть» в ту или иную его часть. А с другой — данные о составе облака позволяют многое узнать о процессах, в нем происходящих. Кроме того, в межзвездном пространстве, судя по спектрам, есть и такие вещества, существование которых в земных условиях просто невозможно. Это ионы и радикалы. Их химическая активность настолько высока, что на Земле они немедленно вступают в реакции. А в разреженном холодном пространстве космоса они живут долго и вполне свободно. По мере «старения» ядерное топливо в недрах звезд постепенно выгорает, причем тем быстрее, чем больше звезда. При этом водородный цикл реакций сменяется гелиевым, затем в результате реакций ядерного синтеза образуются все более тяжелые химические элементы, вплоть до железа. В конце концов ядро, не получающее больше энергии от термоядерных реакций, резко уменьшается в размере, теряет свою устойчивость, и его вещество как бы падает само на себя. Происходит мощный взрыв, во время которого вещество может нагреваться до миллиардов градусов, а взаимодействия между ядрами приводят к образованию новых химических элементов, вплоть до самых тяжелых.

Взрыв сопровождается резким высвобождением энергии и выбросом вещества. Звезда взрывается — этот процесс называют вспышкой сверхновой. В конечном же счете звезда, в зависимости от массы, превратится в нейтронную звезду или черную дыру. Наверное, так все и происходит на самом деле. Во всяком случае, не вызывает сомнений тот факт, что молодых, т.е. горячих, звезд и их

скоплений больше всего как раз в туманностях, т.е. в областях с повышенной плотностью газа и пыли. Это хорошо видно на photographиях, полученных телескопами в разных диапазонах длин волн.

Разумеется, это не более чем самое грубое изложение последовательности событий. Для нас же принципиально важны два момента. Первый — какова роль пыли в процессе образования звезд? И второй — откуда, собственно, она берется? Космос очень динамичен, но протяженность большинства процессов измеряется там миллионами лет.

В общей массе космического вещества собственно пыли, т.е. объединенных в твердые частицы атомов углерода, кремния и некоторых других элементов, так мало, что ее, во всяком случае, как строительный материал для звезд, казалось бы, можно и не принимать во внимание. Однако на самом деле ее роль велика — именно она охлаждает горячий межзвездный газ, превращая его в то самое холодное плотное облако, из которого потом получают звезды.

Дело в том, что сам по себе межзвездный газ охладиться не может. Электронная структура атома водорода такова, что избыток энергии, если таковой есть, он может отдать, излучая свет в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, но не в инфракрасном диапазоне. Образно говоря, водород не умеет излучать тепло. Чтобы как следует остыть, ему нужен «холодильник», роль которого как раз и играют частицы межзвездной пыли.

Во время столкновения с пылинками на большой скорости в отличие от более тяжелых и медленных пылинок молекулы газа летают быстро — они теряют скорость и их кинетическая энергия передается пылинке. Та же нагревается и отдает избыточное тепло в окружающее пространство, в том числе в виде ИК-излучения, а сама при этом остывает. Так, принимая на себя тепло межзвездных молекул, пыль действует как своеобразный радиатор, охлаждая облако газа. По массе ее не много — около 1% массы всего вещества облака, но этого достаточно, чтобы за миллионы лет отвести избыток тепла. Когда же температура облака падает, падает и давление, облако конденсируется и из него уже могут родиться звезды. Остатки же материала, из которого родилась звезда, являются в свою очередь исходным веществом для образования планет. Вот в их состав пылинки уже входят, причем в большем количестве. Потому что, родившись, звезда нагревает и разго-

няет вокруг себя весь газ, а пыль остается летать поблизости. Ведь она способна охладиться и притягиваться к новой звезде гораздо сильнее, чем отдельные молекулы газа. В конце концов рядом с новорожденной звездой оказывается пылевое облако, а на периферии — насыщенный пылью газ.

Так рождаются газовые планеты, такие как Сатурн, Уран и Нептун. Ну а вблизи звезды появляются твердые планеты. В нашей Солнечной системе это Марс, Земля, Венера и Меркурий. Получается довольно четкое разделение на две зоны: газовые планеты и твердые. Так что Земля в значительной степени оказалась сделанной именно из межзвездных пылинок. Металлические пылинки вошли в состав ядра планеты, и сейчас у Земли огромное железное ядро. Если галактика сформировалась, то откуда в ней берется пыль — в принципе ученым понятно. Наиболее значительные ее источники — новые и сверхновые, которые теряют часть своей массы, «сбрасывая» оболочку в окружающее пространство. Кроме того, пыль рождается и в расширяющейся атмосфере красных гигантов, откуда она буквально выметается давлением излучения. В их прохладной, по меркам звезд, атмосфере (около 2,5–3 тыс. К) довольно много сравнительно сложных молекул.

Но вот загадка, не разгаданная до сих пор. Всегда считалось, что пыль — продукт эволюции звезд. Иными словами — звезды должны зародиться, просуществовать какое-то время, состариться и, скажем, в последней вспышке сверхновой произвести пыль. Только вот что появилось раньше — яйцо или курица? Первая пыль, необходимая для рождения звезды, или первая звезда, которая почему-то родилась без помощи пыли, состарилась, взорвалась, образовав самую первую пыль?

Что было вначале? Ведь когда 14 млрд лет назад произошел Большой взрыв, во Вселенной были только водород и гелий, никаких других элементов! Это потом из них стали зарождаться первые галактики, огромные облака, а в них — первые звезды, которым надо было пройти долгий жизненный путь.

Термоядерные реакции в ядрах звезд должны были «сварить» более сложные химические элементы, превратить водород и гелий в углерод, азот, кислород и т.д., а уж после этого звезда должна была выбросить все это в космос, взорвавшись или постепенно сбросив оболочку. Затем этой массе



нужно было охладиться остыть и, наконец, превратиться в пыль. Но уже через 2 млрд лет после Большого взрыва, в самых ранних галактиках, пыль была! С помощью телескопов ее обнаружили в галактиках, отстоящих от нашей на 12 млрд световых лет. В то же время 2 млрд лет — слишком маленький срок для полного жизненного цикла звезды: за это время большинство звезд не успевает состариться. Откуда в юной Галактике взялась пыль, если там не должно быть ничего, кроме водорода и гелия, — тайна.

Мало того, что межзвездная пыль выступает в роли своеобразного вселенского хладагента, возможно, именно благодаря пыли в космосе появляются сложные молекулы. Дело в том, что поверхность пылинки может служить одновременно и реактором, в котором образуются из атомов молекулы, и катализатором реакций их синтеза. Ведь вероятность того, что сразу много атомов различных элементов столкнутся в одной точке, да еще и взаимодействуют между собой при температуре чуть выше абсолютного нуля, невообразимо мала. Зато вероятность того, что пылинка последовательно столкнется в полете с различными атомами или молекулами, особенно внутри холодного плотного облака, довольно велика. Собственно, это и происходит — так образуется оболочка межзвездных пылинок из намерзших на нее встреченных атомов и молекул. На твердой поверхности атомы оказываются рядом. Мигрируя по поверхности пылинки в поисках наиболее энергетически выгодного положения, атомы встречаются и, оказываясь в непосредственной близости, получают возможность прореагировать между собой.

Поверхность частиц, особенно содержащих в ядре металл, может проявить свойства катализатора. Химики на Земле хорошо знают, что самые эффективные катализаторы — это как раз частицы размером в доли микрона, на которых собираются, а затем и вступают в реакции молекулы, в обычных условиях друг к другу совершенно «равнодушные». По-видимому, так образуется и молекулярный водород: его атомы «налипают» на пылинку, а потом улетают с нее — но уже парами, в виде молекул. Очень может быть, что маленькие межзвездные пылинки, сохранив в своих оболочках немного органических молекул, в том числе и простейших аминокислот, и занесли на Землю первые «семена жизни» около 4 млрд лет тому назад. Это, конечно, не более чем красивая гипотеза. Но в ее пользу говорит то,

что в составе холодных газопылевых облаков найдена аминокислота — глицин. Может, есть и другие, просто пока возможности телескопов не позволяют их обнаружить.

Исследовать свойства межзвездной пыли можно, разумеется, на расстоянии — с помощью телескопов и других приборов, расположенных на Земле или на ее спутниках. Но куда заманчивее межзвездные пылинки поймать, а потом уж обстоятельно изучить, выяснить — не теоретически, а практически, из чего они состоят, как устроены. Вариантов тут два. Можно добраться до космических глубин, набрать там межзвездной пыли, привезти на Землю и проанализировать всеми возможными способами. А можно попытаться вылететь за пределы Солнечной системы и по пути анализировать пыль прямо на борту космического корабля, отправляя на Землю полученные данные.

## 1.2. Происхождение и эволюция Земли

Поскольку все химические вещества построены из атомов отдельных элементов — наша задача объяснить хотя бы историю происхождения основных химических элементов. Элементы состоят из атомов — мельчайших частиц элемента, которые могут принимать участие в химических реакциях.

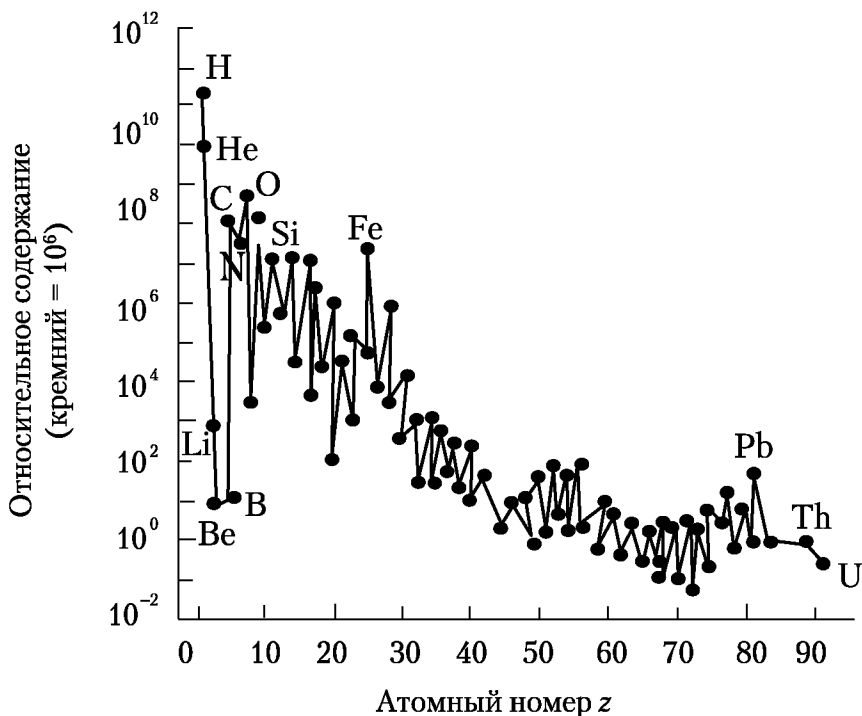
Атомы имеют три основные составляющие: протоны, нейтроны и электроны. Протоны заряжены положительно и несут массу, равную массе атома водорода. Нейтроны не заряжены и имеют массу, равную массе протона. Масса электронов составляет около  $1/1836$  массы протонов, они несут отрицательный заряд, равный (положительному) заряду протонов.

Массовое число = Число протонов ( $Z$ ) + Число нейтронов ( $N$ ). (1.1)

Из уравнения (1.1) очевидно, 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.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  (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.

*Водород* (H) и *гелий* (He) содержатся во Вселенной в наибольшем количестве как реликты самых ранних мгновений образования элементов. Однако именно процесс возникновения звезд привел к характерному относительному содержанию элементов в космосе (рис. 1.3).



**Рис. 1.3. Содержание элементов в космосе:**

относительное содержание элементов (вертикальная ось) определяется как число атомов каждого элемента, приходящееся на  $10^6$  атомов кремния, и откладывается в логарифмическом масштабе

*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.

Когда молодая Земля выросла примерно до своей современной массы, она нагрелась в основном за счет радиоактивного распада нестабильных изотопов и частично путем улавливания кинетической энергии от столкновений планетезималей. В результате такого нагрева расплавились *железо (Fe)* 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  $[x(\text{Mg}, \text{Fe}) \cdot y\text{SiO}_2]$  (рис. 1.4).

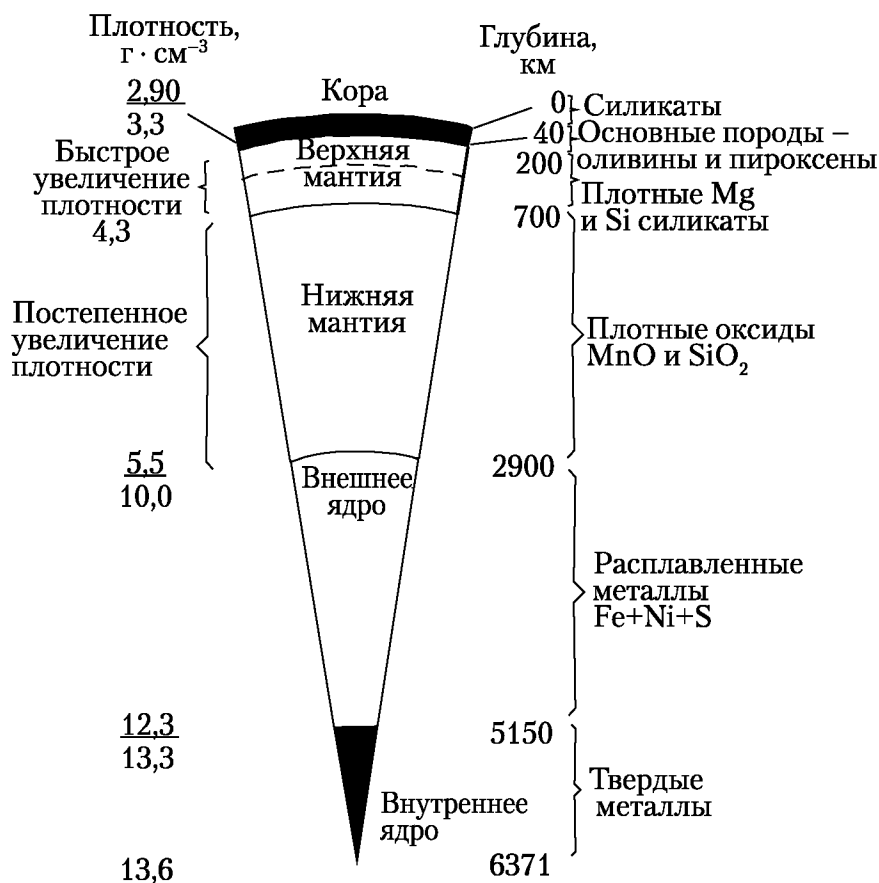


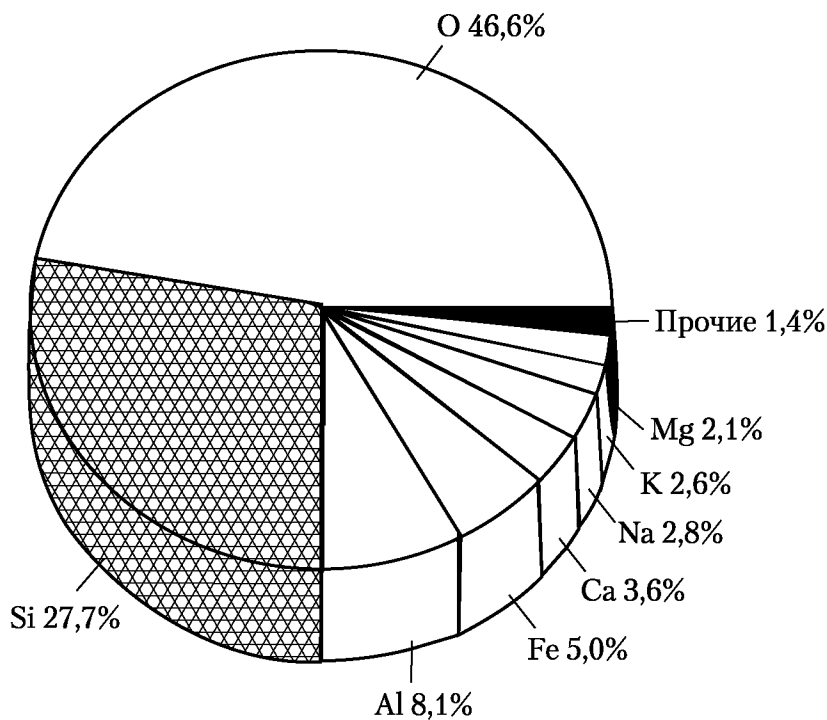
Рис. 1.4. Схематичный разрез Земли:  
содержание кремния в коре выше, чем в мантии

### 1.3. Образование земной коры и атмосферы

Земная кора 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, за образование коры и на молодой Земле, за счет них сформировалась оболочка из породы толщиной менее 0,0001% объема всей планеты.

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. 1.5) показывает, что кислород содержится в ней в наибольшем количестве, сочетаясь в разных видах с кремнием, алюминием и другими элементами с образованием силикатов.



**Рис. 1.5. Процентный химический состав основных элементов коры Земли**

На основании различных свидетельств можно предположить, что летучие элементы выделились (дегазировались) из мантии вследствие извержений вулканов, сопровождавших образование коры. Некоторые из этих газов удержались и образовали атмосферу, когда поверхностные температуры стали достаточно низкими, а гравитационное притяжение достаточно сильным.

По-видимому, первоначально атмосфера состояла из диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и азота ( $\text{N}_2$ ) с некоторым количеством водорода и паров воды. Эволюция в сторону современной кислородной атмосферы не происходила до начала развития жизни.

## 1.4. Образование гидросферы

Вода в своих трех состояниях — жидкость, лед и водяные пары — широко распространена на поверхности Земли и занимает объем 1,4 млрд км<sup>3</sup>. Почти вся эта вода (более 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%, реки — 0,0001%, почвенная влага — 0,005%, биосфера — 0,00004%). Атмосфера содержит сравнительно мало воды (в виде паров — 0,001%). В целом эти резервуары воды называют *гидросферой*.

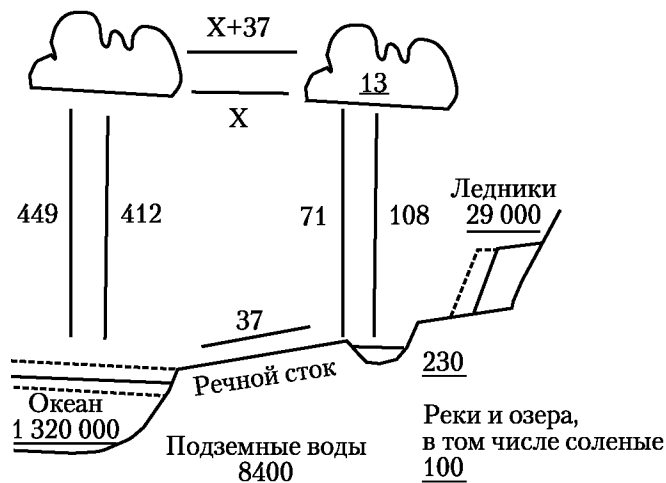
Источник воды при образовании гидросферы неясен. До 20% воды, связанной в гидроксильные  $\text{OH}^-$ -группы, содержат некоторые метеориты. Другим возможным источником могли быть бомбардирующие Землю кометы, обогащенные водяными парами. В любом случае, когда поверхность Земли остыла до 100°C, водяные 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.

Незначительное количество водяных паров проникает из атмосферы в космос, поскольку на высоте около 15 км низкие температуры вызывают их конденсацию и выпадение на более низкие уровни. Очень небольшое количество воды дегазируется в настоящее время из мантии. Исходя из 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  $0,013 \cdot 10^6$  км<sup>3</sup>), вода постоянно движется через эти резервуары. Она испа-

рывается с поверхности океанов ( $0,423 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$ ) и суши ( $0,073 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$ ) и переносится с воздушными массами ( $0,037 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$ ). Круговорот воды представлен на рис. 1.6. Каждую секунду в него вовлекаются 16,5 млн  $\text{м}^3$  воды, при этом тратится более 40 млрд МВт солнечной энергии.

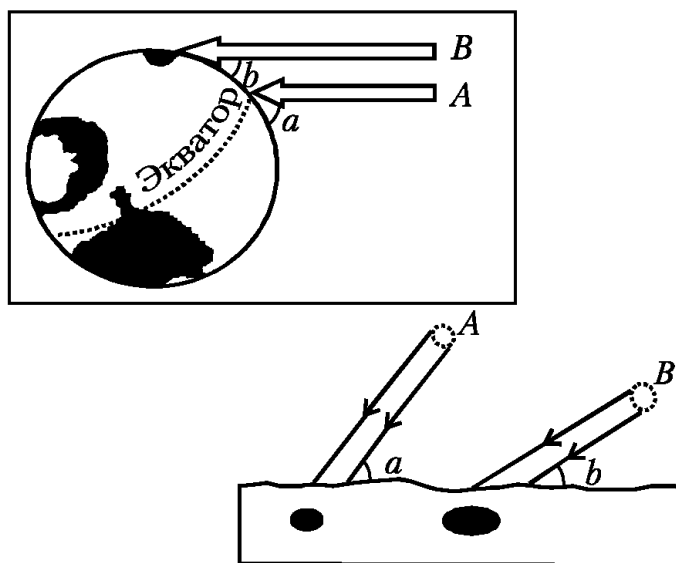
Быстрый перенос воды в атмосфере обусловливается поступающим солнечным излучением. Почти все излучение, достигающее коры, идет на испарение жидкой воды и образование атмосферных водяных паров. Энергия, используемая для этого преобразования, которая затем содержится в парах, называется *скрытой теплотой 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  $90^\circ$  на экваторе, но с увеличением широты — под все меньшими углами, приближаясь к  $0^\circ$  на полюсах (рис. 1.7).



**Рис. 1.6. Круговорот между резервуарами воды на планете:**

объемы резервуаров (подчеркнуты), тыс.  $\text{км}^3$ ; потоки влаги (испарение, перенос в атмосфере, осадки, речной сток), тыс.  $\text{км}^3/\text{ч}$ ; пределы возможных изменений уровня, зависящие от таяния или роста ледников, составляют +60 или  $-140 \text{ м}$

Как очевидно из рис. 1.7, равные количества энергии  $A$  и  $B$  распространяются на Землю в зависимости от широты с неравной интенсивностью. Это явление приводит к тому,



**Рис. 1.7. Относительное количество солнечного излучения (энергия на единицу поверхности):**

*a* — на экваторе; *b* — на полюсах

что в более высоких широтах интенсивность облучения будет меньше, чем в низких. На нижней части рисунка — поперечные сечения лучей Солнца, попадающих на поверхность Земли.

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 холоднее, 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.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение научной дисциплины «химия окружающей среды».
2. Что является объектом и предметом исследования дисциплины «химия окружающей среды»?
3. На каких фактах основываются современные представления о возникновении Вселенной?



4. Какие основные аргументы приводятся при критике и доказательстве правоты различных теорий возникновения Вселенной?
5. На каких фактах основываются современные представления о теории Большого взрыва (или английский термин *Big Bang*)?
6. Что означает субстанция космическая пыль?
7. Что заставляет людей снаряжать в космос экспедиции стоимостью в годовой бюджет небольшого государства в надежде всего лишь, а не в твердой уверенности добыть и привезти на Землю хоть крошечную горсточку межзвездной пыли?
8. На каких фактах основываются современные представления об образовании Земли?
9. В каких единицах принято выражать содержание основных элементов в коре Земли?
10. На каких фактах основываются современные представления об образовании гидросферы?

## Глава 2

# Гидросфера

---

После изучения данной главы студент должен:

**знать**

- определение гидросферы, ее глобальные проблемы, влияние на климат;
- классификацию природных вод, их ионный состав;
- что такое стратификация;
- особенности окислительно-восстановительных процессов в подземных водах;

**уметь**

- выразить концентрацию примесей в воде;

**владеть**

- основами знаний о гидросфере, ее глобальных проблемах.
- 

### 2.1. Общие сведения о гидросфере Земли

Под гидросферой Земли понимают прерывистую оболочку, образованную совокупностью океанов, морей и поверхностных вод суши, а также подземные воды, лед и снег высокогорных и полярных районов.

По выражению В. И. Вернадского, вода стоит особняком в истории нашей планеты, но воде принадлежит важнейшая роль в геологической истории Земли. Вода является одним из факторов формирования физической и химической среды, климата и погоды на нашей планете, возникновения жизни на Земле.

С полным основанием можно сказать, что наша планета является планетой воды, а не земли, так как более  $\frac{3}{4}$  ее занимают водные поверхности океанов, льдов на суше и на море, озер и болот на континентах, а над планетой плывут облака в виде скоплений парообразной воды. При углублении в толщу земной коры всегда обнаруживается вода. Она вездесуща и пронизывает все оболочки Земли, проникает в любые участки того пространства, где обитает чело-

век и все живое. Вода наполняет растения и животных, человек тоже на 70% состоит из воды. Сведения по мировым запасам воды приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

### Мировые запасы воды

Наименование объектов	Площадь распространения, млн км <sup>2</sup>	Объем, тыс. км <sup>3</sup>	Доля в мировых запасах, %	
			от общих запасов	от запасов пресных вод
Мировой океан	361,3	1 338 000	96,5	—
Подземные воды	134,8	23 400	1,7	—
в том числе подземные пресные воды	—	10 530	0,76	30,1
Почвенная влага	82,0	16,5	0,001	0,05
Ледники и постоянные снега	16,2	24 064	1,74	68,7
Подземные льды	21,0	300	0,022	0,86
Воды озер:				
пресных	1,24	91,0	0,007	0,26
соленых	0,82	85,4	0,006	—
Вода болот	2,68	11,5	0,0008	0,03
Воды рек	148,2	2,1	0,0002	0,006
Вода в атмосфере	510,0	12,9	0,001	0,04
Вода в организмах	—	1,1	0,0001	0,003
Общие запасы воды	—	1 385 984,6	100,0	—
Общие запасы пресной воды	—	35 029,2	2,53	100,0

## 2.2. Общие сведения о солёности вод

Воды в природных условиях всегда содержат растворенные соли, газы и органические вещества, количественный

состав которых меняется в зависимости от происхождения воды и окружающих условий.

Первоисточниками солей природных вод являются вещества, которые образуются при химическом выветривании изверженных пород ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.), а также вещества, которые выделялись на протяжении всей истории Земли из ее недр ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.).

**Соленость** определяется как масса в граммах неорганических ионов, растворенных в 1 кг воды. Хлориды, бромиды, карбонаты, нитраты и силикаты щелочных и щелочно-земельных элементов составляют более 99% 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.

При концентрации солей до 1 г/кг вода считается пресной, до 25 г/кг — солоноватой, более 25 г/кг — соленой. Таким образом, соленость не имеет единицы измерения, хотя ранее соленость выражали в единицах промилле ‰ (ppt) — долях неорганических ионов, приходящихся на тысячу частей воды, или других единицах.

Наименее минерализованными водами являются атмосферные осадки, в которых в среднем концентрация солей составляет около 10–20 мг/кг, затем пресные озера и реки (5–1000 мг/кг). Соленость океана колеблется около 35 г/кг (ppt). Моря имеют меньшую минерализацию. Например, Черное море — 17–22 г/кг (ppt), Балтийское — 8–16 г/кг (ppt), Каспийское — 11–13 г/кг (ppt).

### 2.3. Химия континентальных вод

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

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

Кроме того, сильное влияние на некоторые системы, обеспечивающие питьевой водой, может оказать деятельность человека.

Двадцать крупнейших рек Земли несут около 40% общего континентального стока, из которых на одну Амазонку приходится 15%. Но реки, в отличие от других малых составляющих гидросферы, являются быстрыми транспортерами воды. Вода в реках возобновляется намного быстрее, чем в любой другой части гидросферы. Поэтому, несмотря на сравнительно небольшой мгновенный запас воды в руслах, реки в течение года доставляют к устьям массу воды, равную  $4,5 \cdot 10^{19}$  г.

Реки весьма разнообразны по своим размерам, глубинам и скоростям течения. Такой гигант, как Амазонка, крупнейшая река мира, характеризуется следующими показателями:

- длина почти равна радиусу Земли;
- количество воды, проносимое через поперечное сечение, в устье составляет около 200 тыс. м<sup>3</sup>/с;
- площадь водосбора с территории 6,915 млн км<sup>2</sup>, что лишь ненамного меньше такого континента, как Австралия.

Характеристики десяти крупнейших рек мира приведены в табл. 2.2

Но большая часть рек — это средние, малые и совсем небольшие речушки и ручьи, длина которых может измеряться метрами.

Реки длиной от 101 до 200 км и площадью водосбора от 1 тыс. до 2 тыс. км<sup>2</sup> называются малыми. На территории СНГ насчитывается около 150 тыс. рек с длиной 10 км и более. Но если считать все реки с длиной много меньше 10 км, то тогда таких рек будет порядка 3 млн.

Общая длина малых, средних и больших рек превышает 3,9 млн км. В табл. 2.3 сравниваются средний глобальный химический состав речных вод и средний состав континентальной коры. Такое сравнение позволяет выделить две особенности:

- в растворенном состоянии в химическом составе пресной воды преобладают четыре металла, присутствующие в виде простых катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ );
- ионный состав растворенных веществ в пресной воде принципиально отличается от состава веществ в континентальной коре, а именно концентрация ионов в растворе ниже концентрации ионов в коре.

Таблица 2.2

**Характеристики десяти крупнейших рек мира**

№№ п/п	Наименование	Длина, км	Площадь бассейна, млн км <sup>2</sup>	Расход воды в устье, м <sup>3</sup> /с	Континент
1	Амазонка (с Мараньонном)	6437	6,915	200 000	Южная Америка
2	Миссисипи (с Миссури)	5971	3,268	18 000	Северная Америка
3	Нил	6670	2,870	3000	Африка
4	Янцзы	5800	1,808	34 000	Азия
5	Обь (с Иртышом)	5410	2,990	12 800	Азия
6	Хуанхэ	4845	0,771	1500	Азия
7	Меконг	4500	0,810	14 800	Азия
8	Амур	4440	1,855	10 900	Азия
9	Лена	4400	2,490	16 800	Азия
10	Конго	4370	3,820	41 000	Африка

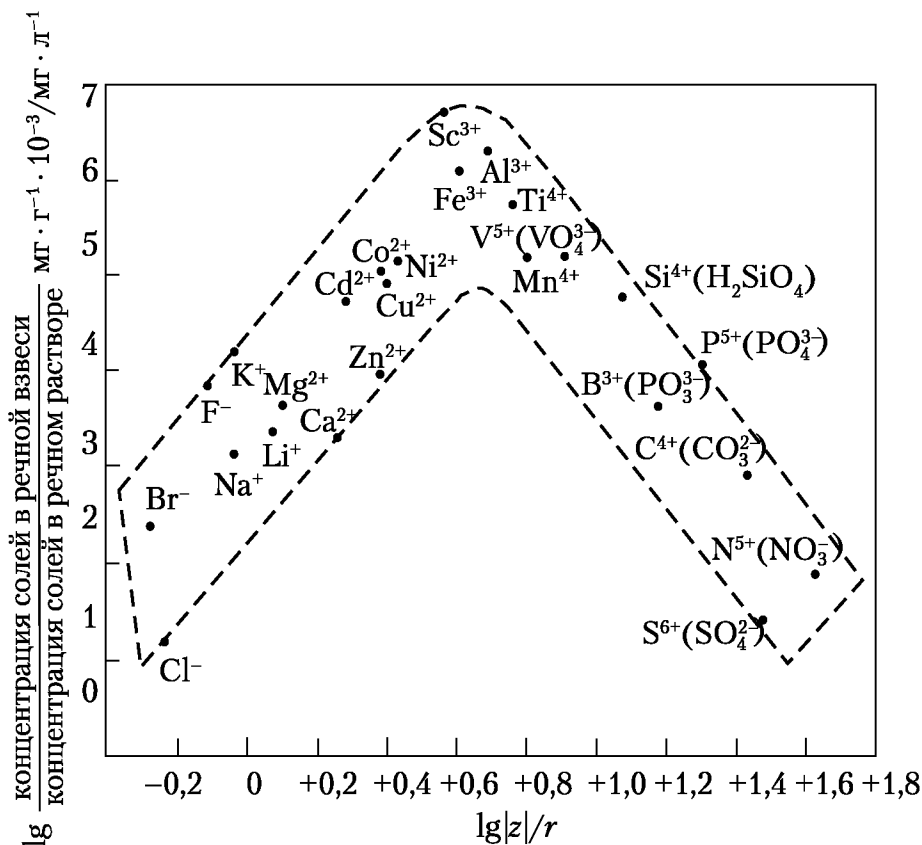
Таблица 2.3

**Сравнение среднего состава основных катионов в породах континентальной коры и речных водах**

Катионы	Континентальная кора, мг · кг <sup>-1</sup>	Речные воды, мг · кг <sup>-1</sup>
Al <sup>3+</sup>	80,0	0,05
Fe <sup>3+</sup>	35,0	0,04
Ca <sup>2+</sup>	30,0	13,0
Na <sup>+</sup>	29,0	5,2
K <sup>+</sup>	28,0	1,3
Mg <sup>2+</sup>	13,0	3,4

Общий характер растворимости солей в воде зависит от заряда и ионных радиусов  $z/r$  (рис. 2.1). Ионы с низкими значениями  $z/r$  высокорастворимы, образуют в растворе

простые ионы, и ими обогащена фаза раствора речной воды по сравнению с фазой взвеси.



**Рис. 2.1. Зависимость отношения средних концентраций солей в речной взвеси и в растворе речной воды от отношения заряд/ионный радиус для наиболее распространенных ионов этих элементов**

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 анионы (так называемые оксианионы) и снова становятся растворимыми.

Ион кальция, высвобождаемый в процессе растворения известняка, выступает в качестве индикатора процесса выветривания. Отсюда отношение  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  можно использовать для разграничения источников ионов для пресной воды — дождевого и процесса выветривания.

Когда доминирующим катионом является натрий (существенен вклад морской соли), относительное содержание  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  приближается к единице.





Концентрация раствора электролита может быть выражена через ионную силу ( $I$ ), определяемую как

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2, \quad (2.1)$$

где  $C$  — концентрация ионов  $i$ , моль · л<sup>-1</sup>;  $z_i$  — заряд иона  $i$ ;  $n$  — число ионов в растворе.

Поскольку ионная сила учитывает влияние зарядов разновалентных ионов, ее лучше использовать в качестве меры концентрации сложного раствора электролита, чем простую сумму молярных концентраций. Пресные воды имеют значения ионной силы в пределах от 10<sup>-4</sup> до 10<sup>-3</sup> моль · л<sup>-1</sup>. Морская вода имеет довольно постоянную ионную силу, равную 0,7 моль · л<sup>-1</sup>.

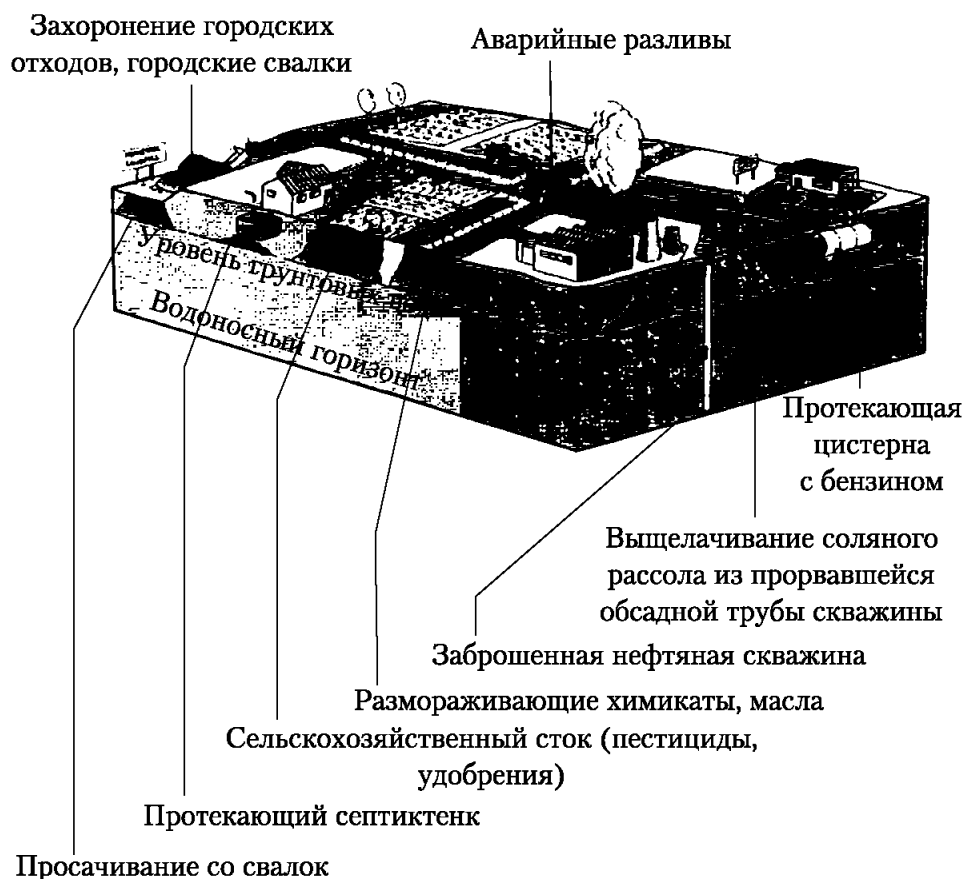
#### 2.4. Химия подземных вод. Загрязнение подземных вод

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 из антропогенных источников.

Типичные механизмы антропогенного загрязнения подземных вод приведены на рис. 2.3.

Основную угрозу для подземных вод составляют утечка из подземных цистерн, сток отходов предприятий, 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.

Химия загрязненных подземных вод мало отличается от химии загрязненных поверхностных вод. Однако процессы разложения, происходящие в течение дней или недель в поверхностных водах, могут занимать деся-



**Рис. 2.3. Типичные механизмы антропогенного загрязнения подземных вод**

тилетия в подземных водах с низкими скоростями потока и слабой микробиологической активностью. Это ограничивает возможность природной очистки посредством вымывания или биологического потребления. Восстановить же загрязненные подземные воды сложно и дорого, а во многих случаях — невозможно. Местоположение старых участков загрязнения может быть известно не точно или даже вообще неизвестно, а гидрологические условия могут способствовать разгрузке загрязненных подземных вод в виде природных ключей в реки и озера, в результате чего загрязнение распространяется на поверхностные воды.

В воде, потребляемой человеком, растворены важные для жизнедеятельности организма органические и неорганические вещества. Вода способствует электролитической

диссоциации содержащихся в ней солей, кислот и щелочей, выполняет роль катализатора разнообразных процессов обмена веществ в организме.

Для предупреждения опасности прямого или косвенного отрицательного влияния воды на здоровье и санитарные условия жизни населения большое значение имеют научно обоснованные гигиенические нормативы предельно допустимого содержания в воде химических веществ. Эти нормативы являются основой государственных стандартов качества питьевой воды и обязательны при проектировании и эксплуатации хозяйственно-питьевых (коммунальных) водопроводов.

Вода не должна содержать болезнетворных бактерий и вирусов. Водный путь распространения характерен для возбудителей холеры, брюшного тифа, паратифов и лептоспирозов, бруцеллеза. С водой в организм человека могут попасть цисты дизентерийной амебы, яйца аскарид и др.

Эпидемиологическая безопасность воды обеспечивается очисткой сточных вод и их обеззараживанием, мерами санитарной охраны водоемов, очисткой воды. Человек всегда рассматривал природный состав воды как возможную причину массовых заболеваний неинфекционной природы.

Содержание в воде хлоридов, сульфатов и продуктов разложения органических веществ (аммиак, нитраты и нитриты), а также солей азотной кислоты, широко применяемых в промышленности и в сельском хозяйстве, может вызвать их накопление в пищевых продуктах и тяжелые отравления.

В силу различных природных условий имеются районы с недостатком или избытком в воде тех или иных микроэлементов. В этих районах наблюдаются своеобразные изменения флоры и фауны. В связи с недостаточным или избыточным поступлением в организм микроэлементов с водой и с пищей среди населения встречаются характерные заболевания.

Так, недостаточное содержание фтора в питьевой воде приводит к поражению зубов. Фтор оказывает также влияние на фосфорно-кальциевый обмен и на процесс кальцификации костей.

Например, для г. Зеленограда (Москва) весьма актуальна обратная проблема — удаление фторид-ионов из водных потоков. До 1978 г. водоснабжение в Зеленограде

осуществлялось только из артезианских скважин. Повышенное содержание фтора — постоянная проблема зеленоградской воды: его избыток в воде вызывает наружное повреждение зубной эмали — флюороз. Присутствие фторид-ионов в воде даже в небольших концентрациях может вызвать серьезные поражения в органах человека и животных. Городские власти пытались решить проблему очистки воды с помощью строительства дефтораторных станций. Но это строительство нигде в нашей стране себя не оправдало. И было найдено другое решение. Тем более что город рос и подземных вод для его потребностей уже не хватало. Поэтому в Зеленоград провели ветку водовода от северной водопроводной станции Москвы. В кранах в городе стало 50% речной волжской воды. Остальная вода — артезианская.

Таким образом, регулирование качества природной среды должно начинаться с определения экологически допустимого воздействия, выработки норм такого воздействия в каждой точке среды для каждого организма и системы, например, норм предельно допустимых концентраций (ПДК) и предельно допустимых экологических нагрузок (ПДЭН).

## 2.5. Химия океанических вод

Океаны — это крупнейшие резервуары гидросферы, которые существуют по меньшей мере уже 3,8 млрд 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. Морская вода представляет собой сложный комплекс минеральных и органических компонентов и растворенных газов. Химический состав воды определяется совокупностью геохимических и биологических процессов.

Мировой океан за все время своего существования служил аккумулятором не только воды, но и приносимых ею с континентов водорастворимых неорганических соединений.

Это происходит из-за низкой минерализации испаряющейся воды; большая часть солей, попадающих в атмосферу благодаря ветрам, возвращается в океан вследствие седиментации и вымывания атмосферными осадками.

С другой стороны, вода поверхностного континентального стока постоянно привносит в океаны минеральные компоненты. В результате в океане накопилось огромное количество солей —  $4,7 \cdot 10^7$  Гт.

Еще большее количество (около  $40 \cdot 10^7$  Гт) Мировой океан потерял в предшествующие геологические эпохи в результате отделения и высыхания некоторых морей. В сравнении с общим содержанием солей в океанах количество их, вовлекаемое в ежегодный круговорот, относительно невелико (5 Гт). Основные составляющие этого круговорота представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

### Солевой баланс Мирового океана

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

Некоторое превышение приходной части солевого баланса Мирового океана над расходной частью связано со следующими факторами:

- продолжающаяся дегазация верхней мантии Земли;
- постепенное выветривание горных пород;
- увеличение ветрового (эолового) выноса;
- дополнительное поступление с речным стоком минеральных компонентов вследствие антропогенного опусты-

нивания, уничтожения лесов на огромных территориях, эрозии почв.

По составу минеральных компонентов океанические воды очень однородны. В открытых частях океанов массовое содержание солей в среднем составляет 34,7‰ (в интервале от 32,0 до 37,5‰).

Наивысшая соленость наблюдается в тропических широтах, характеризующихся наиболее высоким уровнем испарения.

Между основными химическими элементами морской воды существует довольно строгая связь, выражающаяся законом Дитмара: *в воде открытых районов океана соотношения между главными компонентами основного солевого состава постоянны и не зависят от их абсолютных концентраций* (табл. 2.5).

Таблица 2.5

### Средний химический состав морской воды

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

Примерно 99,99% массы растворенных неорганических веществ образовано перечисленными в табл. 2.5 компонентами, а также Br, F, B и Sr.

Химия основных ионов в морской воде отлична от химии поверхностных вод (табл. 2.6). Существуют три основных свойства, отражающие это отличие:

- высокая концентрация солей в морской воде, около  $35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ;
- приблизительно одинаковый химический состав морской воды с высоким содержанием ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ;
- постоянные относительные концентрации основных ионов морской воды во всех океанах Земли.

Последнее свойство хорошо иллюстрируют данные, показывающие, что относительное содержание  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ , измерен-

ное в океанических областях от Ледовитого океана до Черного моря, практически неизменно в пределах аналитических ошибок  $0,0205 \pm 0,0007$ . В океанах ионы бикарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  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, поэтому предполагается, что состав океанов контролируется очень долговременным геохимическим круговоротом.

Свидетельства о том, что соленость и ионный состав морской воды оставались примерно постоянными в течение по крайней мере последних 900 млн 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 млн лет морские эвапориты обычно идут в последовательности от секции гипс — ангидрит ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4$ ) к галиту ( $\text{NaCl}$ ).

Таблица 2.6

**Состав основных ионов в пресной и морской воде,  
ммоль · л<sup>-1</sup>**

Ион	Речная вода	Морская вода
$\text{Na}^+$	0,23	470
$\text{Mg}^{2+}$	0,14	53
$\text{K}^+$	0,03	10
$\text{Ca}^{2+}$	0,33	10
$\text{HCO}_3^-$	0,85	2
$\text{SO}_4^{2-}$	0,09	28
$\text{Cl}^-$	0,16	550
$\text{Si}^{4+}$	0,16	0,1

Горькие соли (названные так из-за их горького вкуса) выпадают на последних стадиях испарения и имеют варьирующийся состав, включая магниевые соли, бромиды, хлорид калия ( $\text{KCl}$ ) и более сложные соли, в зависимости от условий испарения (рис. 2.4).

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. Например, удвоение концентрации иона кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) при существующей в настоящее время концентрации сульфат-иона ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) не окажет влияния на последовательность осаждения, тогда как утроение концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  уже сделает это. Аналогично уменьшение или увеличение вдвое существующей в настоящее время концентрации иона калия ( $\text{K}^+$ ) повлечет за собой образование некоторых очень необычных горьких солей, не наблюдаемых до сих пор в геологической летописи.

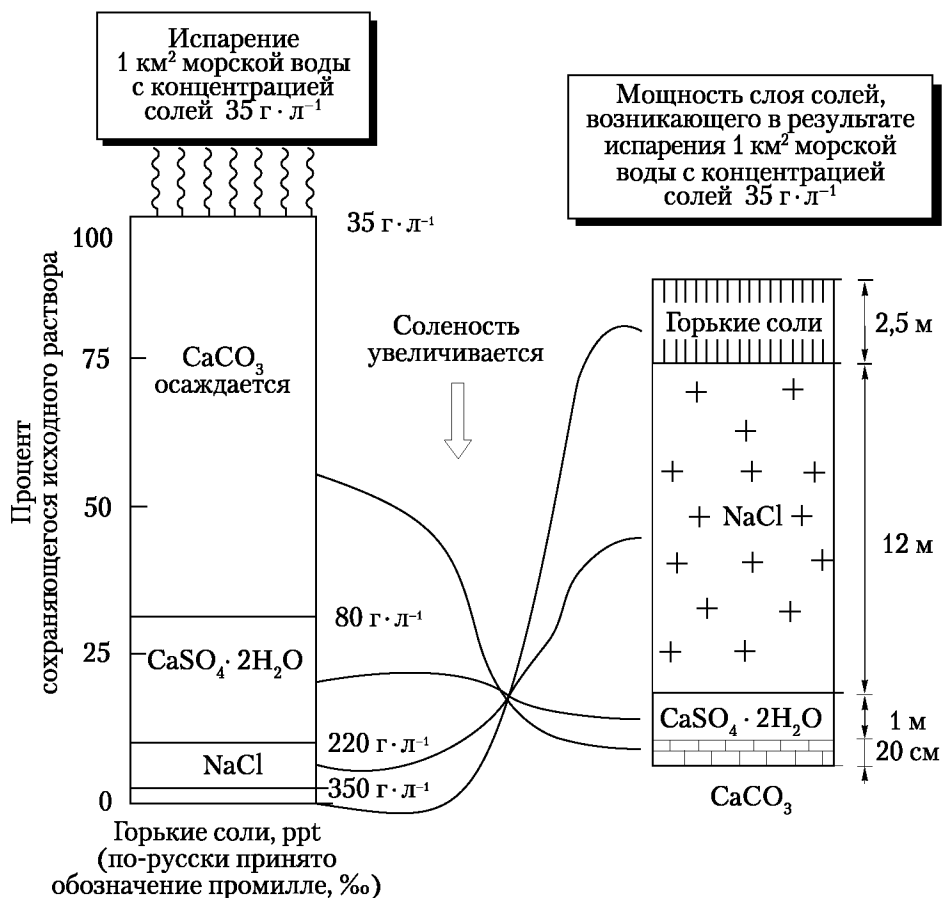
Представления об изменениях концентраций иона натрия ( $\text{Na}^+$ ) и хлора ( $\text{Cl}^-$ ) основаны на ископаемых отложениях галита. Общий объем известных отложений галита достигает около 30% от содержания  $\text{NaCl}$  в современных океанах. Если всю эту соль добавить в существующие океаны, соленость морской воды увеличилась бы примерно на 30%. 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  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в морской воде можно оценить, рассмотрев самые мощные отложения эвапоритов в геологической летописи. Например, в период миоцена (5–6 млн лет назад) в бассейнах Средиземного и Красного морей было отложено около  $28 \cdot 10^{18}$  молей  $\text{NaCl}$ . Это количество соли представляет только 4% от современной массы океанического  $\text{NaCl}$ . Можно предположить, что периодические эвапоритобразующие процессы способны только ненамного уменьшить концентрации  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в морской воде. Было высказано предположение, что соленость морской воды уменьшалась «рывками» от 45 до  $35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  за последние 570 млн лет. В течение этого времени образование одних лишь солей пермского возраста (280–230 млн 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 млн лет или около того (немного меньше, чем за четверть геологического времени).



**Рис. 2.4. Последовательный ряд и приблизительные мощности слоев солей, осаждающихся при испарении 1 км<sup>2</sup> морской воды**

### 2.5.1. Химический круговорот главных ионов в морской воде

Времена пребывания главных ионов в морской воде 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 тщатель-

ного 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.

В параграфе 2.3 было введено понятие общего характера растворимости элементов в воде, которое зависит от заряда и ионных радиусов  $z/r$  (см. рис. 2.1). Установлено, что времена пребывания главных ионов являются результатом их высокой растворимости и, следовательно, их отношений  $z/r$ . Остальные катионы с похожими отношениями  $z/r$  также имеют длительные времена пребывания (например, ион цезия  $\text{Cs}^+$ ), 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  $\text{Cl}^-$  дегазировалась из мантии Земли в виде хлористого водорода ( $\text{HCl}$ ) в очень ранний период истории Земли и с тех пор включена в круговорот эвапориты — гидросфера. Более длительное время пребывания главных ионов в морской воде приводит к тому, что она 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. Хотя у всех главных ионов время пребывания в морской воде велико, оно различается более чем на четыре порядка, показывая различную скорость выноса отдельных ионов. Поэтому должны действовать процессы, отличные от концентрирования путем испарения.

Расчет времени пребывания главных ионов в морской воде проводится на основе следующих данных: общий объем океанов равен  $1,37 \cdot 10^{21}$  л, а годовой речной поток в океаны составляет  $3,6 \cdot 10^{16}$  л · год<sup>-1</sup>.

Время пребывания в океане тогда определяется как

$$\frac{\text{Общее количество}}{\text{Приток}} = \frac{1,37 \cdot 10^{21}}{3,6 \cdot 10^{16}} = 3,8 \cdot 10^4 \text{ лет.} \quad (2.2)$$

Применив этот подход к данным табл. 2.7, легко рассчитать время пребывания в морской воде главных ионов, предположив, что:

1) растворенные соли в реках являются доминирующим источником главных ионов в морской воде;

2) применимы условия устойчивого состояния.

Первое допущение, вероятно, обоснованно, поскольку остальные источники, перечисленные в табл. 2.7, 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.

В качестве примера расчета времени пребывания рассмотрим натрий ( $\text{Na}^+$ ).

$$\text{Приток} = \frac{\text{Поток воды в реках}}{\text{Концентрация в речной воде}} \quad (2.3)$$

Для иона  $\text{Na}^+$  имеем:

$$\text{Приток} = (3,6 \cdot 10^{16}) \cdot (0,23 \cdot 10^{-3}) \text{ моль} \cdot \text{год}^{-1} = 8,28 \cdot 10^{12} \text{ моль} \cdot \text{год}^{-1}.$$

$$\frac{\text{Общее количество}}{\text{Концентрация в речной воде}} = \frac{\text{Количество воды в океанах}}{\text{Концентрация в речной воде}} \quad (2.4)$$

$$\text{Общее количество } (\text{Na}^+) = (1,37 \cdot 10^{21}) \cdot (470 \cdot 10^{-3}) \text{ моль} = 644 \cdot 10^{18} \text{ моль}.$$

$$\frac{\text{Время пребывания } (\text{Na}^+)}{\text{Приток}} = \frac{644 \cdot 10^{18} \text{ моль}}{8,28 \cdot 10^{12} \text{ моль} \cdot \text{год}^{-1}} = 78 \cdot 10^6 \text{ лет}. \quad (2.5)$$

Таблица 2.7

**Время пребывания главных ионов в морской воде**

Ион	Время пребывания ( $10^6$ лет)
$\text{Na}^+$	78
$\text{Mg}^{2+}$	14

Окончание табл. 2.7

Ион	Время пребывания ( $10^6$ лет)
$K^+$	13
$Ca^{2+}$	1,1
$HCO_3^-$	0,09
$SO_4^{2-}$	12
$Cl^-$	131

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 уровень моря. Такие крупномасштабные геологические процессы могут иметь существенное влияние на процессы выноса основных ионов из океанов. Влияние геологических недавних ледниковых — межледниковых колебаний в течение Четвертичного периода (последние 2 млн лет) имеет особенное отношение к делу (табл. 2.8, рис. 2.5).

Таблица 2.8

**Круговорот (упрощенный баланс) основных ионов  
в морской воде ( $10^{12}$  моль · год<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>**

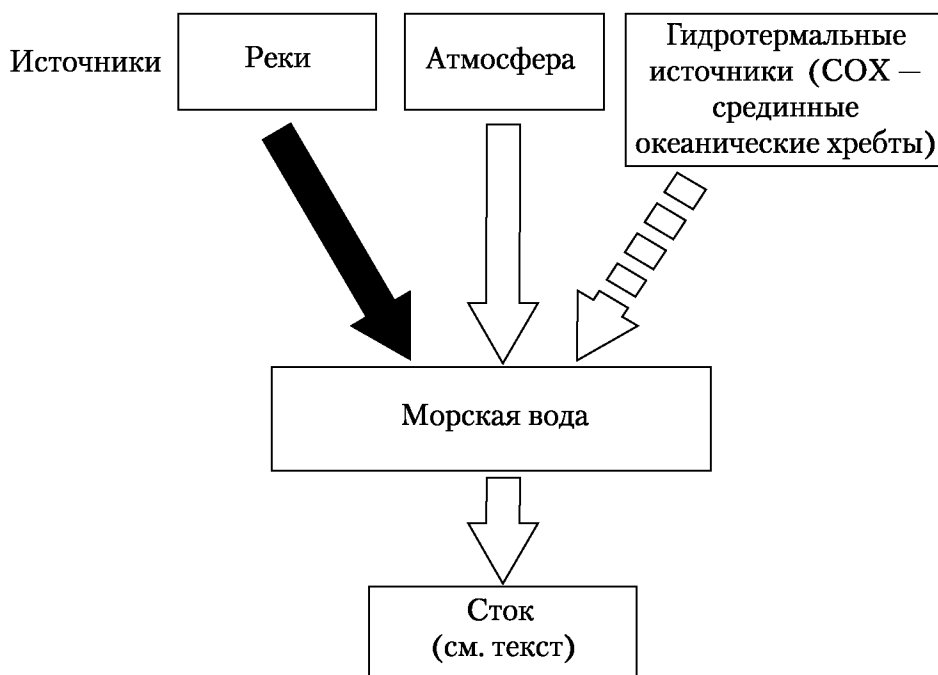
Удаление / источник								
ион	речной приток	потоки море — воздух	эвапо-риты	КО-глины	$CaCO_3$	опаловые силикаты	сульфиды	СОХ
$Cl^-$	5,8	1,1	4,7	—	—	—	—	—
$Na^+$	8,3	0,9	4,7	0,8	—	—	—	1,6
$Mg^{2+}$	5,0	—	—	0,1	0,6	—	—	-4,9

<sup>1</sup> Знак «-» означает источник; КО-глины — катионный обмен на глинистых минералах дельты; СОХ — срединные океанические хребты и другие взаимодействия базальт — морская вода.

Окончание табл. 2.8

Удаление / источник								
ион	речной приток	потоки море – воздух	эвапориты	КО-глины	CaCO <sub>3</sub>	опаловые силикаты	сульфиды	СОХ
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,2	–	1,2	–	–	–	1,2	–
K <sup>+</sup>	1,1	–	–	0,1	–	–	–	–0,8
Ca <sup>2+</sup>	11,9	–	1,2	–0,5 <sup>1</sup>	17	–	–	–4,8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	30,6	–	–	–	34	–	–2,4	–
Si	5,8	–	–	–	–	7,0	–	–1,1

Во-первых, 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 круп-



**Рис. 2.5. Модель, суммирующая привнос главных ионов в морскую воду**

(размер стрелок соответствует сравнительному значению источника привноса)

ные мелководные континентальные шельфы, области высокой биологической активности и аккумуляции биологических осадков. Во-вторых, 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. Несмотря на эти осложнения, основные механизмы удаления главных ионов из морской воды известны (см. табл. 2.8).

### **2.5.2. Гидротермальная циркуляция морской воды через срединные океанические хребты (СОХ)**

Гидротермальная циркуляция морской воды через срединные океанические хребты приводит к изменению химии некоторых главных 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.

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, 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.

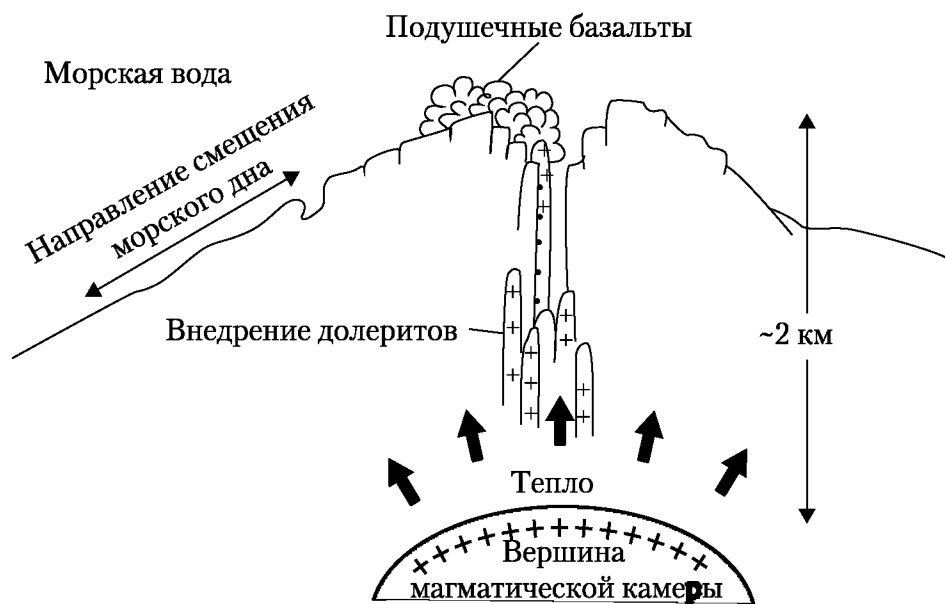
Базальтовая океаническая кора возникает на срединных океанических хребтах в процессе кристаллизации магмы, поднимающейся из магматических камер, находящихся на небольшой глубине (около 2 км) под хребтом.

Магматическую камеру и вновь образованные базальты можно рассматривать как источник тепла, локализованный под хребтом (рис. 2.6). В процессе последовательного замещения новой океанической корой более старая постепенно смещается вбок от оси хребта со скоростью несколько мил-

лиметров 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.

Глубинные воды океанов — более холодные (около  $4^{\circ}\text{C}$ ) 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, становится менее плотной, и направляет ее снова вверх сквозь кору в огромной конвективной ячейке (см. рис. 2.6).



**Рис. 2.6. Упрощенная схема строения срединного океанического хребта**

Можно рассматривать эту конвективную ячейку как состоящую из двух частей — низкотемпературного «крыла» опускающейся морской воды и высокотемпературного «крыла» поднимающейся 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. 2.6) такие воды, будучи подкисленными (типичный  $\text{pH} = 5-7$ ) 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 плум частиц ясно обозначает местоположение горячих источников. Он положил начало названию — «черные курильщики» (рис. 2.7 и 2.8). Температура, измеренная в черных курильщиках, составляет от  $200$  до  $400^\circ\text{C}$  (средняя температура около  $350^\circ\text{C}$ ). 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, кальция и, возможно, воздействуют на круговорот натрия и сульфатов.

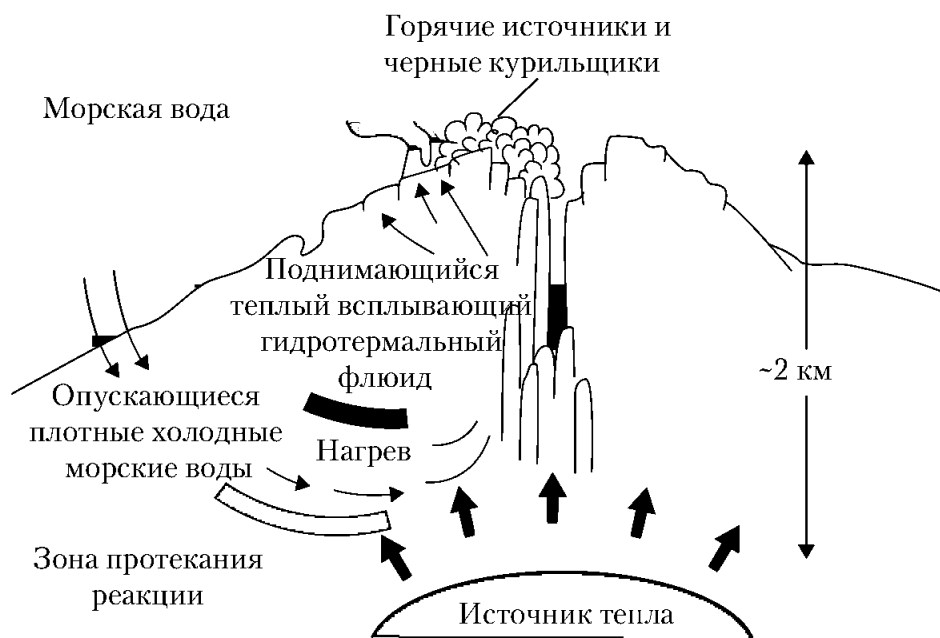


Рис. 2.7. Гидротермальная конвекция в срединном океаническом хребте





*Рис. 2.8.* Черный курильщик, Восточное Тихоокеанское поднятие

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. Причина этого — существование обогащенных Na базальтов (спилитов), предположительно образованных в результате протекания реакций с морской водой при низких температурах. Это реальное свидетельство того, что удаление Na из морской воды может происходить в процессе гидротермальной деятельности в срединных океанических хребтах.

### 2.5.3. Растворенные газы

В отличие от солевого состава содержание растворенных газов в разных частях Мирового океана значительно варьируется. Концентрации в морской воде тех или иных газов зависят в основном от деятельности внутренних источников (продукции и потребления газов морской биотой), температуры и процессов межфазного распределения.

В океанической воде находятся растворенные газы, которые образуются при обмене газами с земной атмосферой, при участии биогеохимических процессов в океане и на его дне, при дегазации мантии в районах рифовых долин и подводных вулканов. Так, если в атмосфере Земли больше всего по массе азота —  $38,6 \cdot 10^{20}$  г, кислорода —  $11,8 \cdot 10^{20}$  г и немного углекислого газа —  $2,3 \cdot 10^{18}$  г, то в растворенной атмосфере океана основу по массе состав-

ляет углекислый газ —  $1,4 \cdot 10^{20}$  г, которого почти в 100 раз больше, чем в земной атмосфере, кислород — его в океане почти в 100 раз меньше —  $1,4 \cdot 10^{19}$  г и совсем мало азота —  $1,8 \cdot 10^{15}$  г.

В целом масса растворенных в океане газов примерно в 30 раз меньше массы атмосферы Земли. В океане в заметных количествах растворены и другие газы, такие как сероводород, аргон, метан. Сероводород образует значительные скопления на отдельных участках океана. Известно, например, что Черное море с глубин 150–200 м является сероводородным до самого дна. Сероводородные пятна обнаружены и в других районах Мирового океана. В водах, насыщающих донные илы, также часто встречаются сероводородные скопления (юны). Сероводородные участки похожи на своеобразные модели бескислородного первичного океана с популяциями, предпочитающими жить без свободного кислорода. В целом растворенная в океане атмосфера тоже ближе к первичной земной, в которой углекислого газа могло быть заметно больше, а кислорода — много меньше, чем сейчас (табл. 2.9).

Таблица 2.9

**Растворимость некоторых газов в морской воде с хлорностью (соленостью) 19‰ при давлении 1 атм, ‰**

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

Концентрации газов, активно участвующих в биотических процессах ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), часто значительно отклоняются от равновесных. Для них, как правило, характерно также весьма неравномерное распределение в толще воды от поверхности до морского дна. Диоксид серы, являющийся малой составляющей морской воды (вычисленная на основании закона Генри равновесная концентрация его при хлорности 19‰, температуре 20°С и содержании в атмосфере  $340 \text{ млн}^{-1}$  составляет 0,484 мг/л, или 0,25‰),

тем не менее коренным образом определяет многие физико-химические и биологические процессы в океаносфере. Этот газ поступает в морскую воду главным образом из атмосферы в результате интенсифицируемого ветровым перемешиванием переноса молекул через поверхностный микрослой. При растворении часть  $\text{CO}_2$  образует угольную кислоту, содержание которой составляет всего лишь около 1% от равновесной концентрации  $\text{CO}_2$ .

Из других соединений углерода в наибольших количествах в морской воде содержится метан. Равновесная концентрация метана в воде с хлорностью 19‰ при  $5^\circ\text{C}$  согласно закону распределения равна  $8 \cdot 10^5\%$ .

В открытых районах океана поверхностные воды содержат метан в концентрациях, близких (несколько ниже) к равновесным, тогда как во внутренних морях и водах прибрежных районов часто наблюдается превышение равновесных концентраций на 30–80%.

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

Однако в самых верхних горизонтах концентрации падают до значений ниже равновесных. Происходит это

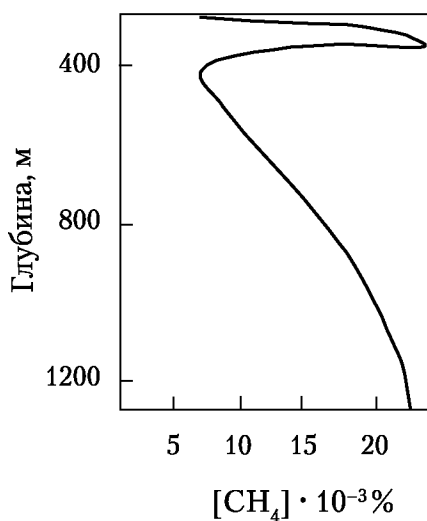


Рис. 2.9. Глубинный профиль метана в Черном море

вследствие биохимического окисления поднимающегося из зоны анаэробного синтеза метана метанотрофными микроорганизмами.

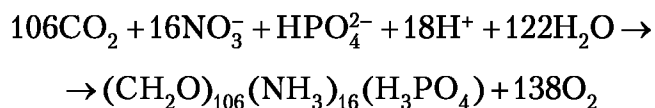
На рис. 2.9 приведен глубинный профиль содержания  $\text{CH}_4$  в воде Черного моря. На больших глубинах в насыщенных сероводородом водах концентрации метана на несколько порядков выше равновесных. По мере уменьшения глубины они также уменьшаются, но вновь возрастают в подповерхностном (фотическом) слое.

#### 2.5.4. Органические вещества морской воды

Кроме метана, в Мировом океане содержатся переменные количества многих других органических соединений.

По своему происхождению они делятся на *автохтонные*, образовавшиеся непосредственно в океане главным образом в результате биологических процессов, и *аллохтонные* (от *ἄλλος* — чужой), поступающие в океаносферу из других источников, включая антропогенные.

Кроме того, органическое вещество подразделяют на *растворенное (РОВ)*, содержащееся в составе взвесей ( $C_{\text{орг. взв}}$ ), и *нерастворенное*, содержащееся в составе *донных отложений*. Основным источником органического вещества морской воды служат автотрофные (фото- и хемосинтезирующие) организмы — фитопланктон и некоторые виды бактерий. В совокупности они образуют начальное звено трофической (пищевой) цепи Мирового океана. Процесс фотосинтеза можно описать формально с помощью следующего выражения:



В правой его части приведена гипотетическая формула органического вещества, построенная на основании изучения средних отношений атомов-органогенов в фитопланктоне из различных районов Мирового океана. Из него также следует, что в результате фотосинтеза происходит увеличение общей щелочности воды вследствие расхода ионов водорода.

Лимитирующий фактор развития фитопланктона — доступность фосфатов, нитратного азота и соединений кремния. В океане имеются огромные запасы этих компонентов, однако большая их часть находится в придонных слоях, где они выделяются в результате жизнедеятельности гетеротрофных организмов, подвергающих минерализации мертвый органический материал. Между тем фотосинтез происходит в хорошо освещенной фотической зоне толщиной до 150 м и практически прекращается при освещенности менее 1% радиации, падающей на поверхность океана. Поэтому интенсивное развитие фитопланктона происходит либо в неритических водах над шельфом, либо в районах апвеллинга — местах подъема глубинных вод, происходящего обычно на стыке холодных и теплых течений.

Биомасса фитопланктона и его продукция — органическое вещество — варьируется в разных районах океана

в широких пределах, что объясняется разным уровнем обеспеченности элементами-органогенами. Наибольшая биомасса наблюдается в водах прибрежных районов океанов и внутренних морях. Например, в Азовском море она составляет в среднем  $2,4 \text{ г/м}^3$  (от  $0,3$  до  $9 \text{ г/м}^3$ ).

В наиболее продуктивных районах синтез органического вещества происходит очень интенсивно. Так, в Средиземном море первичная продукция в апреле находится в среднем на уровне  $10 \text{ мг С/(м}^2 \cdot \text{сут)}$  в поверхностном слое воды и  $210 \text{ мг С/(м}^2 \cdot \text{сут)}$  во всем слое фотосинтеза. Значительно бóльшая продуктивность — до  $580 \text{ мг С/(м}^2 \cdot \text{сут)}$  в слое фотосинтеза наблюдается в зоне циклонального круговорота. Близкая величина характерна и для районов апвеллинга: среднесуточная интегрированная по глубине  $0\text{—}2000 \text{ м}$  продукция в Тихом океане у берегов Калифорнии находится на уровне  $560 \text{ мг С/м}^2$ .

Общая первичная продукция фитопланктона оценивается величиной  $44 \text{ Гт С/год}$ , что составляет примерно 32% продукции органического углерода ( $\text{С}_{\text{орг}}$ ), вырабатываемой растительным покровом континентов ( $141,1 \text{ Гт С/год}$ ). В ходе этого процесса из морской воды извлекаются огромные количества растворенного  $\text{CO}_2$  и выделяется свободный кислород. Растворенное органическое вещество (РОВ) океанической воды на 30—70% состоит из гумусовых веществ как аллохтонного (поступающего главным образом с речным стоком), так и автохтонного происхождения, образовавшегося в океане при гумификации детрита — мертвых остатков растительных и животных организмов. В группу РОВ входят также сахара, аминокислоты и высшие жирные кислоты.

*Сахара* в морской воде представлены в основном полисахаридами, содержание которых в водах шельфовой зоны часто превосходит  $500 \text{ мкг С/л}$ . На долю моносахаридов (глюкозы и фруктозы) приходится 10—30% общего содержания углеводов. Их концентрации в водах открытого океана находятся на уровне  $5\text{—}10 \text{ мкг С/л}$ .

*Аминокислоты* составляют всего лишь 0,2—0,3% РОВ. Средние концентрации свободных аминокислот находятся в пределах  $1,6\text{—}4,2 \text{ мкг С/л}$ , тогда как содержание связанных аминокислот обычно на порядок выше.

*Фракция жирных кислот* представлена в океанической воде соединениями  $\text{C}_{14}\text{—}\text{C}_{22}$  с различной степенью ненасыщенности (до шести двойных связей в молекуле). При этом наблюдается четко выраженное преобладание четночис-

ленных гомологов, что однозначно свидетельствует о биологическом происхождении этих соединений. Суммарные концентрации жирных кислот достигают десятков микрограммов углерода на литр. Гораздо более высокие концентрации (в 25–40 раз выше) регистрируются в придонных водах над гидротермами, где активно развиваются хемосинтезирующие микроорганизмы, использующие в качестве источника энергии восстановленные вещества ( $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$  и др.).

По мнению некоторых специалистов, главная фракция органического вещества пелагиали входит в состав взвесей. Содержание как самих взвешенных частиц, так и  $C_{\text{орг. взв}}$  сильно варьируется: в Тихом океане концентрация органического вещества взвесей находится в пределах 1,4–150, в Атлантическом — 7–620, а в Индийском — 3–390 мкг С/л. Доля органического вещества в сухой массе взвеси составляет 7–11%. Вертикальное распределение  $C_{\text{орг. взв}}$  имеет характерный профиль с максимумом в поверхностном слое воды. Например, в Тихом океане средние концентрации его (мкг С/л) с глубиной изменяются следующим образом:

0–100 м	63,7	200–1000 м	18,4
100–200 м	41,8	> 1000 м	11,2

Химический состав органического вещества взвесей говорит о его преимущественно биологическом происхождении. По данным японских исследователей, проводивших работы в южной части Тихого океана вблизи Антарктиды, оно состоит на 18,6–40,3% из углеводов, на 11,1–16,5% — из аминокислот и на 22,7–37,8% — из липидов. В последних преобладают жирные кислоты и их триглицериды, а также высшие спирты и стеринны.

Распределение взвешенных частиц по размерам характеризуется двумя максимумами: преобладают частицы с радиусом 0,5–1,0 и 25–50 мкм. Таким образом, органическое вещество — это тонкодисперсный материал с большой удельной поверхностью (50–200 м<sup>2</sup>/г). Если в столбе океанической воды с площадью поперечного сечения 1 м<sup>2</sup> содержится 2000 г взвесей, то суммарная поверхность частиц в нем может достигать  $4 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>. Большая удельная поверхность определяет высокие сорбционные характеристики взвесей, которые могут захватывать при осаждении на дно океана как растворенное органическое вещество, так

и минеральные компоненты, в частности ионы тяжелых металлов.

Скорость осаждения зависит от размеров частиц. Ниже приведены характеристические скорости осаждения (м/сут) для взвесей с диаметром частиц от 1 до 60 мкм:

1 мкм	< 0,02	15–30 мкм	0,29–0,38
2–6 мкм	0,12–0,27	60 мкм	0,43–1,1

Очевидно, что частицы малого размера не достигают дна в глубоких районах океана: карбонатные и силикатные материалы в процессе осаждения (расчетное время достижения глубины 5 км для частиц размером 1 мкм составляет более 700 лет) могут растворяться в воде с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , а органические компоненты взвесей — подвергаться микробиологическому окислению. Окислительная деструкция детрита протекает чрезвычайно быстро: мертвый фитопланктон по крайней мере на 50–60% разлагается уже в поверхностном слое воды толщиной всего лишь 100 м.

В тропических районах дна достигает только около 10% частиц. По мере опускания на дно органическое вещество детрита претерпевает значительные изменения: с одной стороны, происходит выщелачивание растворимых компонентов, а с другой — гумификация остатка. Кроме того, седиментирующие частицы становятся также ареной синтеза нового органического вещества.

В преобразовании органического вещества взвесей участвует также зоопланктон. Известно, что основным способом питания этих мельчайших морских животных является биофильтрация — улавливание мельчайших частиц взвеси из пропускаемой через организм воды. Масштабы фильтрации воды велики — до  $10^5$  км<sup>3</sup>/сут. Таким образом, микроорганизмы и животные «перехватывают» большую часть детрита. Тем не менее часть взвесей, содержащих  $C_{\text{орг}}$ , достигает дна и захоранивается в донных осадках.

## 2.6. Загрязнения гидросферы

### 2.6.1. Эвтрофикация водоемов. Последствия перерасхода водных ресурсов

Воздействия человеческого общества на гидросферу приводят к увеличению уровня содержания вредных веществ

в гидросфере, появлению новых химических соединений, частиц и чужеродных предметов, чрезмерному повышению температуры, радиоактивности и т.д.

Загрязнение вод проявляется в изменении физических и органических свойств, увеличении содержания сульфатов, хлоридов, нитратов, токсичных тяжелых металлов, сокращении растворенного в воде кислорода, появлении радиоактивных элементов, болезнетворных бактерий и других загрязнителей.

#### **Виды загрязнителей гидросферы:**

— *химические*. Здесь участвуют все виды промышленного, сельскохозяйственного производства, транспорт. Последствия представляют собой изменение естественных химических свойств воды из-за увеличения в ней вредных примесей как неорганической, так и органической природы (кислоты, щелочи, соли, нефтепродукты, пестициды, диоксины, тяжелые металлы, фенолы, аммонийный и нитритный азот);

— *биологические*. Вызываются микроорганизмами и способными к брожению органическими веществами, приводят к бактериологическому заражению (вирусы, бактерии, другие болезнетворные организмы, водоросли, дрожжевые и плесневые грибы);

— *физические*. Связаны со сбросом тепла в воду, что приводит к потрясению всего биоценоза водоемов. Источником служат подогретые сбросные воды ТЭЦ и промышленности. Повышение температуры изменяет естественные условия для водных организмов, снижает количество растворенного кислорода, изменяет скорость обмена веществ. Также к физическим загрязнениям относятся радиоактивное загрязнение вод, попадание различных взвесей в водные системы.

#### **Виды загрязнителей гидросферы по отраслям промышленности:**

1) целлюлозно-бумажный комплекс, деревообработка: органические вещества (смолы, жиры, лигнины, фенол), аммонийный азот, сульфаты, взвешенные вещества;

2) нефтегазодобыча: нефтепродукты, СПАВ, фенолы, аммонийный азот, сульфиды;

3) машиностроение, металлообработка, металлургия: тяжелые металлы, взвешенные вещества, цианиды, аммонийный азот, нефтепродукты, смолы, фенолы, фотореагенты;



4) химическая, нефтехимическая промышленность: фенолы, нефтепродукты, СПАВ, полициклические ароматические углеводороды, бензапирен, взвешенные вещества;

5) горнодобывающая, угольная промышленность: флотореагенты, минеральные взвешенные вещества, фенолы;

6) легкая, текстильная, пищевая промышленность: СПАВ, нефтепродукты, органические красители, органические вещества.

Более половины (56%) воды, используемой в различных отраслях промышленности, возвращается в природную среду в виде загрязненных сточных вод. Основную ответственность за загрязнение природных вод несут: машиностроение, включая судостроение и судоремонт (39% общего поступления загрязняющих веществ), коммунальное хозяйство (37%), цветная металлургия (7%) и сельское хозяйство (8% без учета смывов пестицидов и минеральных удобрений).

Водоемы значительно загрязняются при сбросе сточных вод, содержащих большое количество органического вещества. В таких водах быстро размножаются грибы и бактерии, что приводит к изменению структуры объектов гидросферы и уменьшению содержания растворенного в воде кислорода. Биологическое потребление кислорода (БПК) является одним из важнейших критериев уровня загрязнения водоема органическими веществами. Он определяет количество кислорода, необходимое для разложения органических загрязняющих веществ.

*Эвтрофикация* (др. греч. εὐτροφία — хорошее питание) — повышение уровня первичной продуктивности водоемов из-за повышения в них концентрации биогенных веществ, в основном азота и фосфора; часто приводит к цветению вод.

*Эвтрофикация водоемов* — обогащение рек, озер и морей биогенами, сопровождающееся повышением продуктивности растительности в водоемах. Попав в природные водоемы, биогенные элементы (например, соединения фосфора и азота) становятся питательной средой для микроорганизмов, в том числе сине-зеленых водорослей. Продукты жизнедеятельности сине-зеленых — аллергены — токсины, уже напрямую воздействующие на человека. Особенно интенсивно водоросли размножаются в хорошо прогретой воде, т.е. летом. Именно поэтому некоторые из нас обнаруживают после купания в заливе на своем теле красные пятна.

Эвтрофикация может быть результатом как естественного старения водоема, так и антропогенных воздействий (рис. 2.10). Основные химические элементы, способствующие эвтрофикации, — фосфор и азот.



Рис. 2.10. Эвтрофикация водоема

Для эвтрофных водоемов характерны богатая литоральная и сублиторальная растительность, обильный планктон. Искусственно несбалансированная эвтрофикация может приводить к бурному развитию водорослей («цветению» вод), дефициту кислорода, замору рыб и животных. Этот процесс можно объяснить малым проникновением солнечных лучей в глубь водоема (за счет фитопланктона на поверхности водоема) и, как следствие, отсутствием фотосинтеза у надонных растений, а значит, и кислорода.

*Олиготрофные озера* (от др. греч. *ὀλίγος* — незначительный, бедный, *τροφή* — питание, пища). Их воды бедны минеральным азотом и особенно фосфором, встречающимся в виде следов. Благодаря низкой плотности биоценоза в воде присутствует много кислорода, а содержание  $\text{CO}_2$  невелико, вследствие чего, в частности, отмечается нерастворимость соединений железа. Вода прозрачная, синего или зеленого цвета. К такому типу относят глубокие озера с песчаными берегами.

Кислород из атмосферы растворяется в воде крайне медленно. Следовательно, бентосные растения не только обеспечивают пищу и убежище водным животным, но и под-

держивают необходимую концентрацию растворенного  $O_2$  на глубине, выделяя его непосредственно в воду. В результате в водоеме, обедненном питательными элементами, может существовать богатый, разнообразный биоценоз из рыб, моллюсков и бентосных растений, которыми они питаются.

*Эвтрофные озера.* Их воды богаты азотом и фосфором. Обилие организмов ведет к истощению кислорода в глубинных слоях во время фаз застоя. Вода малопрозрачная, от зеленовато-коричневой до коричневой. Для таких озер характерны небольшие глубины, благоприятствующие образованию широких поясов прибрежной растительности.

*Дистрофные озера.* Это неглубокие озера с берегами, поросшими торфообразующими растениями. Вода малопрозрачна, окрашена в бурый цвет гуминовыми веществами; кислород в дефиците; реакция воды слабокислая. Между этими типами озер существуют все переходные стадии. Кроме того, одно и то же озеро (пруд) может переходить из одного типа в другой.

Процесс антропогенного эвтрофирования, вызывая быстрые и подчас необратимые нарушения функциональных связей экосистемы, приводит к ухудшению качества воды, подрыву полезной продуктивности, а иногда и к полной утрате природных ресурсов озера. Основные отрицательные последствия этого процесса — массовое развитие планктонных водорослей, появление неприятного запаха и вкуса воды, увеличение содержания органических веществ, снижение прозрачности и увеличение цветности воды. Перенасыщение воды органическим веществом стимулирует развитие сапрофитных бактерий, в том числе болезнетворных, а также водных грибов. В результате жизнедеятельности некоторых водорослей, особенно сине-зеленых, возникают токсические эффекты, приводящие к заболеваниям животных, а в отдельных случаях и человека («гаффская» и «сартландская» болезни).

На окисление огромного количества новообразованного органического вещества расходуется значительная часть содержащегося в озерной воде растворенного кислорода. В результате ценные в промысловом отношении породы рыб (лососевые, сиговые), требовательные к высокому качеству воды, вытесняются низкосортными видами, менее в этом отношении чувствительными.

В последнее время наблюдается падение уровня грунтовых вод и истощение их запасов. Потребление грунто-

вых вод превышает по скорости пополнение их запасов. В лучшем случае при этом становится дороже качать воду, но со временем скважины могут просто пересохнуть. Проблема стоит особенно остро в регионах с низким количеством осадков, где скорость пополнения очень невелика, а потребность в грунтовых водах высока из-за недостатка поверхностных водоемов.

Падение уровня грунтовых вод влияет и на поверхностные водоемы. Вспомните, что ручьи, реки и озера в значительной мере питаются за счет родников, представляющих собой выходы грунтовых вод на поверхность. По мере падения уровня грунтовых вод количество воды, вытекающей из родника, сокращается, и в конце концов он иссякает, когда уровень грунтовых вод падает ниже точки его выхода. Следовательно, это падение приводит к сокращению стока родников и, таким образом, всех поверхностных вод, что усугубляет все упомянутые выше экологические проблемы.

Веками грунтовые воды вымывали в недрах земли полости. Пока эти пространства были заполнены водой, она сама отчасти поддерживала вышележащие породы и почвы. Когда уровень грунтовых вод падает, эта опора исчезает и может происходить постепенное опускание поверхности суши, называемое *просадкой грунта*.

Из-за истощения запасов грунтовых вод возникает еще одна проблема — *подток соленой воды*. В приморских районах родники могут находиться ниже уровня океана. Пока уровень грунтовых вод на суше выше уровня океана, в водоносном горизонте сохраняется давление, поддерживающее постоянный отток пресной воды в океан, причем колодцы, расположенные вблизи него, также дают пресную воду. Однако понижение уровня грунтовых вод или большая скорость их потребления могут снизить давление в водоносном горизонте, что позволит проникать в него, а следовательно, и в колодцы соленой воде.

### 2.6.2. Закисление вод

Практически одновременно с закислением осадков был отмечен феномен закисления воды озер. (Впервые это явление в широких масштабах было обнаружено в Швеции и Норвегии, а затем в США и Канаде.) Причиной закисления вод озер является поступление на площадь водосбора озера кислот как с осадками, так и в результате сухого поглощения.

До 50-х гг. XX в. все озера Скандинавии имели нейтральную или щелочную реакцию. Озера с рН воды  $< 5,0$  практически отсутствовали. Постоянный мониторинг химического состава озерной воды в странах Северной Европы ведется сравнительно недавно, поэтому практически невозможно установить динамику изменения кислотности в 50-е и 60-е гг. прошлого столетия. Измерения, выполненные в 1970-е гг., обнаружили резкое изменение химического состава воды.

В результате выпадения кислотных атмосферных осадков в скандинавских странах, в частности в Норвегии, только за 10 лет с 1965 по 1975 г. в ряде озер рН снизился с 5,9 до 5,4. Во многих озерах Скандинавии рН воды ниже 5,0. На западе Швеции в начале 1950-х гг. значение рН воды в озерах составляло 4,9—7,6, а в последнее десятилетие он снизился до 4,1—4,9. В Канаде и США рН воды в озерах снизился до 5,0—4,0.

Из 85 000 крупных озер Швеции более 18 000 страдают от закисления, причем 4000 из них очень сильно, что нанесло непоправимый ущерб обитающим в них гидробионтам. Рыба, обитающая в 9000 озерах южного и центрального районов Швеции, испытывает самые разные отрицательные воздействия — от небольших нарушений жизненного цикла до гибели особей и даже исчезновения видов. Подобная же картина наблюдается и в более чем 100 озерах на севере Швеции.

Содержание в озерной воде свободных ионов водорода, как, впрочем, и других ионов, непостоянно во времени. Особенно резкие изменения происходят весной в период таяния снега и поступления талой воды с площади водосбора. 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 кислота. Возможна ее 20-кратная концентрация. Весной, когда тает первый снег, это имеет серьезные последствия для водных организмов и особенно для их потомства. Описанное явление носит название «рН-шок».

Кроме поступающей из атмосферы кислоты, другим важным параметром, определяющим факт и интенсивность закисления озера, является химический состав горных пород, характерных для площади водосбора и выстилающих дно озера. Наибольшему закислению подвержены

озера в районах, где преобладают изверженные породы — граниты, гнейсы, базальты — и где почвенный покров на площади водосбора достаточно тонок. Изверженные горные породы отличаются высокой химической стойкостью и поэтому не оказывают заметного влияния на химический состав вод, стекающих по площади водосбора. Также отмечались случаи закисления озер с песчаным ложем.

## 2.7. Химия питьевой воды

Вода представляет собой наиболее ценный для человека продукт, организм человека на 60—70% состоит из воды (для эмбриона на пятом месяце — на 94%). «Нельзя сказать, что вода необходима для жизни: она и есть жизнь» (Сент-Экзюпери). Вода доставляет в клетки организма питательные вещества (витамины, минеральные соли и др.) и уносит отходы жизнедеятельности. Необходимо пить, как минимум, 1,5 л воды в день, чтобы обеспечить организму достаточную термическую стабильность и не терять более 15% содержащейся в нем воды: иначе организму грозит обезвоживание.

Сегодня 99,7% воды на Земле находится в форме льда или соленой воды. Пресная вода составляет всего 0,3% этих резервов. Сюда входит речная, озерная и подземная вода. Парадоксальный факт: вода необходима для жизни, но она же является и одной из главных причин заболеваемости в мире. Опасность может быть микробиологической: вода в природе содержит множество микроорганизмов, вызывающих у человека заболевания (холера, тиф, гепатит, гастроэнтерит и др.). Загрязнение может быть и химическим, с немедленными или отсроченными последствиями. Вода должна быть не только очищена от этого загрязнения, но и быть приятной на вкус.

### 2.7.1. Состояние и охрана водных источников и объектов

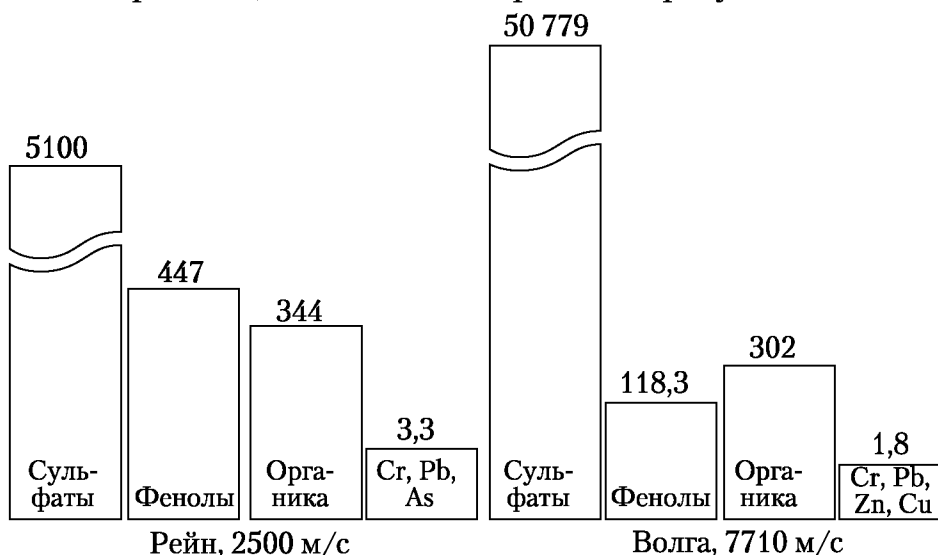
Во всех развитых странах качество воды является предметом особого внимания государственных органов, общественных движений, средств массовой информации и широких слоев населения. Экологическая ситуация в стране зависит не только от уровня загрязнения окружающей среды внутри национальных границ, но и от отношения к охране природы в соседних государствах. Многие правительства в основу своей политики в области охраны окружающей среды сегодня берут принцип тес-

ного международного сотрудничества при решении экологических проблем.

Общее мнение представителей 178 государств и 30 международных организаций, собравшихся в июне 1992 г. в Рио-де-Жанейро (Бразилия) на Конференцию ООН по окружающей среде и развитию, выражено в ее декларации — мировое сообщество должно перейти к новой модели развития, при которой потребности нынешнего и будущих поколений будут удовлетворяться при максимальном сохранении окружающей среды.

Основной ущерб водной среде наносит человек. Многие страны страдают из-за загрязнения воды. На качество воды отрицательно влияют не только отходы промышленности, стоки с полей, разливы нефтепродуктов из-за аварий и катастроф, но также и наследие прошлых времен, когда чистоте окружающей среды уделяли недостаточно внимания. В конце XX в. крупнейшие города мира имели коммунальные системы канализации и водоснабжения, в том числе и Москва.

К сожалению, даже сейчас, во втором десятилетии XXI в. мы пьем не чистую воду, загрязненную стоками, а стоки, которые разбавлены чистой водой. Вся разница между Россией и Европой только в степени загрязнения вод. Даже великий Рейн несет в устье чистую, но не натуральную воду, она вся прошла через очистные сооружения (рис. 2.11). Она была загрязнена, очищена и возвращена в реку.



**Рис. 2.11. Объемы сброса минеральных и органических веществ в бассейны Рейна (1980 г.) и Волги (1990 г.) со сточными водами, тыс. т**

Наша ситуация практически такая же. Только в России гораздо больше воды и гораздо меньше очистных сооружений (рис. 2.12).



**Рис. 2.12. Объемы сброса загрязненных сточных вод в российских городах, млн м<sup>3</sup>**

Основной вклад в загрязнение рек и других природных водных объектов вносят предприятия черной и цветной металлургии, химической и нефтехимической, нефтяной, газовой, угольной, мясной, целлюлозно-бумажной промышленности, предприятия сельского и коммунального хозяйства. Помимо промышленных загрязнений в воду, которая уже теряет способность к самоочищению, попадают удобрения с полей, а также гербициды и пестициды. В России, хотя она и обладает самым крупным на Земле хранилищем пресной воды — озером Байкал, которое способно удовлетворить потребности в питьевой воде 1,5 млрд человек, в ряде регионов существуют трудности в обеспечении населения безопасной питьевой водой.

Согласно ежегодному Национальному докладу «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Российской Федерации» в России 20% исследуемых проб питьевой воды из источников централизованного водоснабжения не отвечают гигиеническим требованиям по санитарно-химическим и 11% по микробиологическим показателям, более 4% проб представляют реальную эпидемиологическую опасность, поскольку показатель бактериального загрязнения в них в 20 и более раз превышает безопасный гигиенический норматив.

### 2.7.2. Законодательство в области охраны водной среды

Законодательство, которое мы сейчас называем экологическим, началось с законов об охране воды. Проблема охраны



вод имеет наднациональный характер, и ее эффективное решение возможно только в результате международного сотрудничества. В настоящее время мировое сообщество принимает решительные меры по охране окружающей среды. Действует Программа ООН по окружающей среде, глобальный подход к охране окружающей среды формируется на конференциях ООН по проблемам окружающей среды (Стокгольм, 1972 г.; Рио-де-Жанейро, 1992 г.).

В СССР был принят ряд законов по охране окружающей среды, которые во многих случаях игнорировались ведомствами. В Российской Федерации одним из первых принятых законов стал закон «Об охране окружающей природной среды», впервые ориентированный на рыночные принципы защиты среды обитания человека. В нем заложены принципы обеспечения долгосрочных экологических и экономических интересов населения и народного хозяйства, предусмотрен механизм контроля за соблюдением природоохранного законодательства, административные и экономические меры воздействия на нарушителей. Включение в Конституцию РФ ряда серьезных статей об охране природы придает действиям всех организаций и частных лиц, направленным на выполнение природоохранных законов, конституционный характер и обеспечивает судебную защиту.

Решение проблемы обеспечения населения России доброкачественной питьевой водой неразрывно связано с общими задачами охраны и восстановления источников водоснабжения, которые в свою очередь являются составной частью сохранения водных богатств России.

В настоящее время в России проводится широкий круг исследований, направленных на решение задач улучшения питьевого водоснабжения населения и качества питьевой воды. За последние годы утверждены:

- Федеральный закон «О питьевой воде», который регулирует отношения в области питьевого водоснабжения и устанавливает государственные гарантии по обеспечению населения питьевой водой;
- Концепция государственной политики устойчивого водопользования в Российской Федерации;
- Концепция Федеральной целевой программы «Обеспечение населения России питьевой водой».

На основе этих документов предусматривается осуществление мероприятий по комплексному решению проблем

водообеспечения населения России, в том числе по строительству и реконструкции централизованных систем водоснабжения и водоотведения; совершенствованию технологии обработки воды и средств ее подачи; созданию хозяйственного механизма водопользования, стимулирующего экономию питьевой воды.

*Питьевой* считается вода, пригодная к употреблению внутрь, доставляемая для нужд населения и отвечающая регламентированным критериям качества. В случае несоответствия воды стандартам производятся ее очистка и обеззараживание. Очистка воды — это освобождение воды от взвешенных частиц, мутности, от несвойственных ей цвета, запаха и привкусов, от избыточного содержания солей и газов. Очистка и обеззараживание воды производятся различными техническими и химическими средствами: фильтрами из пористого вещества (уголь, обожженная глина), хлором и т.п.

*Родниковая вода* — это вода подземного происхождения, питьевая или же способная стать питьевой после соответствующей обработки. *Минеральная вода* — это вода, имеющая лечебные свойства благодаря содержанию в ней тех или иных микроэлементов и минеральных солей. Свойства минеральных вод позволяют поддерживать здоровье организма и лечить некоторые болезни. *Газированная вода* — питьевая вода, обогащенная двуокисью углерода. Газированная вода более приятна на вкус, но менее полезна для организма.

Одно из основных свойств воды — ее способность, проходя в своем круговороте через известковые породы, растворять минеральные вещества, и в частности, соединения кальция, магния и карбонаты. *Жесткая вода* имеет повышенное содержание солей кальция и магния. Жесткую воду приятно пить, но она оставляет после себя накипь, удлиняет срок варки продуктов и вызывает мочекаменную болезнь почек. *Загрязнение воды* — это попадание в нее элементов, делающих ее непригодной для употребления человеком. Это может произойти на всех этапах круговорота воды (даже в атмосфере, где вода содержится в виде облаков). Происхождение загрязнения может быть коммунальное (канализация), промышленное, сельскохозяйственное и даже природное.

Наиболее пригодными для хозяйственно-питьевого водоснабжения, как правило, являются глубокие подземные воды

(артезианские, межпластовые). Они отличаются прозрачностью, отсутствием органических составляющих, постоянной температурой, однако качество воды (ее химический состав) зависит от тех пород, по которым она проходит. Практически вся природная вода требует очистки и обеззараживания. Вода, существующая в природе, никогда не бывает совершенно чистой. Она содержит растворенные в ней минеральные соли, газы и живые организмы. Только химически чистая вода не имеет вкуса, цвета и запаха. Вода, используемая человеком, должна быть доброкачественной, приятной по вкусу, запаху и внешнему виду, не оказывать вредного влияния на его здоровье, не быть причиной распространения заразных болезней. Питьевая вода должна быть прохладной, освежающей, не жесткой, не сильно минерализованной.

*Запах* воды обуславливается присутствием в ней органических веществ и процессами их разложения. В промышленных районах запах воды может быть вызван производственными сточными водами. Глубокие подземные воды могут иметь запах сероводорода или аммиака.

*Вкус* воды зависит от минерального состава, наличия в ней органических веществ и интенсивности их разложения, температуры воды и наличия газов атмосферного воздуха. Например, повышенное содержание сульфатов придает воде горьковатый привкус, хлоридов — соленый вкус, солей железа и марганца — чернильный, железистый привкус. Наибольший освежающий эффект вода имеет при температуре 7—11°C. При температуре воды выше 15°C снижаются ее вкусовые свойства и она плохо утоляет жажду.

*Прозрачность* воды зависит от количества и характера взвешенных в ней частиц почвы органического и неорганического происхождения. Наиболее распространенной причиной недостаточной прозрачности поверхностных вод являются загрязнения сточными водами.

*Качество* воды в значительной степени зависит от характера и количества растворенных в ней солей. Минерализация воды определяет ее жесткость. Последняя оказывает существенное влияние на качество воды. Жесткая вода не дает хорошую мыльную пену, такая вода обладает чернильным привкусом. Если ее вскипятить, то внутри чайника останется известковый налет. Постоянное употребление внутрь воды с повышенной жесткостью приводит к накоплению солей в организме и в конечном счете к заболеваниям суставов (артриты, полиартриты), к образованию камней в почках, желчном и мочевом пузырях.

В *питьевой* воде допускается содержание железа в количестве, не превышающем 0,3 мг/л. Кроме солей кальция, магния, которые присутствуют в воде в значительных количествах, в ней содержится в небольших количествах ряд микроэлементов (иод, фтор). Вместе с тем в воде могут содержаться и другие микроэлементы — вредные для здоровья, подлежащие строгому нормированию: содержание свинца в водопроводной воде — не более 0,1 мг/л; мышьяка — 0,05 мг/л; меди — 3 мг/л; цинка — 5 мг/л.

Если начать составлять список самых необходимых для жизни вещей, то вода, конечно, возглавит этот список. Без нее совершенно невозможна ни одна из известных форм жизни. На каждые 4,5 кг веса человеческого тела приходится 3 кг (л) воды. Главная причина того, что каждому живому существу нужна вода для поддержания жизнедеятельности, состоит в том, что живые клетки — эти главные элементы, из которых состоит все живое, — обязательно включают в себя молекулы воды. Жизненные процессы связаны с постоянным перераспределением и перемещением воды в организме.

Потребляя воду, организм человека потребляет и минеральные вещества, растворенные в ней. Вода способна доставить в человеческий организм различные вещества (как полезные, так и вредные). В течение дня взрослый человек потребляет около 2 л воды в виде напитков и 1 л — в составе так называемой твердой пищи: во фруктах, в овощах, хлебе, мясе и т.д., которые не являются абсолютно сухими продуктами, а содержат от 30 до 90% воды. Для оптимального состояния здоровья в жаркие летние и сухие зимние дни рекомендуется пить около 10 стаканов воды ежедневно, весной — около 8 стаканов. Беременным женщинам ежедневно необходимо пить на 50% больше воды. Людям, активно занимающимся спортом, рекомендуется к норме добавлять по 1 стакану воды на каждые полчаса упражнений.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение, что понимают под гидросферой Земли.
2. Какие проблемы гидросферы вы отнесли бы к глобальным? Почему?
3. С какими аномальными свойствами воды связано влияние гидросферы на климат?

4. Как выразить концентрацию примесей в воде в единицах промилле?
5. В каком виде может находиться вода в гидросфере?
6. Какие способы классификации природных вод вы знаете?
7. Какие ионы и в каком количестве следует ожидать в атмосферных осадках: а) на побережье океана; б) в районах интенсивной вулканической деятельности?
8. Назовите отличительные признаки грунтовых, артезианских и речных вод.
9. Какие анионы и катионы, содержащиеся в природных водах, называют главными? Почему?
10. Какие природные источники поступления главных ионов в подземные воды вы знаете?
11. Как и почему по данным о минерализации природных вод можно предсказать их ионный состав?
12. Почему происходит изменение химического состава воды в реках по их течению?
13. Что такое «агрессивность» природных вод?
14. Как связаны между собой значения произведения растворимости и константы равновесия процесса растворения?
15. Какие факторы, характеризующие природные системы, следует принимать во внимание при оценке константы равновесия процесса растворения?
16. Что такое жесткость воды и в каких единицах она измеряется?
17. Как классифицируют природные воды по величине жесткости? Какую жесткость имеют природные воды, наиболее широко представленные в вашей местности?
18. Какие зоны, связанные со степенью насыщения воды карбонатом кальция, выделяют в океане?
19. Как связано содержание ионов кальция в природных водах, находящихся в равновесии с карбонатными породами и диоксидом углерода, с парциальным давлением  $\text{CO}_2$  в воздухе?
20. Что такое стратификация природных водоемов? С какими причинами может быть связана стратификация водоемов?
21. Чем отличаются олиготрофные и эвтрофные водоемы в период стратификации?
22. Почему периоды водообмена в эвтрофном водоеме наиболее опасны для жизни рыб?
23. Как меняется с глубиной содержание кислорода в воде открытого океана?
24. Дайте характеристику основных особенностей окислительно-восстановительных процессов в подземных водах.
25. Как принято характеризовать интенсивность водной миграции химических элементов?

## Глава 3 АТМОСФЕРА

После изучения данной главы студент должен:

**знать**

— понятие «атмосфера Земли», ее основные компоненты и источники загрязнения;

**уметь**

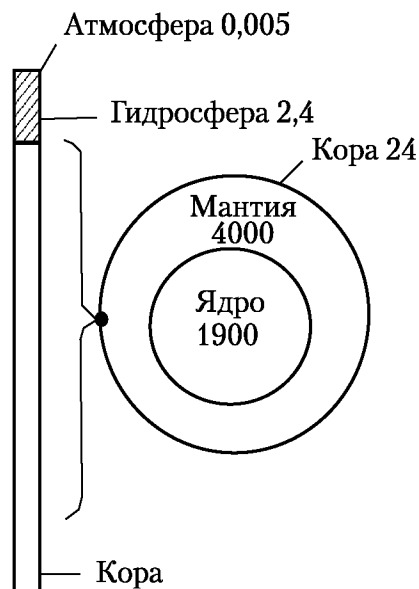
— определять зависимость температуры атмосферы от высоты над уровнем моря;

**владеть**

— основами международного законодательства об ограничении поступления парниковых газов в атмосферу.

Химия атмосферы стала предметом всеобщего беспокойства в последние два десятилетия. Изменения, происходящие в атмосфере, вызвали озабоченность политических деятелей. Судьбе атмосферы были посвящены встречи глав государств в Стокгольме, Монреале, Лондоне и Рио-де-Жанейро. Телевидение показало уникальные цветные снимки озоновой дыры, полученные при дистанционных ее измерениях, а также снимки огромных выбросов от нефтяных пожаров во время войны в Персидском заливе в 1991 г. и т.д.

Чем вызван такой интерес? Дело в том, что атмосфера является самым маленьким из геологических резервуаров Земли (рис. 3.1). Именно огра-



**Рис. 3.1. Соотношение масс основных резервуаров Земли**  
(единица измерения —  $10^{24}$  г)

ниченные размеры делают атмосферу весьма чувствительной к загрязнению. Внесение даже небольших количеств вредных веществ может привести к значительным изменениям в ее поведении.

Следует заметить, что время перемешивания атмосферы очень мало. Выбросы при крупных катастрофах, например при аварии на атомном реакторе в Чернобыле в 1986 г., чрезвычайно быстро распространяются по всему земному шару.

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.

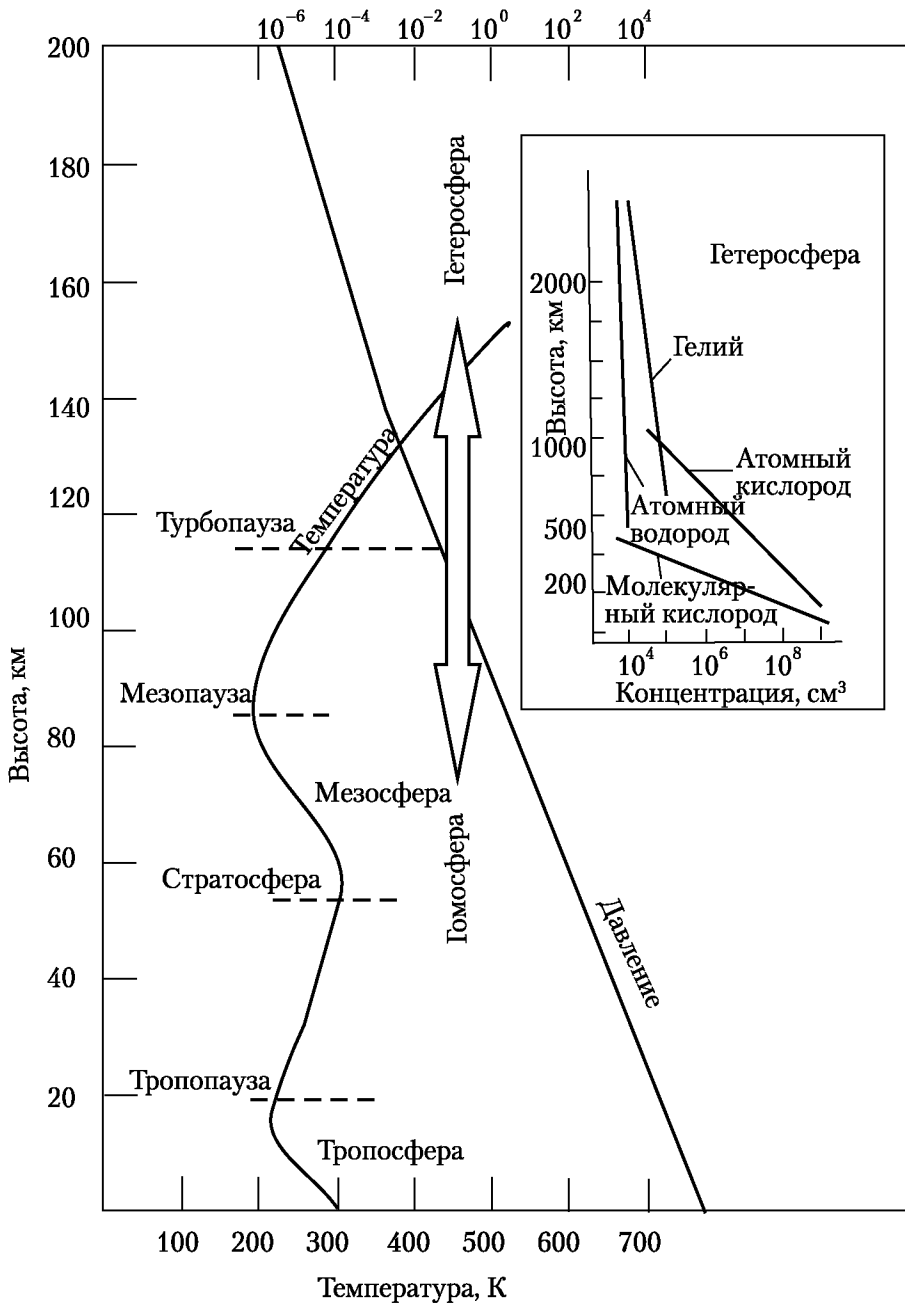
### 3.1. Состав атмосферы

Общий состав атмосферы почти одинаков по всей Земле вследствие высокой степени перемешивания в ее пределах.

Источником почти всей энергии на Земле служит Солнце. Солнечная постоянная — полный поток радиации, поступающий за 1 мин на 1 см<sup>2</sup> площади, перпендикулярной направлению солнечных лучей за пределами атмосферы, — равна 8,2 Дж/(см<sup>2</sup> · мин). Основное количество энергии Солнца поступает в виде коротковолновой радиации. Максимальная интенсивность приходится на длину волны 470 нм, т.е. на видимую часть спектра. Земная атмосфера прозрачна для УФ-радиации в диапазоне 320—400 нм. При поглощении радиации в этом спектральном диапазоне подстилающая поверхность (суша, поверхность океанов) нагревается и, как всякое нагретое тело, в свою очередь излучает в инфракрасном диапазоне.

Интенсивность исходящего излучения определяется законом Стефана — Больцмана для абсолютно черного тела:  $I = \sigma \cdot T^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$ . Часть этого излучения поглощается воздухом, в результате чего возникает конвекция — подъем нагретого воздуха. По мере подъема происходит его выхолаживание, и, следовательно, должен наблюдаться отрицательный высотный градиент температуры.

Действительно, в тропосфере с высотой температура уменьшается (рис. 3.2). Неравномерность нагревания земной поверхности, зависящая от угла падения солнечных



**Рис. 3.2. Вертикальное строение атмосферы и соответствующие изменения температуры и давления**

лучей, является основной причиной градиента температуры между высокоширотными (полярными) и экваториальными областями. Наличие такого градиента, а также вращение Земли служат причиной циркуляции атмосферы — сложной системы воздушных течений. Некоторые из них сравни-



тельно устойчивы, тогда как другие постоянно меняют свое направление. Роль циркуляционных процессов в формировании климатической системы Земли очень велика: благодаря им сглаживаются контрасты температуры, осуществляется перенос водяного пара с океанов на континенты, а также усредняется состав основных компонентов воздуха.

Перемешивание в горизонтальном направлении связано с вращением Земли, в вертикальном — в основном с нагреванием поверхности Земли приходящим солнечным излучением. Скорость перемешивания в океанах значительно ниже, но достаточна, чтобы обеспечить сравнительно постоянный общий состав примерно таким же путем, как в атмосфере. Однако некоторые части атмосферы не так однородны, и в них обнаруживаются существенные изменения общего состава.

Нижняя часть атмосферы, называемая *тропосферой*, хорошо перемешана из-за конвекции. Из движущих сил конвекции наиболее наглядные — 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 подниматься. Однако на высоте около 15–25 км атмосфера нагревается путем поглощения ультрафиолетового излучения кислородом и озоном.

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 часть атмосферы имеет два отдельных слоя воздуха и называется поэтому *стратосферой*. Хорошо известный слой озона образуется на этих высотах. Несмотря на такую устойчивость, стратосфера достаточно хорошо перемешана по сравнению с более высокой частью атмосферы. Озон присутствует во всей толще стратосферы, однако наибольшие его концентрации, в зависимости от сезона и географической широты, приходятся на высоты 20–40 км. Выделение тепловой энергии при разрушении озона приводит к изменению знака высотного градиента, называемого температурной инверсией.

Обратите внимание на логарифмический масштаб давления на рис. 3.2. Вставка показывает концентрацию газов

в зависимости от высоты в гетеросфере, а также присутствие легких газов (водорода и гелия) на больших высотах. В *мезосфере* концентрации озона и паров воды ничтожны, поэтому температура в ней ниже, чем в тропосфере и стратосфере. Рост температуры в термосфере (высота до 1000 км) связан с поглощением жесткой составляющей (длина волны менее 120 нм) солнечной радиации молекулами кислорода и азота. Инверсия хода температуры в термосфере, так же как и в стратосфере, препятствует развитию конвективных потоков и, следовательно, выхолаживанию этих слоев атмосферы. Выше 120 км турбулентное перемешивание так слабо, что отдельные молекулы газов могут разделяться под действием гравитации.

На рис. 3.2 показаны разные слои атмосферы. Та ее часть, где действует гравитация, обычно называется *гетеросферой* из-за переменного состава. Более хорошо перемешанная часть атмосферы, расположенная ниже, носит название *гомосферы*. *Турбопауза* — граница, которая разделяет эти две части. Гетеросфера находится столь высоко (сотни километров), что давление здесь крайне низкое.

В смеси газов, характерной для атмосферы, выполняется закон парциального давления Дальтона. Из него следует, что давление отдельных газов в атмосфере будет падать с той же скоростью, что и общее давление:

$$P_z = P_0 \cdot e^{(-z/H)}, \quad (3.1)$$

где  $P_z$  — давление на высоте  $z$ ;  $P_0$  — давление на поверхности Земли;  $H$  — высота (около 8,4 км в нижней тропосфере), а также мера скорости, с которой давление падает с высотой.

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.

В пределах тропосферы уравнению (3.1) отвечает около 90% всех атмосферных газов, остальные газы находятся в основном в стратосфере.

Верхняя часть атмосферы наиболее чувствительна к загрязнителям. В стратосфере так мало газов, что даже относительно небольшие количества следовых загрязнителей могут оказывать на нее существенное влияние.

Загрязнители вследствие ограниченного вертикального перемешивания, мешающего диспергированию и раство-

рению, содержатся в относительно хорошо обозначенных слоях.

Все процессы, происходящие в различных слоях атмосферы, влияют на состав атмосферного воздуха у земной поверхности (табл. 3.1).

Обозначения, приведенные в таблице, введены на основе отношения объемов: 1 ppm — 1 см<sup>3</sup> вещества содержится в 10<sup>6</sup> см<sup>3</sup> 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 атм газ с концентрацией 1 ppm будет иметь давление 10<sup>-6</sup> атм.

Таблица 3.1

### Химический состав сухого атмосферного воздуха у земной поверхности

Газ	Объемная концентрация		Молекулярная масса <sup>3</sup>
	% <sup>1</sup>	ppm <sup>2</sup>	
Азот	78,084	—	28,0134
Кислород	20,9476	—	31,9988
Аргон	0,934	—	39,948
Оксид углерода (IV)	0,0314	314	44,0099
Неон	0,001818	18,18	20,179
Гелий	0,000524	5,24	4,0026
Метан	0,0007	1,7	16,0430
Криптон	0,000114	1,14	83,80
Водород	0,00005	0,5	2,0159
Оксид азота (II)	0,0005	5,0	44,0128
Оксид азота (IV)	0—0,000002	0—0,02	46,0055
Ксенон	0,0000087	0,087	131,30

<sup>1</sup> По данным отечественных изданий.

<sup>2</sup> По данным зарубежных изданий.

<sup>3</sup> Средняя молекулярная масса сухого воздуха равна 28,9644.

Окончание табл. 3.1

Газ	Объемная концентрация		Молекулярная масса
	%	ppm	
Озон: летом зимой	0–0,000007 0–0,00002	0,2	48,0000 47,9982
Аммиак	$1 \cdot 10^{-7} < 0,0000001$	< 0,001	17,0306
Оксид углерода (II) (в воздухе городов)	0–0,000008	0–0,08	28,0159
Водяной пар:			18,0160
в Антарктиде	0,00002	0,2	
в тропиках	3,0	—	

Известно, что атмосфера состоит прежде всего из азота, кислорода и небольшого количества аргона (см. табл. 3.1). Вода (пар) также является важным газом, но ее содержание сильно варьируется. В атмосфере в целом концентрация воды зависит от температуры. Диоксид углерода имеет гораздо большую концентрацию, чем множество других сравнительно инертных (т.е. не реагирующих) микрокомпонентных газов. В отличие от воды и в меньшей степени от  $\text{CO}_2$  концентрация большинства газов в атмосфере остается практически постоянной. Не умаляя значения этих инертных газов, химики, изучающие атмосферу, тем не менее фокусируют свое внимание на реакционноспособных следовых газах точно так же, как исследователи химии морской воды концентрируют основной интерес на ее следовых компонентах, а не на воде как таковой или хлориде натрия — ее основной растворимой соли.

Заслуга установления сложной термической структуры атмосферы принадлежит французскому геофизику Тейсерану де Бору (1899), обнаружившему изменение хода температуры воздуха при метеорологическом зондировании атмосферы до высоты 15 км.

С исследованием химического состава и строения атмосферы связаны имена многих ученых, внесших огромный вклад в мировую науку. Это прежде всего А. Лавуазье, установивший точный состав основных компонентов атмосферы и высказавший мысль о сложном, многокомпо-

нентном составе воздуха; У. Рамзай, обнаруживший присутствие в воздухе инертных газов в 1894–1896 гг. Открытие само по себе было замечательным событием, поскольку придало законченный вид Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Уменьшение атмосферного давления с высотой было выявлено Б. Паскалем (1648) вскоре после изобретения барометра Э. Торричелли (1643) и экспериментально подтверждено Флореном Перье. Установление вертикального градиента температуры тропосферы и определение его величины принадлежит Дж. Дальтону. Впоследствии были более точно установлены границы основных зон атмосферы и измерены температуры (табл. 3.2).

*Природные источники.* Поскольку в глобальном масштабе атмосферу можно рассматривать как находящуюся в состоянии равновесия, была создана ее модель в виде резервуара, имеющего источники, стоки и пребывающего в хрупком равновесии.

Таблица 3.2

### Основные зоны атмосферы

Зона	Нижняя и верхняя границы над уровнем моря, км	Температурный градиент, К/км	Температура, °С	
			нижняя граница	верхняя граница
Тропосфера	0–(8–18)	–6,45	15	–56
Стратосфера	(8–18)–(50–55)	+1,38	–56	–2
Мезосфера	(50–55)–(80–85)	–2,56	–2	–90
Термосфера	(80–85)–1000	+3,13	+3,13	1200

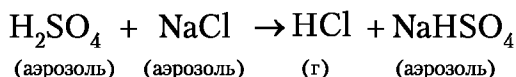
Источники должны быть достаточно стабильными в течение длительного периода, в противном случае равновесие сдвинется. Наиболее известный и тревожный пример такого сдвига — увеличение источников  $\text{CO}_2$  из-за потребления огромных количеств ископаемого топлива в процессе человеческой деятельности, вызвавшее значительное возрастание концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере.

Множество источников микрокомпонентов, а также причин их попадания в атмосферу можно разделить по категориям: геохимические, биологические, человеческие, антропогенные и т.д. Некоторые причины, однако, трудно отнести к какой-либо из этих категорий, например лесной пожар (особенно если лес был посажен или пожар начался вследствие человеческой деятельности).

*Геохимические источники.* Самыми мощными геохимическими источниками служат, возможно, переносимая ветром пыль и морские брызги, поставляющие огромное количество твердых веществ в атмосферу.

*Пыль* — это в основном почва различных регионов Земли. Если пыль достаточно тонка, 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 активности.

Переносимые ветром в виде частиц соли *морские брызги*, наоборот, более реакционноспособны в атмосфере. Частицы соли из океанов гигроскопичны и во влажных условиях притягивают воду с образованием концентрированного капельного раствора или аэрозоля. Следствием такого процесса может быть образование облаков. Капельки могут быть также местом протекания важных химических реакций в атмосфере. Если в капельках растворяются сильные кислоты, например азотная или серная, то может образоваться соляная кислота. Считается, что этот процесс является важным источником соляной кислоты в атмосфере:



*Метеориты* также могут приносить частицы в атмосферу. Это очень небольшой источник по сравнению с переносимой ветром пылью или лесными пожарами, но он играет важную роль в верхних частях атмосферы, где плотность газов невысока. Здесь даже небольшой вклад может иметь значение, поскольку металлы, привносимые с метеоритами, вступают в ряд химических реакций.

*Наземные вулканы* являются, пожалуй, наибольшим источником 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 источником не только пыли, но и таких газов, как диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$  — фтороводород. Эти газы вступают в реакции в стратосфере, образуя другие соединения, из которых важнейшим является  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вырабатываемая косвенным путем из вулканических источников. Известно, что вулканы — это весьма непостоянный источник частиц как во времени, так и в про-

странстве. Сильные вулканические извержения редки. Бывает, проходят годы без больших извержений, и вдруг в короткий период одновременно высвобождается больше вещества, чем за многие предыдущие десятилетия. Извержения происходят в очень специфичных районах, где расположены действующие вулканы.

*Радиоактивные элементы пород*, в основном калий и такие тяжелые элементы, как радий, уран и торий, могут высвобождать газы. Аргон является результатом распада калия, радон (радиоактивный газ с периодом полураспада 3,8 сут.) — радия.

Серии уран-ториевых распадов приводят к образованию  $\alpha$ -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.

*Биологические источники*. В отличие от геологических, биологические источники не являются крупными прямыми источниками поступления частиц в атмосферу, за исключением лесных пожаров. В табл. 3.3 показано, что лесные пожары служат значительным источником углерода, т.е. частиц сажи.

Живой лес играет важную роль в обмене газов с атмосферой. Основные газы атмосферы  $O_2$  и  $CO_2$  вовлечены в процессы дыхания и фотосинтеза. Однако леса выделяют также органические кислоты, альдегиды, терпены и др. Такие терпены, как пинен и лимонен, образуют в лесах их чудесный аромат.

Таблица 3.3

### Источники загрязняющего материала в виде частиц в атмосфере

Источник	Глобальный привнос, т · год <sup>-1</sup>
Лесные пожары	35
Пыль	750
Морская соль	1500
Вулканическая пыль	50
Метеоритная пыль	1

Почвы Земли, о химическом составе которых речь пойдет далее, богаты соединениями азота, дающими начало всему спектру активных химических процессов, в результате которых накапливаются многие азотосодержащие следовые газы. Почвы — это биологический источник оксида азота (II), важного и достаточно устойчивого газа тропосферы. В природе протекают многие другие реакции с участием соединений азота, в результате которых образуются газы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$ .

### 3.2. Реакционная способность следовых веществ в атмосфере

Короткое время пребывания некоторых газов в атмосфере табл. 3.4 объясняется легкостью их удаления из нее. 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.

Таблица 3.4

#### Время пребывания следов газов в атмосфере

Газ	Время пребывания	Концентрация, $10^{-7}\%$
Диоксид углерода	4 года	360 000
Оксид углерода (II)	0,1 года	100
Метан	3,6 года	1600
Муравьиная кислота	10 дней	1
Оксид азота (III)	20—30 лет	300
Оксид азота (I)	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

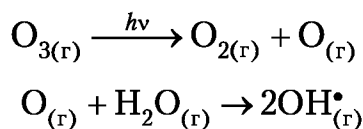


Окончание табл. 3.4

Газ	Время пребывания	Концентрация, 10 <sup>-7</sup> %
Метилхлорид	30 дней	0,7
Метилиодид	5 дней	0,002
Хлороводород	4 дня	0,001

Большинство микрокомпонентных газов (см. табл. 3.4) не очень активно вступают в реакции с основными компонентами воздуха.

Наиболее реакционноспособной единицей в атмосфере является фрагмент молекулы воды — радикал гидроксила (ОН•). Этот радикал образуется в результате фотохимически инициируемой последовательности реакций, которая запускается фотоном света  $h\nu$



Растворимость газов в жидкостях рассматривается обычно как равновесный процесс, подчиняющийся закону Генри,

$$C_{\text{раств}} = K_h \cdot P_{\text{газ}}, \quad (3.2)$$

где  $C_{\text{раств}}$  — концентрация газа в растворе, моль · л<sup>-1</sup>;  $P_{\text{газ}}$  — парциальное давление газа, атм;  $K_h$  — константа Генри, моль · л<sup>-1</sup> · атм<sup>-1</sup>.

Чем больше значение константы, тем бóльшую растворимость имеет газ.

Из табл. 3.5 очевидно, что растворимость аммиака несоизмеримо выше растворимости кислорода.

Таблица 3.5

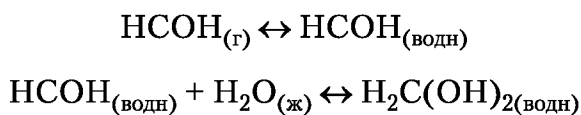
## Некоторые значения константы Генри при 15°C

Газ	$K_h$ , моль · л <sup>-1</sup> · атм <sup>-1</sup>
Пероксид водорода	2 · 10 <sup>-5</sup>
Аммиак	90
Формальдегид	1,7
Диметилсульфид	0,14
Дисульфид углерода	0,035

Окончание табл. 3.5

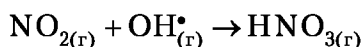
Газ	$K_p$ , моль · л <sup>-1</sup> · атм <sup>-1</sup>
Озон	0,02
Кислород	0,0015
Оксид углерода (II)	0,001

Растворимость многих важных газов ограничена, но часто они могут вступать в реакции в воде, что увеличивает их растворимость. Возьмем обычную диссоциацию формальдегида HCHO, который быстро гидролизуется до метиленагликоля H<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>:

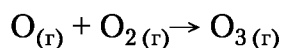


Второе равновесие сдвинуто так сильно вправо, что растворимость повышается почти в 2000 раз.

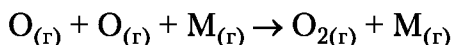
Радикал OH• может вступать в реакции со многими соединениями атмосферы, поэтому у него короткое время пребывания и скорости реакций его больше, чем у такого распространенного газа, как O<sub>2</sub>. Реакция диоксида азота (NO<sub>2</sub>) с радикалом OH• приводит к образованию HNO<sub>3</sub> — важной составляющей кислотных дождей:



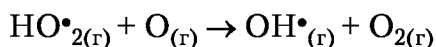
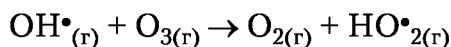
С другой стороны, кинетические измерения в лаборатории с целью установления скорости реакции показали, что газы, у которых низкие скорости реакций с радикалом OH•, имеют большое время пребывания в атмосфере. Из табл. 3.4 следует, что COS, N<sub>2</sub>O и даже CH<sub>4</sub> отличаются большим временем пребывания. Хлорфторуглероды (ХФУ) — охлаждающие и распыляющие аэрозольные вещества — также ограничено вступают в реакции с OH•. Подобные газы накапливаются в атмосфере и со временем просачиваются в стратосферу, в которой происходят совершенно другие химические процессы с преобладанием не OH•, а атомарного кислорода (т.е. O). Газы, реагирующие с атомарным кислородом стратосферы, могут препятствовать образованию O<sub>3</sub> по реакции



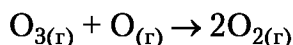
и отвечать за истощение ее озонового слоя вместе с дополнительной реакцией, описывающей процесс, связывающий атомы кислорода:



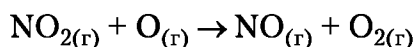
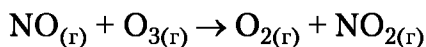
Отметим присутствие в этом случае «третьего тела»  $M$ , которое забирает избыточную энергию в ходе реакции. Таким «третьим телом» может быть  $O_2$  или молекула азота  $N_2$ , без него образовавшаяся молекула  $O_3$  может распасться снова. Эти принципиально «только кислородные» реакции не полно описывают химию озона, поэтому надо принимать во внимание водород-, азот- и хлорсодержащие формы:



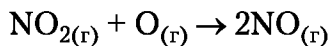
что в сумме дает



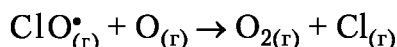
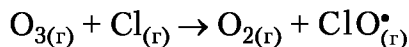
Подобные реакции могут быть записаны для других форм, например для оксида азота (II) ( $NO$ ), попадающего из выхлопов сверхзвуковой авиации, или оксида азота (I) ( $N_2O$ ), который проходит через тропопазузу в стратосферу:



$NO_{2(r)}$  может вступить в реакцию с атомарным кислородом



Последовательность реакций для хлора из ХФУ такова:



Каждая из этих трех пар реакций суммируется так, что  $O_3$  и атомарный кислород уходят из сферы реакции, в то время как  $OH^{\bullet}$ ,  $NO$  или  $Cl$  возобновляются. Таким образом, они могут рассматриваться как катализаторы разрушения озона. Важным моментом для химии стратосферного  $O_3$  в этих каталитических цепях реакций является то, что единственная молекула загрязнителя может служить при-

чиной разрушения большого количества молекул  $O_3$ . Предполагается, что ХФУ — одни из первых разрушителей озонового слоя стратосферы.

Отметим, что соединения азота также разрушительны для  $O_3$ , если переносятся в стратосферу, поскольку они включаются в простые последовательности реакций.

Азотные соединения из выхлопов сверхзвуковой авиации стали предположительно первыми значительными загрязнителями.

Большой стратосферный воздушный флот не возник, поэтому в настоящее время внимание сосредоточилось на другом загрязнителе —  $N_2O$ , 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, так и вследствие ряда процессов сгорания, происходящих, например, в автомобильных двигателях с каталитическими преобразователями.

Итак, некоторые реакции приводят к образованию частиц в атмосфере. Большинство частиц быстро удаляются с дождями и поэтому имеют время пребывания в атмосферной воде, близкое к четырем-пяти дням. 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 в атмосфере.

### 3.3. Атмосфера городов

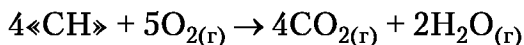
Изменения, вызванные человеком в атмосфере, значительны, хотя иногда и неуловимы в глобальном масштабе. Наиболее ярко влияние человека выражено в атмосфере городов, поэтому протекающие здесь химические процессы необходимо рассмотреть отдельно.

В городской среде присутствуют загрязняющие вещества, непосредственно выброшенные в атмосферу. Они называются первичными загрязнителями. Дым — пример первичного загрязнителя. Многие соединения, однако, подвергаются реакциям в атмосфере, как очевидно 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

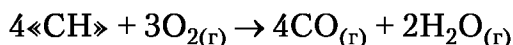
загрязнением лежит в основе понимания разницы между двумя отдельными типами загрязнения воздуха, оказывающими влияние на наиболее крупные города.

*Пример первичного загрязнения — смог Лондона.* Загрязнение воздуха городов происходит в основном в результате процессов сгорания. В древности такие города, как Рим, испытывали затруднения из-за загрязнений, связанных с древесным дымом. Однако именно переход к сжиганию ископаемого топлива привел к возникновению проблем, обусловленных загрязнением воздуха. Жители Лондона сжигали уголь с XIII в. Беспокойство и желание отрегулировать этот процесс возникли почти сразу из-за ощутимого и весьма странного запаха. Горожане считали, что с этим запахом могли быть связаны заболевания.

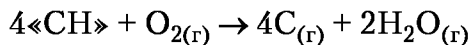
Топливо обычно состоит из углеводородов, за исключением специфических применений, таких как ракетная промышленность, где иногда используются азот, алюминий и даже бериллий. Опишем обычный процесс сгорания топлива «СН» согласно уравнению



Этот процесс, на первый взгляд, не кажется опасным, поскольку ни  $\text{CO}_2$ , ни вода не являются слишком токсичными. Рассмотрим, однако, ситуацию, когда во время сжигания имеет место недостаток кислорода, что может случиться внутри двигателя или котла. В таком случае уравнение можно записать в виде



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

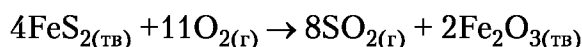


При низких температурах и в случае относительно небольшого количества кислорода реакции пиролиза (т.е. разрушения в результате нагревания) могут вызвать изменения в расположении атомов, приводящие к образованию полициклических ароматических углеводородов в процессе сжигания. Наиболее печально известен бензо(α)пирен — соединение, вызывающее рак.

Таким образом, несмотря на то, что сжигание топлива первоначально кажется безвредным, оно может привести

к образованию ряда загрязняющих соединений углерода. При создании первых паровых двигателей инженеры полагали, что избыток кислорода поможет преобразовать весь углерод в  $\text{CO}_2$ . Поэтому они приняли философию «сжигания своего собственного дыма», но результат имел лишь ограниченный успех.

Кроме того, загрязнение воздуха могут вызвать вещества, входящие в состав топлива. Их типичным представителем является сера (S), частично представленная примесью в угле в виде минерала пирита,  $\text{FeS}_2$ . В некоторых углях может содержаться до 6% серы, которая превращается при сжигании в  $\text{SO}_2$ :



Диоксид серы хорошо растворяется в воде, образуя кислоту, которая конденсируется вокруг частиц дыма. В топливе присутствуют и другие примеси, но сера всегда считалась наиболее распространенным загрязнителем воздуха городов.

Состав различных видов топлива (табл. 3.6) отличается сильно варьирующимися количествами серы. Наибольшее содержание серы обнаружено в углях и горючих маслах. Эти виды топлива используются в стационарных источниках, таких как котлы, печи (и традиционные паровые двигатели), домовые трубы, паровые турбины и электростанции. Серное загрязнение и дым в атмосфере городов обусловлены прежде всего стационарными источниками. С ними связывают также сажу. Сажа и  $\text{SO}_2$  являются, очевидно, первичными загрязнителями, поскольку они образуются прямым путем из хорошо известного загрязняющего источника и проникают в атмосферу в этой форме.

*Таблица 3.6*

### Содержание серы в различных видах топлива

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

Окончание табл. 3.6

Топливо	S, %
Керосин	0,1
Дерево	Незначительное
Природный газ	Незначительное

Классические случаи загрязнения воздуха в Лондоне имели место зимой в условиях сырости и тумана. Использование топлива было максимальным, и воздух был практически неподвижным.

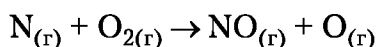
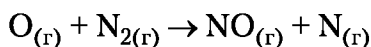
От двух английских слов *fog* — туман и *smoke* — дым произошло слово *smog*, которое сейчас часто используется для описания загрязнения воздуха вообще.

*Пример вторичного загрязнения — смог Лос-Анджелеса.* Переход в XX в. к бензину привел к возникновению совершенно нового вида загрязнения воздуха, связанного с более высокой летучестью жидкого топлива. 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 несгоревшим 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.

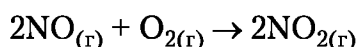
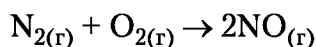
Впервые фотохимический смог был отмечен в Лос-Анджелесе во время Второй мировой войны. Сначала полагали, что он сходен с загрязнением воздуха, наблюдаемым в других местах, но общепринятые методы борьбы с дымом не привели к положительному результату. В 50-х гг. XX в. стало ясно, что это загрязнение другого рода, и эксперты были поставлены в тупик. А. Хааген-Смит, биохимик, изучавший увядание растительности в воздушном бассейне Лос-Анджелеса, пришел к выводу, что смог вызван реакциями автомобильных выхлопов при солнечном свете.

Хотя традиционно загрязнение воздуха и смог считали тесно взаимосвязанными, всегда находились исследователи, полагавшие, что не только дым влияет на загрязнение воздуха. Рассмотрим, как примеси в топливе дают начало дру-

гим загрязнителям. Тот факт, что топливо сжигается не в  $O_2$ , а в воздухе, также чрезвычайно важен. Известно, что воздух является смесью  $O_2$  и  $N_2$ . При высокой температуре пламени молекулы в воздухе могут распадаться и даже молекулы сравнительно инертного  $N_2$  подвергаются превращениям:

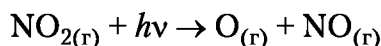


Далее идет цепная реакция, дающая в сумме процесс

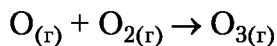


Приведенные уравнения показывают, как оксиды азота образуются в пламени. Они появляются потому, что топливо сжигается скорее в воздухе, нежели только в  $O_2$ . Кроме того, некоторые виды топлива содержат дополнительные соединения азота в виде примесей, и в результате продукты сгорания этих примесей служат дальнейшим источником оксидов азота смеси  $NO$  и  $NO_2$ .

Окисление оксида азота в смоге дает диоксид азота — бурый газ. Этот цвет означает, что газ поглощает свет, фотохимически активен и претерпевает диссоциацию

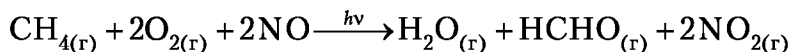


Таким образом, вновь возникают оксид азота и одиночный и реакционноспособный атом кислорода, который может вступать в реакции с образованием  $O_3$ :



Озон — загрязнитель, который является последствием фотохимического смога. Однако  $O_3$  не выбрасывается автомобилями (или любым основным загрязнителем). Это — вторичный загрязнитель.

Летучие органические соединения, высвобождаемые вследствие использования топлива на основе бензина, способствуют превращению  $NO$  в  $NO_2$ . Эти реакции очень сложны, но их можно упростить, взяв элементарную органическую молекулу, например  $CH_4$ , для описания выхлопов автотранспорта:





В этой реакции происходят два процесса. Во-первых, образуется  $\text{NO}_2$ , во-вторых, углеводород топлива окисляется до альдегида, точнее, до формальдегида ( $\text{HCHO}$ ). Альдегиды раздражают глаза и при высоких концентрациях канцерогенны. Уравнение упрощенно показывает чистые реакции, протекающие при фотохимическом смоге.

Смог, обнаруженный в бассейне Лос-Анджелеса, сильно отличается от того, который обсуждался ранее как типичный для городов, где сжигают уголь. При образовании смога Лос-Анджелеса тумана нет и видимость не уменьшается до нескольких метров, что характерно для туманов Лондона. Конечно, быстрее всего смог Лос-Анджелеса образуется в солнечные дни. Лондонские туманы развеиваются ветром, но легкие морские бризы в бассейне Лос-Анджелеса удерживают загрязнения вблизи гор и препятствуют их попаданию в море. Загрязнения также не могут подниматься вверх в атмосфере, поскольку задерживаются инверсионным слоем: воздух в нижнем слое холоднее, чем в верхнем, и шапка теплого воздуха препятствует поднятию холодного и распространению этих примесей. Сравнительная характеристика смогов Лос-Анджелеса и Лондона приведена в табл. 3.7.

Таблица 3.7

### Сравнение смогов Лос-Анджелеса и Лондона

Характеристика	Смог Лос-Анджелеса	Смог Лондона
Температура воздуха, °С	От 24 до 32	От -1 до 4
Относительная влажность, %	< 70	85 (+ туман)
Тип температурных изменений	Падение на высоте 1000 м	Излучение на высоте нескольких сотен метров
Скорость ветра, м/ч	< 3	Безветренно
Видимость, км	< 0,8—1,6	< 0,03
Месяцы наиболее частого появления	Август — сентябрь	Декабрь — январь
Основные топлива	Бензин	Уголь и бензин
Основные составляющие	$\text{O}_3$ , $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ , $\text{CO}$ , органические вещества	Сажа, $\text{CO}$ , соединения серы

*Окончание табл. 3.7*

Характеристика	Смог Лос-Анджелеса	Смог Лондона
Тип химической реакции	Окислительная	Восстановительная
Время максимального сгущения	Полдень	Раннее утро
Характер воздействия на организм человека	Временное раздражение глаз	Раздражение бронхов, горла
Характер воздействия на материалы	Трескается резина	Железо, бетон медленно разрушаются

### 3.4. Загрязнение воздуха и здоровье

Как было показано ранее, насыщенные кислотой частицы сажи в атмосфере Лондона отрицательно влияли на здоровье людей. В этом отношении загрязнители в атмосфере продолжают вызывать серьезное беспокойство и в настоящее время. Вместе с тем следует отметить, что для современных городов более характерен фотохимический смог, создающий атмосферу, непохожую на дымный воздух городов в прошлом. В отличие от угля бензин как топливо дает мало дыма. Наиболее свойственные для фотохимического смога газы —  $O_3$  и оксиды азота — ухудшают дыхание. Озон ослабляет работу легких, тогда как оксиды азота при высоких концентрациях прежде всего опасны для астматиков.

Кислородсодержащие соединения типа альдегидов вызывают раздражение глаз, носа и горла, а также головную боль. Раздражение глаз в период фотохимического смога связывают также с группой азотсодержащих органических соединений, которые образуются в результате реакций между оксидами азота и различными органическими соединениями дыма. Наиболее известный из этих азотсодержащих раздражителей глаз — пероксиацетилнитрат (ПАН).

Фотохимический смог — не единственная проблема, создаваемая транспортом. Автомобили считаются причиной и других загрязнителей, например свинца и бензола. Широкое использование тетракилов свинца в качестве антидетонаторов для улучшения работы двигателей привело к тому, что в странах, где много автомобилей, сконцентрировалось очень большое количество свинца. Особенно много его

осаждалось в городах и вблизи перегруженных автомагистралей. Свинец токсичен и поэтому чрезвычайно опасен для здоровья. Наиболее тревожные результаты медицинских исследований дают основание полагать, что сравнительно низкие концентрации свинца снижают умственные способности детей.

В 70-х гг. XX в. в США был получен бензин, не содержащий свинец и позволяющий использовать в машинах каталитические конвертеры. Имеются свидетельства того, что параллельно уменьшению автомобильного источника свинца снизилась его концентрация в крови. Тем не менее понижение количества свинца в атмосфере все еще недостаточно, чтобы уменьшить до удовлетворительного уровня возможные неуловимые воздействия на здоровье детей. Причина заключается в том, что количество потребляемой детьми пищи превышает вес тела, следовательно, дети скорее, чем взрослые, получают относительно большие количества свинца с едой и водой.

Другой загрязняющий компонент атмосферы — бензол, входящий в состав автомобильного топлива. Его добавка (~5%) к несодержащему свинец бензину предотвращает преждевременное выгорание последнего. Известно, что в некоторых районах (например, Мехико), где перешли на виды топлива с высокими концентрациями ароматических углеводородов, произошло резкое увеличение фотохимического смога, что объясняется высокой реакционной способностью этих углеводородов в городской атмосфере.

С другой стороны, бензол является 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.

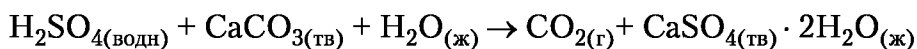
Еще одним загрязнителем, содержащимся в бензине, является толуол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ . Он также может вызывать рак, но с меньшей вероятностью, чем бензол. К другим его нежелательным воздействиям, возможно, наиболее отрицательным, относится реакция с образованием соединения типа ПАН, вызывающего раздражение глаз.

### 3.5. Последствия загрязнения воздуха

В прошлом, когда главным загрязнителем воздуха являлся дым, результаты его воздействия были очевидны.

На стенах старых зданий во многих больших городах наблюдались характерные черные вкрапления. Кроме того, одежда была запачканной, занавески и портьеры почерневшими. Городские садовники вынуждены были тщательно выбирать только наиболее устойчивые виды растений. Деревья вблизи индустриальных центров были настолько почерневшими, что светлоокрашенные мотыльки не могли в них маскироваться. Меланиновые (темные) их формы, напротив, быстро распространились, поскольку хищники не могли их легко увидеть.

Обычный смог накапливался путем сжигания угля, содержащего помимо дыма диоксид серы  $\text{SO}_2$  и продукт ее окисления — серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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 вследствие реакции



Серная кислота превращает известняк  $\text{CaCO}_3$  в гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это — серьезная порча, поскольку гипс растворяется дождем. Однако еще хуже то, что гипс, занимая больший объем, чем известняк, оказывает механическое давление на камень и разрывает его изнутри.

В настоящее время все большую популярность в Европе приобретает дизельный транспорт. Многие автомобили стали дизельными из-за более низкой цены на топливо. Преимущество дизельного топлива состоит в том, что оно не содержит свинца. Однако процесс подачи топлива в дизельные двигатели таков, что топливо распыляется в них в виде капелек. Капельки не всегда полностью сгорают, в результате чего дизельные двигатели могут выделять большое количество дыма. Дизельное топливо не только существенно загрязняет городской воздух, его частички богаты канцерогенными полиароматическими углеводородами (ПАУ).

Озон, который может быть опасен для здоровья, конечно, пагубно влияет и на окружающую среду. Этот реакционноспособный газ очень быстро разрушает двойные связи органических молекул. Поэтому резина, являясь полимерным материалом с большим количеством двойных связей, повреждается и трескается под его воздействием. Портятся

не только резиновые изделия (покрышки, щетки стеклоочистителей и пр.), но и многие пигменты и красители, которые блекнут и обесцвечиваются под воздействием озона. Поэтому в художественных галереях, особенно в помещениях, где находятся коллекции картин, написанных с использованием обычных красящих веществ, наиболее чувствительных к озону, необходимо фильтровать воздух.

Итак, загрязненность воздуха городов — проблема, постоянно находящаяся в центре внимания общества. При этом решение одной экологической проблемы (свинец из бензина) может породить другую гораздо более острую — повсеместное увеличение фотохимического смога (из-за реакционноспособных ароматических соединений).

Поэтому в мире последовало издание законов о снижении эмиссии органических соединений в атмосферу и т.д. Издание продуманных законов о защите атмосферы и их обязательное исполнение может служить гарантией сохранения здоровья тысяч людей.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение, что понимают под «атмосферой Земли».
2. Как меняется спектр солнечного излучения при прохождении через атмосферу Земли? Почему происходят изменения спектра?
3. Нарисуйте и объясните зависимость температуры атмосферы от высоты над уровнем моря.
4. Как изменяются содержание основных компонентов атмосферы и давление с изменением высоты?
5. Дайте определение понятий: источники, стоки, время жизни примесей в атмосфере.
6. В каких единицах принято выражать содержание основных и примесных газов в атмосфере?
7. Каковы основные источники и пути поступления хлорфторуглеводородов и оксидов азота в тропосферу и стратосферу?
8. Как меняются основные пути стока и время жизни хлорфторуглеводородов в зависимости от их состава?
9. Какие причины приводят к возникновению температурных инверсий в тропосфере?
10. Как связаны значения температурного градиента в тропосфере с устойчивостью атмосферы?
11. Дайте характеристику природных и антропогенных источников поступления соединений серы в атмосферу.

12. Какие процессы приводят к стоку диоксида серы из тропосферы? Каковы особенности процесса глобального переноса соединений серы?

13. Охарактеризуйте источники, масштабы поступления и пути стока соединений азота в его атмосферном цикле.

14. Назовите основные источники и оцените масштабы поступления органических соединений в атмосферу.

15. Приведите схему основных направлений процесса фотохимического окисления метана и его гомологов.

16. Почему в процессе окисления метана и его гомологов в присутствии оксидов азота возможно образование озона? Приведите уравнения реакций.

17. Охарактеризуйте основные условия устойчивости дисперсных систем в атмосфере.

18. Назовите сходства и различия условий образования смога в Лондоне и Лос-Анджелесе.

19. Какие процессы могут протекать при окислении выхлопных газов автомобилей в атмосферном воздухе? Что такое ПАН? Приведите уравнения реакций.

20. Какую среднюю температуру можно было бы ожидать на планете в соответствии с данными радиационного баланса? Подтвердите это расчетом. Почему средняя глобальная температура выше рассчитанных значений?

21. Сравните спектры поступающего на Землю от Солнца и испускаемого Землей излучения со спектрами поглощения молекул диоксида углерода и паров воды.

22. Как менялось содержание диоксида углерода в атмосфере в различные периоды истории Земли?

23. Что такое «парниковый эффект»? Какие газы вносят заметный вклад в «парниковый эффект»?

24. Какие международные документы направлены на ограничение поступления парниковых газов в атмосферу?

## Глава 4

# ОЗОНОВЫЕ ДЫРЫ В АТМОСФЕРЕ. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ПОСЛЕДСТВИЯ

---

После изучения данной главы студент должен:

**знать**

— что такое озоновый слой планеты, «озоновые дыры», как они образуются;

**уметь**

— анализировать изменение содержания озона в атмосфере с изменением высоты над уровнем моря, географической широты, времени года;

**владеть**

— основами международных соглашений в области сохранения озонового слоя планеты.

---

Далеко в стратосфере, на высоте, в два раза превышающей высоту Эвереста или высоту полета реактивных самолетов, находится тончайшая вуаль, состоящая из озона (рис. 4.1).

Озон образуется в верхней стратосфере (40–50 км) при фотохимических реакциях с участием кислорода, азота, водорода и хлора. В нижней стратосфере (10–25 км), где озона больше всего, главную роль в сезонных и более длительных изменениях его концентрации играют процессы переноса воздушных масс. Содержание озона здесь определяет химический состав атмосферы и долговременные (с периодом более 10 лет) вариации процессов переноса.

### 4.1. Измерение содержания озона

Толщину озонового слоя измеряют в единицах Добсона (1 единица Добсона соответствует толщине 0,01 мм) (рис. 4.2).

На протяжении почти двадцати лет появление дыры над Антарктидой каждую весну комментировалось встревоженной прессой. А потом про нее постепенно забыли.

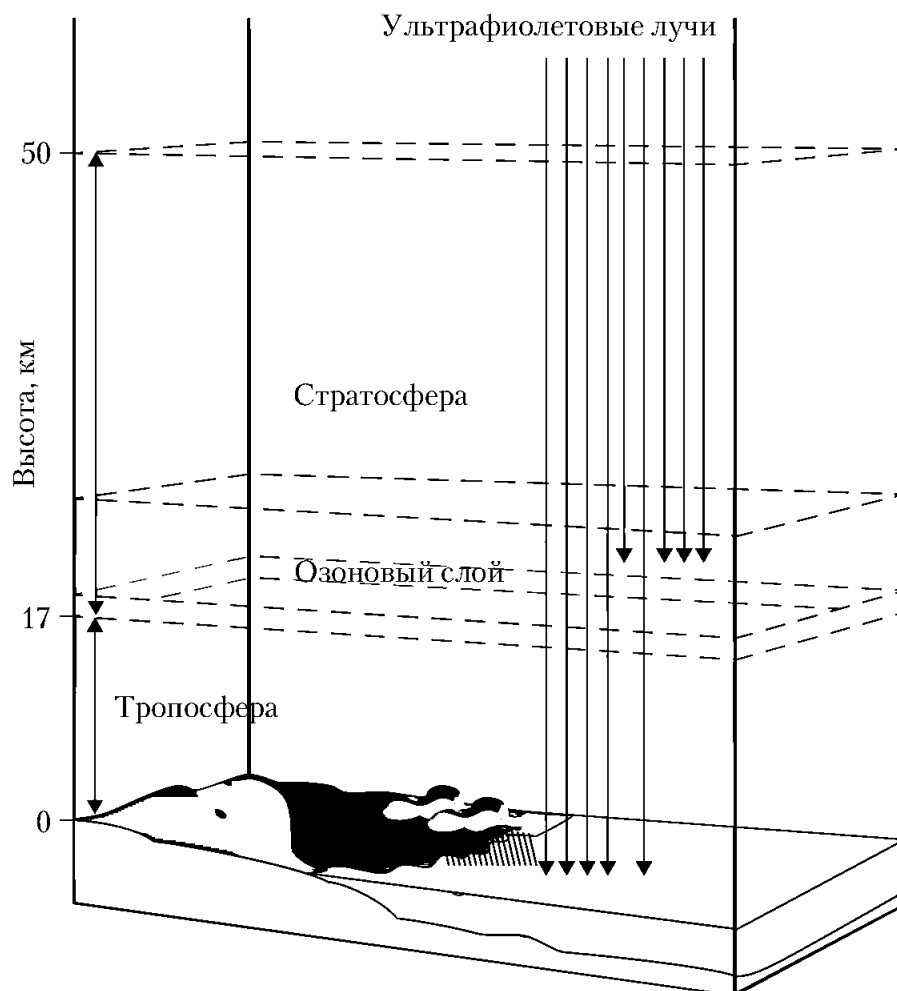
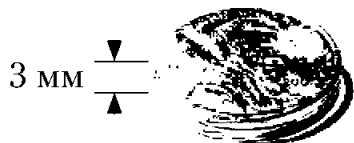


Рис. 4.1. Строение атмосферы

Общее содержание озона:  
300 DU или



Толщина озоновой дыры:  
100 DU или 1 мм

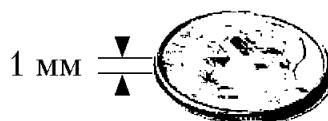


Рис. 4.2. Измерение толщины озонового слоя, DU

НАСА наблюдает за состоянием озонового слоя, защищающего Землю от ультрафиолетового излучения Солнца, уже на протяжении 30 лет.

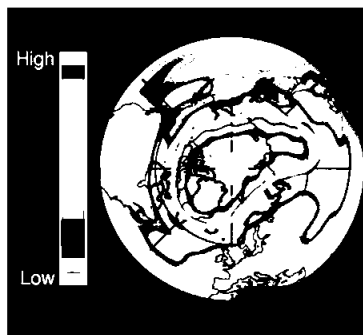


Нынешний результат — пятый по величине. Рекорд был установлен в 2006 г., когда размер озоновой дыры составлял 29,5 млн км<sup>2</sup>, что было всего на 0,1 млн км<sup>2</sup> больше предыдущего рекорда 2000 г.

В 2007 г. площадь дыры в Антарктиде составляла 25,1 млн км<sup>2</sup>, что приблизительно соответствует площади всей Северной Америки (рис. 4.3).



**Рис. 4.3. Трехмерное изображение антарктической озоновой дыры (построено по данным с телескопа Центра космических полетов НАСА)**



**Рис. 4.4. Двухмерное изображение арктической озоновой дыры 2011 г.**

Зимой и весной 2010—2011 гг. в Арктике впервые наблюдался процесс, который можно было назвать формированием озоновой дыры (рис. 4.4). В начале апреля Всемирная метеорологическая организация заявила, что количество озона в атмосфере в арктическом регионе этой зимой сократилось на рекордную величину — 40%.

За первые три месяца 2011 г. Арктика потеряла рекордное количество озона — на высотах свыше 18—20 км потери

составили порядка 80% его общего количества. Группа ученых под руководством Глории Мэнни из лаборатории реактивного движения НАСА подробно проанализировала процесс формирования озоновой дыры и пришла к выводу, что это событие было беспрецедентным по своим масштабам, и в случае, если зима в Арктике будет чуть более суровой, падение концентрации озона будет еще более резким. Впервые в России на севере происходит снижение количества озона в Арктике, которое всегда было выражено значительно меньше, чем в Антарктиде. В 1994—1995 гг. было падение на 30%, но такого до этого никогда не было. Сейчас падение было на 40%, это уже сравнимо с Антарктидой, там озоновая дыра 50—60%. Порядок на сентябрь — ноябрь 2011 г. уже одинаковый.

Озоновая дыра в полярных регионах возникает, когда из-за низких температур в стратосфере (ниже 78 градусов мороза) водяной пар и азотная кислота формируют так называемые полярные стратосферные облака. Эти облака и другие холодные аэрозоли дают долгоживущим соединениям хлора, в частности хлорфторуглеродам, возможность превращаться в высокоактивные соединения, такие как оксид хлора, которые и «убивают» озон.

Зимой 2010—2011 гг. в Арктике необычно долго держался циркумполярный вихрь, полоса сильных стратосферных воздушных течений вокруг полярной зоны, которые не пускали к полюсу теплый воздух. В результате к началу весны концентрация озона резко упала.

Ученые отмечают, что температуры ниже порога в 78 градусов в Арктике держались на высоте от 15 до 23 км более 100 дней. При этом падение количества озона ниже уровня в 250 единиц Добсона весной наблюдалось в течение 27 дней, а ниже 230 — в течение недели. В этом отношении сокращение количества озона в Арктике впервые достигло уровня, при котором можно говорить об арктической озоновой дыре.

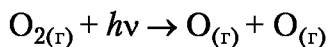
Деформация защитного слоя земной атмосферы вызвана присутствием в ней критического количества парниковых газов и веществ, разрушающих озон.

Озон нестабилен и обладает такой реакционной способностью, что активно взаимодействует практически со всеми встречающимися веществами, окисляя их. Вследствие этой особенности в нижних слоях атмосферы озон является разрушающим, но недолговечным загрязняющим соединением.

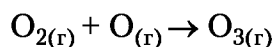
В стратосфере, однако, не так много веществ, с которыми могли бы взаимодействовать молекулы озона. Кроме того, озон образуется под действием солнечной радиации из обычных молекул кислорода и остается в стратосфере довольно длительное время, что способствует образованию озонового слоя.

Озоновый слой богат озоном лишь относительно, в сравнении с небольшим количеством этого газа в других слоях атмосферы. В озоновом слое только одна молекула из ста тысяч является молекулой озона. Содержание озона в атмосфере менее 0,0001%, однако именно озон полностью поглощает жесткое УФ-излучение Солнца с длиной волны менее 280 нм, значительно ослабляя его действие на клетки живых организмов. Падение концентрации озона на 1% приводит в среднем к увеличению интенсивности жесткого ультрафиолета у поверхности Земли на 2%.

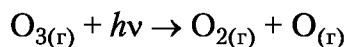
Образование озона инициируется УФ-излучением при длинах волн менее 242 нм:



Атомарный кислород может затем взаимодействовать с молекулярным кислородом:



Образование озона в этом фотохимическом процессе уравнивается реакциями, в ходе которых озон разрушается:



В отличие от других составляющих озон образовался в атмосфере исключительно химическим путем и является наиболее молодым ее компонентом. Весьма ценное с экологической точки зрения свойство озона заключается в способности поглощать биологически опасное ультрафиолетовое излучение Солнца; в то же время как химическое соединение озон является сильнейшим окислителем, способным при непосредственном контакте отравить те самые флору и фауну, которые он защищает в качестве стратосферного озонового слоя. Помимо этого озон — эффективный парниковый газ. Наконец, озон оказывает заметное влияние на малые активные составляющие атмосферы (например, на гидроксильный радикал), а через них — и на стабильные компоненты, которые, как и озон, поглощают и ультра-

фиолетовое, и инфракрасное излучение. Тем самым озон не только прямо, но и косвенно воздействует на парниковый эффект и уровень поверхностного УФ-излучения.

Растительность на суше появилась лишь чуть более 400 млн лет назад, когда содержание кислорода составило примерно 0,5, а озона — 0,7 современного уровня, что оказалось достаточным, чтобы защитить живые клетки от коротковолнового солнечного излучения. До этого момента жизнь развивалась исключительно в водной среде, которая обеспечивала соответствующую защиту вместо озонового слоя. Накопление кислорода в атмосфере до появления растений на суше происходило за счет процессов фотосинтеза в океане, а также за счет дегазации базальтовой магмы. Оба этих источника атмосферного кислорода продолжают действовать и сейчас, причем доля океана в фотосинтезе кислорода составляет 80%.

Существует «хороший» озон и «плохой» озон.

«Плохой» озон — это, с точки зрения ученых, фотохимический смог, поразивший такие крупнейшие города, как Лос-Анджелес, Мехико, Денвер, Чикаго, Нью-Йорк и многие другие.

90% озона Земли принадлежат стратосфере — слою атмосферы, расположенному высоко над земной поверхностью. Он относится к «хорошему» озону, так как предохраняет Землю от разрушительного ультрафиолетового излучения. Оставшиеся 10% озона — «плохой» озон, находящийся в приземном слое атмосферы — тропосфере — и в определенных концентрациях представляющий опасность для здоровья и благополучия людей.

Общее количество озона в атмосфере, если его сжать до плотности воздуха у поверхности Земли, составит слой толщиной приблизительно в 3,5 мм. Этот тонкий слой является одним из ключевых факторов, делающих окружающую среду планеты пригодной для жизни человека.

Количество озона в стратосфере сильно различается в зависимости от географической широты, высоты расположения в слоях атмосферы и времени года. Показатели концентраций озона могут также меняться год от года. Например, на общее количество озона в северных умеренных широтах существенное влияние оказывают сезонные циклы. Так как механизм создания молекул озона находится в балансе с механизмом их разрушения, то среднее количество озона в стратосфере ученые считают величиной

сравнительно постоянной с момента образования современной атмосферы Земли.

Расчеты равновесия между образованием и разрушением озона, в которых учитываются только реакции, включающие кислород (т.е. только кислородные механизмы), дают точное описание озона, наблюдаемого в стратосфере, а также правильную форму его вертикальных профилей в атмосфере и пик его концентраций, находящийся на нужной высоте. Предсказываемые концентрации озона, однако, слишком высоки. Это происходит оттого, что существуют другие процессы разрушения озона, включающие водород-, азот- и хлорсодержащие соединения.

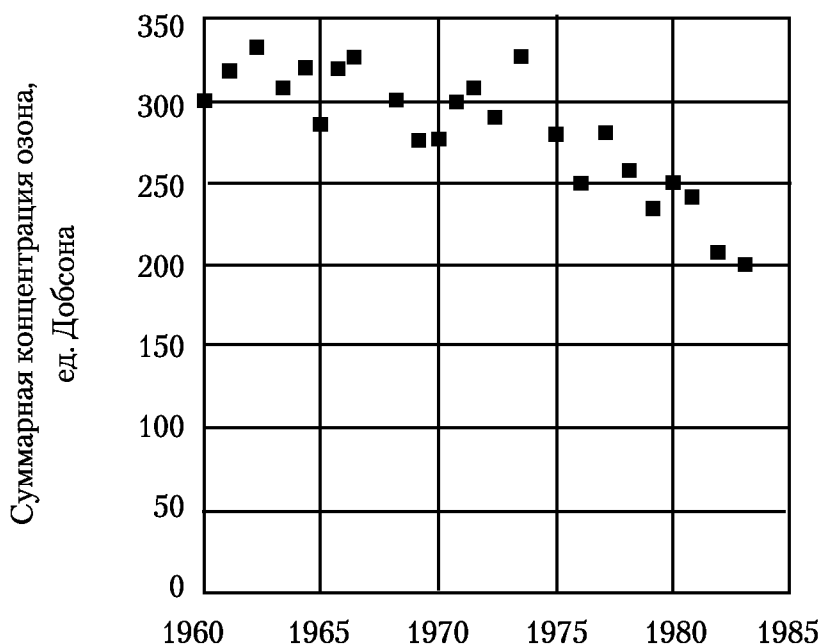
Все реакции с участием этих соединений приводят к разрушению  $O_3$  и атомарного кислорода с одновременным появлением радикалов и ионов  $OH^\bullet$ ,  $NO^-$  или хлорсодержащих молекул. Эти процессы каталитические, и каждое из реагирующих веществ может отвечать за разрушение большого количества молекул озона. Именно тот факт, что одна молекула загрязнителя может разрушить большое число молекул  $O_3$ , стал причиной, побудившей ученых всего мира к серьезным исследованиям.

В октябре 1984 г. участники Британской антарктической экспедиции (British Antarctic Survey) обнаружили, что содержание озона в стратосфере над станцией Халли-Бей снизилось на 40%. Измерения концентрации озона показали, что примерно в течение 10 лет она непрерывно уменьшается (рис. 4.5). Многократные пересчеты подтвердили сенсационное открытие.

Вторая исследовательская станция, расположенная приблизительно в 1600 км к северо-западу, также сообщала о небывалом снижении концентрации стратосферного озона. В мае 1985 г. была опубликована историческая статья, объявившая о появлении в Южном полушарии озоновой дыры.

Ученые НАСА тщательно проанализировали данные об атмосферном озоне, полученные спутником Nimbus-7. Измерения проводились непрерывно, начиная с 1978 г. Спутник ни разу не обнаружил озоновой дыры.

Перепроверив все данные, специалисты НАСА установили, что их компьютер принимал очень низкие значения концентрации озона за ошибку в показаниях приборов. К счастью, все значения, отбракованные компьютером, удалось восстановить. Была получена детальная карта дыры



**Рис. 4.5. Изменение концентрации озона над антарктической станцией Халли-Бей**

в озоновом слое, оказавшейся огромной, размером с континентальную часть США, и с каждым годом становившейся все глубже.

Почему дыра? Почему над Антарктидой? Опасна ли она для Земли с точки зрения УФ-радиации? В течение нескольких последующих лет была проведена колоссальная работа по решению этих загадок. Одно из наиболее впечатляющих доказательств того, что агентом, ответственным за возникновение озоновой дыры, является хлор, появилось в сентябре 1987 г., когда ученые пролетели на самолете из Южной Америки к Южному полюсу, в зону озоновой дыры. Результаты измерений концентрации озона и  $\text{ClO}$  показали, что увеличение и уменьшение концентрации озона являются почти точным зеркальным отражением увеличения и уменьшения концентрации  $\text{ClO}$ . Более того, концентрация  $\text{ClO}$  в самой озоновой дыре в сотни раз превышает любой уровень, который можно было бы объяснить с точки зрения атмосферной химии.

Ученые единодушно пришли к заключению, что озоновая дыра — явление аномальное. Это результат глубоких изменений в атмосфере, вызванных искусственными хлорсодержащими загрязнителями. Потребовалось несколько

лет, чтобы найти объяснение появлению озоновой дыры. Суть его состоит в следующем.

Поскольку Антарктида окружена океаном, ветры могут непрерывно циркулировать вокруг континента, на котором нет горных цепей. Во время южной зимы они образуют околополюсный вихрь (воронку из ветров), который собирает воздух над Антарктидой и удерживает его, не позволяя смешиваться с остальной атмосферой. Этот вихрь служит изолированным «реакционным котлом» для полярных атмосферных химических соединений (он значительно сильнее вихря, образующегося над Северным полюсом, вследствие чего северная озоновая дыра значительно слабее). Зимой стратосфера над Антарктидой — самое холодное пространство на Земле (температура падает до  $-90^{\circ}\text{C}$ ). В условиях такого экстремального холода пары воды находятся в виде тумана. Поверхность этих чрезвычайно мелких кристаллов способствует ускорению химических реакций, которые приводят к освобождению хлора, разрушающего озон.

Атомы хлора, образующиеся в темноте антарктической зимы, не сразу вступают в цепную реакцию разрушения озона. Они реагируют с озоном, образуя оксид хлора  $\text{ClO}$ . Радикалы  $\text{ClO}^{\bullet}$  реагируют друг с другом с образованием относительно стабильного димера  $\text{ClO}-\text{OCl}$ , молекулы которого висят в воздухе, дожидаясь возвращения Солнца. Когда наступает антарктическая весна и становится светло, солнечная радиация разрушает димер  $\text{ClO}-\text{OCl}$ , освобождая чрезвычайно реакционноспособный хлор, который начинает взаимодействовать с озоном. Концентрация озона в течение нескольких недель резко падает. По некоторым оценкам, исчезает более 97% озона. Вернувшееся солнечное тепло постепенно рассеивает вихрь вокруг полюса, позволяя южному полярному воздуху снова перемешиваться. Обедненный озоном воздух рассеивается по всей планете, и уровень озона над Антарктидой становится почти нормальным.

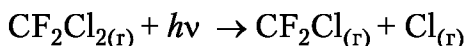
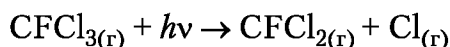
Дыры меньшего размера наблюдаются над Северным полюсом во время арктической весны. Вряд ли следует ожидать, что дискретные озоновые дыры будут найдены где-нибудь еще, кроме Южного и Северного полюсов. Но поскольку газы в атмосфере перемешиваются, концентрация озона в стратосфере над всей планетой зримо уменьшается. Вследствие длительных запаздываний, необходимых, чтобы молекулы ХФУ достигли стратосферы, дальнейшее

истощение озонового слоя неизбежно. Из-за долгого времени жизни их в атмосфере этот процесс продлится по меньшей мере 100 лет, даже если производство хлорсодержащих фреонов будет повсюду немедленно прекращено.

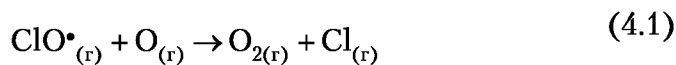
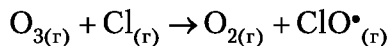
## 4.2. Разрушение озона хлорсодержащими соединениями

Природный хлор в стратосфере обычно находится в виде метилхлорида ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), который, по-видимому, поступает из морских и наземных биологических источников. Эти природные источники составляют, однако, только 25% хлора, который переносится через тропопаузу.

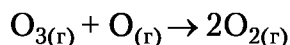
С начала 70-х гг. XX в. ХФУ, используемые как охлаждающие и распыляющие аэрозоли, стали широко распространяться в тропосфере. Раньше считалось, что не существует очевидного механизма разрушения этих высокоустойчивых соединений в нижней части атмосферы. Однако знание того, что ХФУ переносятся в стратосферу, поставило вопрос об их влиянии на слой озона. Эти соединения, например  $\text{CFCl}_3$  (фреон-11) и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (фреон-12), поглощают УФ-излучение в области 190–220 нм, что приводит к реакциям фотодиссоциации:



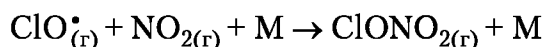
В результате этих реакций образуются свободные атомы хлора, которые взаимодействуют с  $\text{O}_3$  каталитическим образом:



что в сумме дает



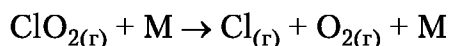
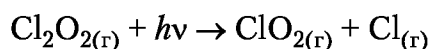
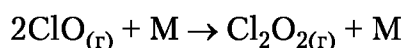
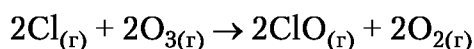
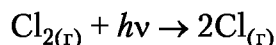
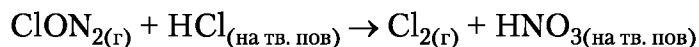
Однако  $\text{ClO}^*$ , образуемый в реакции с  $\text{O}_3$ , не всегда вступает в реакцию с атомарным кислородом (4.1), а вместо этого может взаимодействовать с азотсодержащими соединениями



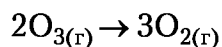
где M — «третье тело».



Эта реакция имеет 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 вследствие этой реакции, может высвободиться:



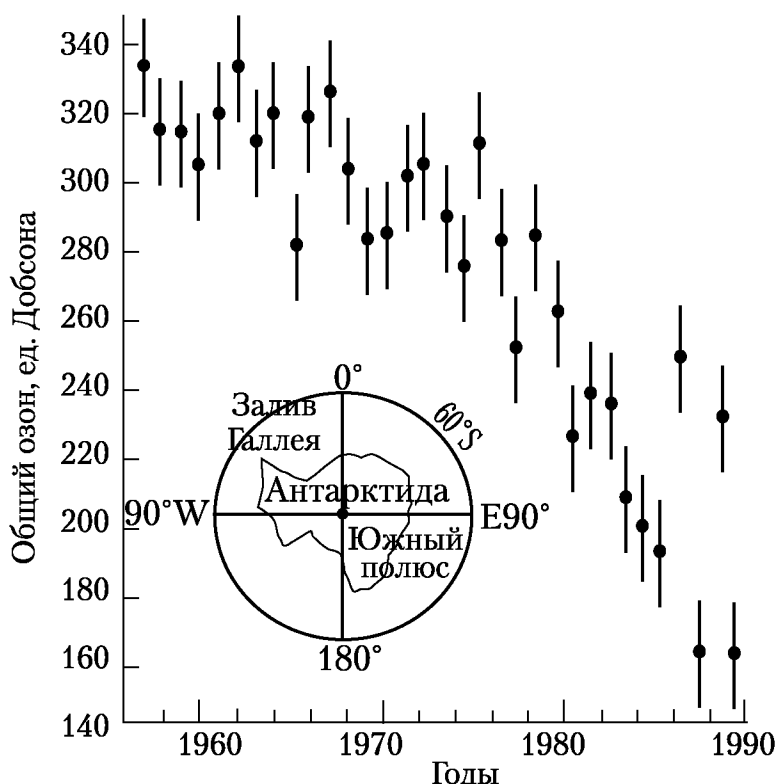
Все уравнения затем суммируются



Приведенные реакции особенно быстро протекают при низкой температуре. Именно эти низкотемпературные процессы на поверхности частиц наилучшим образом объясняют пагубное уменьшение  $O_3$ , наблюдаемое над Антарктикой (рис. 4.6). Дальнейшее моделирование снижения  $O_3$  в большей степени допускает гетерогенный аспект его химизма. Вполне возможно, что жидкие капельки не только участвуют в реакциях на твердых поверхностях, но и служат их ускорителями.

Как было отмечено, сообщение об озоновой дыре в 1985 г. побудило ученых к исследованиям. Реакция политиков на это сообщение оказалась неоднозначной. В ходе международных переговоров был подготовлен документ, запрещающий производство ХФУ, но он не был принят. Совещание в Вене, состоявшееся за два месяца до опубликования сообщения об озоновой дыре, выработало оптимистическое заключение, что государства должны принять «соответствующие меры» для защиты озонового слоя, но конкретные сроки и санкции установлены не были.

Промышленность отказалась от поисков заменителей ХФУ, поскольку не была установлена определенная связь антарктической озоновой дыры с ХФУ. Эта связь обнаружилась только через три года. Однако между совещаниями



**Рис. 4.6. Средние уровни концентрации озона осенью над заливом Галлея (76° ю.ш.) в Антарктиде с 1957 г.**

в марте 1985 г. в Вене, где фактически не было предпринято никаких реальных действий, и в октябре 1987 г. в Монреале, где был подписан первый международный протокол о защите озонового слоя, произошел ряд событий. Дыра над Антарктидой воспринималась как явление сенсационное, может быть, еще в силу того, что причина ее возникновения была непонятна. И хотя еще не существовало неопровержимых доказательств, что виновниками являются ХФУ, все склонялись к этому.

Инициативу по выявлению причин появления озоновой дыры взяла на себя Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП). Ее сотрудники собирали и обрабатывали научные данные, представляли их правительствам разных стран, определяли место проведения переговоров на высшем уровне и действовали как посредники в организации переговоров. Процесс переговоров не был легким. Ни одно государство никогда ранее не сталкивалось с глобальной экологической проблемой, которая причиняла ощутимый вред здоровью людей, а также экономике, но совершенно

не была изучена. Страны — основные производители ХФУ — пытались воспользоваться ситуацией и блокировать любые строгие запреты на использование ХФУ. Судьба важных решений иногда висела на тонкой политической нити. ЮНЕП активизировала свои действия. Давление на правительства Европы и США со стороны экологических групп нарастало.

### **4.3. Ограничение производства ХФУ и поиск альтернативных решений. Монреальский протокол о веществах, разрушающих озоновый слой**

В ответ на оказываемое давление национальные правительства неожиданно быстро подписали в 1987 г. в Монреале протокол о веществах, разрушающих озоновый слой (Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer). В этом протоколе прежде всего говорилось о том, что мировое производство пяти наиболее распространенных ХФУ должно быть заморожено на уровне 1986 г. Затем производство должно сократиться на 20% к 1993 г. и еще на 30% — к 1998 г. Соглашение было подписано 36 государствами, включая всех главных производителей ХФУ.

ХФУ имеют широкую область применения в технике, быту, промышленности. Мировое производство их огромно. Для веществ, внесенных в список Монреальского протокола, рассчитан коэффициент разрушения озона, где за единицу принят озоноразрушающий потенциал ХФУ-11 и ХФУ-12. Озоноразрушающая способность вещества определяется количеством атомов хлора или брома в его молекуле, продолжительностью его жизни в атмосфере (временем, в течение которого это вещество будет сохраняться в атмосфере, прежде чем распадется или будет выведено из нее) и особенностями химического процесса, необходимого для его распада.

Когда-то ХФУ рассматривались как идеальные для практического применения химические вещества, поскольку они очень стабильны и неактивны, а значит, нетоксичны. Как это ни парадоксально, но именно инертность этих соединений делает их опасными для атмосферного озона.

ХФУ не распадаются быстро в тропосфере (нижнем слое атмосферы, который простирается от поверхности Земли до высоты 10 км), как это происходит, например, с большей

частью оксидов азота, и в конце концов проникают в стратосферу, верхняя граница которой проходит на высоте 50 км. Когда молекулы ХФУ поднимаются до высоты примерно 25 км, где концентрация озона максимальна, они подвергаются интенсивному воздействию ультрафиолетового излучения, которое не проникает на меньшие высоты из-за экранирующего действия озона. Ультрафиолет разрушает устойчивые в обычных условиях молекулы ХФУ, которые распадаются на компоненты, обладающие высокой реакционной способностью, в частности атомарный хлор.

Таким образом, ХФУ переносят хлор с поверхности Земли через тропосферу и нижние слои атмосферы, где менее инертные соединения хлора разрушаются, в стратосферу, к слою с наибольшей концентрацией озона. Очень важно, что хлор при разрушении озона действует подобно катализатору: в ходе химической реакции его количество не уменьшается. Вследствие этого один атом хлора может разрушить до 100 000 молекул озона, прежде чем будет дезактивирован или вернется в тропосферу. Сейчас выброс ХФУ в атмосферу исчисляется миллионами тонн, но следует заметить, что даже в гипотетическом случае полного прекращения производства и использования ХФУ немедленного результата достичь не удастся; действие уже попавших в атмосферу ХФУ будет продолжаться несколько десятилетий. Считается, что время жизни в атмосфере двух наиболее широко используемых фреонов составляет 75 и 140 лет соответственно.

Использование фреонов продолжается, и пока далеко даже до стабилизации уровня ХФУ в атмосфере. Так, по данным сети глобального мониторинга изменений климата, в фоновых условиях — на берегах Тихого и Атлантического океанов и на островах, вдали от промышленных и густонаселенных районов — концентрация фреонов-11 и -12 в настоящее время растет со скоростью 5—9% в год. Содержание в стратосфере фотохимически активных соединений хлора в настоящее время в 2—3 раза выше по сравнению с уровнем 1950-х гг., когда началось производство фреонов.

Вместе с тем ранние прогнозы, предсказывающие, например, что при сохранении современного уровня выброса ХФУ к середине XXI в. содержание озона в стратосфере может упасть вдвое, возможно, были слишком пессимистичны.

Во-первых, дыра над Антарктидой во многом является следствием метеорологических процессов. Образование озона возможно только при наличии ультрафиолета

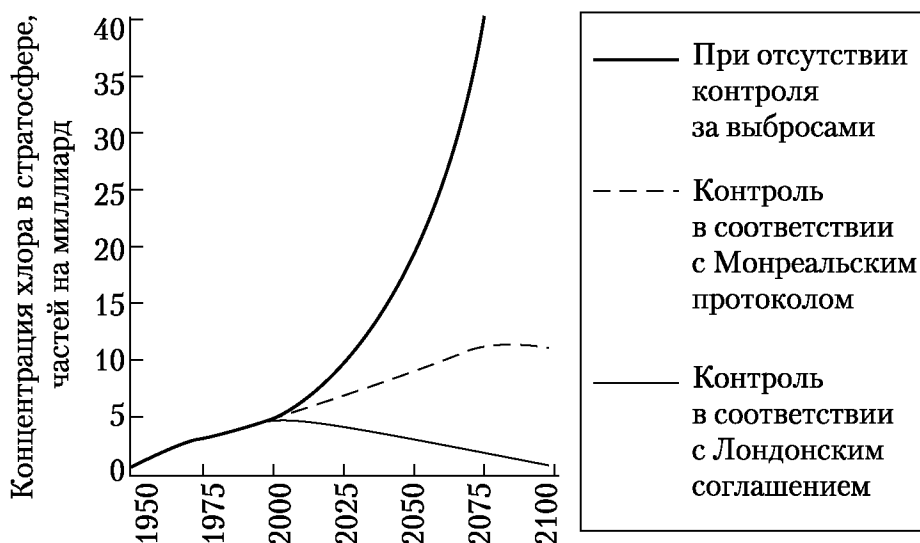
и во время полярной ночи не идет. Зимой над Антарктикой образуется устойчивый вихрь, препятствующий притоку богатого озоном воздуха со средних широт. Поэтому к весне даже небольшое количество активного хлора способно нанести серьезный ущерб озоному слою. Такой вихрь практически отсутствует над Арктикой, поэтому в северном полушарии падение концентрации озона значительно меньше. Многие исследователи считают, что на процесс разрушения озона оказывают влияние полярные стратосферные облака. Эти высотные облака, гораздо чаще наблюдаемые над Антарктикой, чем над Арктикой, образуются зимой, когда при отсутствии солнечного света и в условиях метеорологической изоляции Антарктиды температура в стратосфере падает ниже  $-80^{\circ}\text{C}$ . Можно предположить, что соединения азота конденсируются, замерзают и остаются связанными с облачными частицами и поэтому лишаются возможности вступить в реакцию с хлором. Возможно также, что облачные частицы катализируют распад озона из резервуаров хлора. Все это говорит о том, что ХФУ способны вызвать заметное понижение концентрации озона только в специфических атмосферных условиях Антарктиды, а для заметного эффекта в средних широтах концентрация активного хлора должна быть намного выше.

Во-вторых, при разрушении озонового слоя жесткий ультрафиолет начнет проникать глубже в атмосферу. Это означает, что образование озона будет происходить по-прежнему, но только немного ниже, в области с большим содержанием кислорода. Правда, в этом случае озоновый слой будет в большей степени подвержен действию атмосферной циркуляции.

Хотя первые мрачные оценки были пересмотрены, это ни в коем случае не означает, что проблемы нет. Стало ясно лишь, что нет немедленной опасности. Согласно наиболее оптимистичным прогнозам при современном уровне выброса ХФУ в атмосферу серьезные биосферные нарушения скорее всего возможны во второй половине XXI в. Поэтому сокращать использование ХФУ по-прежнему необходимо.

Монреальский протокол явился историческим соглашением. Его выполнение продвинулось значительно дальше, чем могли мечтать защитники окружающей среды в условиях политической обстановки того времени. Но вскоре стало ясно, что приведенные в нем темпы сокращения производства ХФУ совершенно недостаточны.

На рис. 4.7 показано, что случится с концентрацией разрушающего озон хлора в стратосфере, если его производство



**Рис. 4.7. Реальное и прогнозируемое изменение концентрации хлора в стратосфере вследствие выбросов ХФУ**

останется на уровне 1986 г. или будет заморожено в соответствии с Монреальским протоколом.

В 1989 г. США и государства Европейского сообщества приняли решение к 2000 г. остановить производство пяти наиболее широко применяемых ХФУ. Они призвали все страны мира занять такую позицию, требуя периодической переоценки состояния озонового слоя и в случае необходимости применения более строгих мер.

После длительных переговоров, снова проводимых под эгидой ЮНЕП, в 1990 г. правительства 92 стран встретились в Лондоне и пришли к соглашению о полном прекращении производства ХФУ к 2000 г. Они включили в список запрещенных веществ метилхлороформ, четыреххлористый углерод и хлорбромуглеводороды, которые также разрушают озон.

Некоторые страны третьего мира отказались подписывать документ до тех пор, пока не будет основан Международный фонд технической поддержки в создании альтернативных химических соединений. После отказа США внести свой вклад в этот фонд соглашение оказалось под угрозой, но в конце концов фонд был создан.

Снижение уровня стратосферного хлора, ожидаемое после вступления в действие Лондонского соглашения, показано на рис. 4.7.

На встречах в Хельсинки (1989 г.) и Копенгагене (1992 г.) условия Монреальского договора были пересмотрены и ужесточены, что привело к соглашению запретить производство ХФУ в развитых странах к 1996 г. Промышленность положительно отозвалась на это решение и согласилась прекратить производство ХФУ, что обусловило поиск безопасных для жизни альтернатив.

Гидрохлорфторуглероды (ГХФУ), на 95% менее разрушительные для озона, чем ХФУ, используются при производстве полистироловой пены, а смесь пропан — бутан разработана как альтернативное охлаждающее вещество для холодильников.

Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на полный запрет производства ХФУ, уже попавшие в атмосферу устойчивые соединения еще долгое время (в течение десятилетий) будут оказывать влияние на стратосферный озон. В этой связи необходимы дальнейшие исследования химии окружающей среды, чтобы полнее понять, как протекают химические реакции в природе, и оценить потенциальные возможности человека по воздействию на них.

Такая деятельность уже дает положительные результаты. Хладагенты, содержащиеся в рефрижераторах и кондиционерах, обычно выпускаются в воздух во время ремонта этих агрегатов или по окончании срока их службы. В настоящее время изобретены способы рекуперации, очистки и повторного использования этих хладагентов. Некоторые хладагенты, способные заменить ХФУ, известны давно (они применялись до того, как были синтезированы ХФУ), ведется поиск и других заменителей.

Электронные и авиакосмические компании разработали альтернативные растворители для очистки электронных плат и деталей самолетов. Они также по-новому организовали производственные процессы, что исключило многочисленные промывки и принесло значительный экономический эффект. Несколько фирм США и Японии организовали коалицию по безвозмездному распространению результатов своих исследований среди производителей электронной продукции во всем мире, тем самым помогли им отказаться от использования хлорфторуглеродных растворителей. Химические компании идут по пути синтеза гидрогенированных ХФУ (их способность разрушать озоновый слой составляет лишь 2—10%) и получения других, совершенно новых веществ, которые могут заменить ХФУ в отдельных

областях. Используемый для изоляции пенопласт выдувается теперь другими газами; гамбургеры пакуются в бумагу или картон; потребители вернулись к керамическим кофейным чашкам вместо одноразовых пластиковых стаканчиков. Промышленность осуществляет постепенный полный отказ от этих химических соединений со значительно меньшими затратами и экономическими потерями, чем предполагалось на международных переговорах. Во многих странах ведутся разработки новых заменителей и уже достигнуты неплохие практические результаты. Выяснилось, что мир вполне может обойтись без ХФУ.

### Контрольные вопросы

1. Что такое озоновый слой планеты, что такое «озоновая дыра»?
2. Как меняется содержание озона в атмосфере с изменением высоты над уровнем моря, географической широты, времени года?
3. Можно ли сравнить концентрацию озона, выраженную в единицах Добсона и в ppm?
4. Что такое «нулевой» цикл озона?
5. Какие процессы приводят к нарушению «нулевого» цикла озона? Приведите уравнения реакций.
6. Какие процессы приводят к прерыванию хлорного, водородного и азотного циклов, нарушающих «нулевой» цикл озона? Приведите уравнения реакций.
7. Проанализируйте причины образования «озоновых дыр» над Антарктидой.
8. Проанализируйте причины образования «озоновых дыр» над Арктикой.
9. Каковы основные источники и пути поступления хлорфторуглеродов и оксидов азота в тропосферу и стратосферу?
10. Как кодируют хлорфторуглероды?
11. Как менялась концентрация озона в атмосфере в конце XX в.?
12. Приведите примеры международных соглашений в области сохранения озонового слоя планеты.
13. Почему свободные радикалы, озон и другие окислители, концентрация которых значительно ниже, чем у кислорода, играют основную роль в процессах окисления примесей в атмосферном воздухе?
14. Какие причины приводят к возникновению температурных инверсий в тропосфере?
15. Охарактеризуйте источники, масштабы поступления и пути стока соединений азота в его атмосферном цикле.



16. Назовите основные источники и оцените масштабы поступления органических соединений в атмосферу.

17. Приведите схему основных направлений процесса фотохимического окисления метана и его гомологов.

18. Почему в процессе окисления метана и его гомологов в присутствии оксидов азота возможно образование озона? Приведите уравнения реакций.

## Глава 5

# КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ПОСЛЕДСТВИЯ. ВОЗМОЖНЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ

---

После изучения данной главы студент должен:

**знать**

— что такое кислотные дожди, щелочность природных вод, жесткость воды, закисление водоема;

**уметь**

— экспериментально определять и рассчитывать щелочность природных вод, зная содержание компонентов карбонатной системы и рН раствора;

**владеть**

— способами экспериментального определения щелочности природных вод.

---

**Образование и свойства кислотных дождей.** Интенсификация деятельности человека в последнее столетие привела к значительному нарушению сложившегося в природе равновесия, в результате чего возникло множество проблем, связанных с защитой окружающей среды.

Среди весьма серьезных проблем экологического плана наибольшее беспокойство вызывает нарастающее загрязнение воздушного бассейна Земли примесями, имеющими антропогенную природу. Атмосферный воздух является основной средой деятельности биосферы, в том числе человека. В период промышленной и научно-технической революции увеличился объем эмиссии в атмосферу газов и аэрозолей антропогенного происхождения. По ориентировочным данным, ежегодно в атмосферу поступают сотни миллионов тонн оксидов серы, азота, галогенопроизводных и других соединений. Основными источниками атмосферных загрязнений являются энергетические установки, в которых используется минеральное топливо, предпри-

ятия черной и цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности, авиационный и автомобильный транспорт. Попадая в атмосферу, многие загрязнения подвергаются химическим или фотохимическим превращениям с участием компонентов воздуха. Конечные продукты химических превращений удаляются из атмосферы с осадками или выпадают на поверхность Земли с аэрозолями. На поверхности биологических объектов, строительных конструкций и других предметов загрязнения и продукты их превращения интенсифицируют физико-химические процессы разрушения органических веществ, металлов и неорганических материалов.

Вред, наносимый живой природе атмосферными загрязнениями и продуктами производственной деятельности человека, колоссален: гибель лесов, загрязнение водных бассейнов, распространение аллергических заболеваний, нарушение биологического равновесия в экосистемах непосредственно связаны с высокими концентрациями агрессивных примесей в атмосфере.

К наиболее важным соединениям серы, находящимся в атмосфере, относятся оксид серы (IV), оксисульфид, сероуглерод, сероводород и диметилсульфид. Последние четыре соединения вследствие сильного окислительного действия атмосферы легко превращаются в диоксид серы  $SO_2$  или соли серной кислоты (сульфаты). В результате деятельности человека более всего изменяется содержание диоксида серы.

В сильно загрязненных районах уровень  $SO_2$  может в тысячи и даже десятки тысяч раз превысить ее нормированное значение на суше и в океане. Концентрация других соединений серы, обычно образующихся из естественных источников, более или менее одинакова вблизи поверхности Земли. Из соединений серы, находящихся в твердом и жидком состоянии, принимаются во внимание только серная кислота и ее соли, например сульфаты аммония, а также морская соль.

Как мы уже говорили, соединения серы частично попадают в атмосферу естественным путем, а частично — антропогенным. Поверхность суши, как и поверхность океанов и морей, играет роль естественного источника. Обычно деятельность человека ограничивается сушей, поэтому мы можем учитывать загрязнение серой только этой территории.

Существуют три основных источника естественной эмиссии серы.

1. *Процессы разрушения биосферы.* С помощью анаэробных (действующих без участия кислорода) микроорганизмов происходят различные процессы разрушения органических веществ. Благодаря этому содержащаяся в них сера образует газообразные соединения. Вместе с тем определенные анаэробные бактерии извлекают из сульфатов, растворенных в естественных водах, кислород, в результате чего образуются сернистые газообразные соединения.

Из указанных веществ сначала в атмосфере был обнаружен сероводород, а затем с развитием измерительных приборов и способов отбора проб воздуха — ряд органических газообразных соединений серы. Наиболее важными источниками этих газов являются болота, зоны приливов и отливов у береговой линии морей, устья рек и некоторые почвы, содержащие большое количество органических веществ.

Поверхность моря также может содержать значительные количества сероводорода. В его образовании принимают участие морские водоросли. Предположительно, выделение серы биологическим путем не превышает 30—40 млн т в год, что составляет около  $1/3$  всего выделяемого количества серы.

2. *Вулканическая деятельность.* При извержении вулканов в атмосферу, наряду с большим количеством  $SO_2$ , попадают сероводород, сульфаты и элементарная сера. Эти соединения поступают главным образом в нижний слой — тропосферу, но при отдельных извержениях большой силы наблюдается увеличение концентрации соединений серы и в верхнем слое — стратосфере. С извержением вулканов в атмосферу ежегодно в среднем попадает около 2 млн т серосодержащих соединений. Для тропосферы это количество представляет малую величину по сравнению с биологическими выделениями, тогда как для стратосферы оно весьма значимо, поскольку для нее извержения вулканов являются основным источником серы.

3. *Поверхность океанов.* После испарения капель воды, поступающих в атмосферу с поверхности океанов, остается морская соль, содержащая, наряду с ионами натрия и хлора, соединения серы — сульфаты. Вместе с частицами морской соли ежегодно в атмосферу попадает 50—200 млн т серы, что гораздо больше, чем эмиссия серы биологическим путем. В то же время частицы соли из-за своих больших

размеров быстро выпадают из атмосферы и, таким образом, только ничтожная часть серы попадает в верхние слои или распыляется над сушей. Следует учесть, что из сульфатов морского происхождения не может образоваться серная кислота, поэтому они не могут служить источниками возникновения кислотных дождей. Их влияние сказывается лишь на регулировании образования облаков и осадков.

В результате деятельности человека в атмосферу попадают значительные количества соединений серы, главным образом в виде ее диоксида. Среди источников этих соединений на первом месте стоит уголь, сжигаемый в зданиях и на электростанциях, который дает 70% антропогенных выбросов. Содержание серы в угле (особенно буром) достаточно велико (несколько процентов). В процессе горения сера превращается в сернистый газ, а часть ее остается в золе в твердом состоянии.

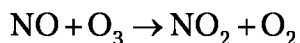
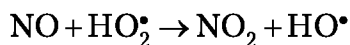
Содержание серы в неочищенной нефти также достаточно велико в зависимости от места происхождения (0,1–2%). При сгорании нефтяных продуктов сернистого газа образуется значительно меньше, чем при сгорании угля.

Источниками образования диоксида серы могут служить отдельные отрасли промышленности, прежде всего металлургическая, и предприятия по производству серной кислоты и переработке нефти. На транспорте загрязнение соединениями серы незначительно, в первую очередь необходимо иметь в виду оксиды азота.

Таким образом, ежегодно в результате деятельности человека в атмосферу попадает 60–70 млн т серы в виде диоксида серы. Сравнение объемов естественных и антропогенных выбросов соединений серы показывает, что человек загрязняет атмосферу газообразными соединениями серы в 3–4 раза больше, чем природа. К тому же эти соединения концентрируются в районах с развитой промышленностью, где антропогенные выбросы в несколько раз превышают естественные, т.е. главным образом в Европе и Северной Америке. Примерно половина выбросов, связанных с деятельностью человека (30–40 млн т), приходится на Европу.

**Виды соединений азота.** В состав атмосферы входит ряд азотсодержащих микровеществ, но в кислотной седиментации участвуют только два из них: оксид и диоксид азота, которые в результате протекающих в атмосфере реакций образуют азотистую и азотную кислоты.

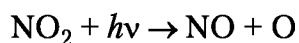
Оксид азота (II) под действием окислителей (например, озона) и их свободных радикалов преобразуется в диоксид азота (IV):



Кажется вполне вероятным, что оксидом азота (II) можно пренебречь вследствие указанных окислительных процессов. Однако это не совсем так, что объясняется двумя причинами.

Первая причина заключается в том, что выброс оксидов азота в большинстве случаев происходит в виде оксида азота (II), и требуется время, чтобы NO полностью превратился в NO<sub>2</sub>. Вторая причина состоит в том, что в непосредственной близости от источников загрязнения количество оксида азота (II) превышает количество оксида азота (IV), причем соотношение увеличивается в сторону диоксида азота по мере приближения к более чистым территориям.

Например, в безусловно чистом воздухе над поверхностью океана часть оксида азота составляет всего несколько процентов от диоксида азота. Соотношение этих газов может меняться вследствие фотодиссоциации NO<sub>2</sub>:



Кислотную среду в атмосфере создает также азотная кислота, образующаяся из оксидов азота. Если находящаяся в воздухе азотная кислота нейтрализуется, то образуются соли, которые обычно присутствуют в атмосфере в виде аэрозолей, в том числе соли аммония, которые получаются в результате взаимодействий аммиака с какой-либо кислотой.

Источники соединений азота могут быть как естественными, так и антропогенными. Наиболее важными естественными источниками являются:

- *почвенная эмиссия оксидов азота.* В результате деятельности живущих в почве денитрифицирующих бактерий из нитратов высвобождаются оксиды азота. Согласно современным данным ежегодно во всем мире образуется 8 млн т оксидов азота;

- *грозовые разряды.* Во время электрических разрядов в атмосфере из-за очень высокой температуры и перехода в плазменное состояние молекулярные азот и кислород воздуха соединяются в оксиды азота. В состоянии плазмы

атомы и молекулы ионизируются и легко вступают в химическую реакцию. Общее количество образовавшихся таким образом оксидов азота составляет 8 млн т в год;

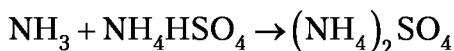
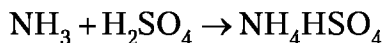
- *горение биомассы*. Этот источник может быть как естественным, так и искусственным. Наибольшее количество биомассы сгорает в результате выжигания леса (с целью получения производственных площадей) и пожаров. При горении биомассы в воздух поступает 12 млн т оксидов азота в год;

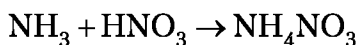
- *прочие источники* естественных выбросов оксидов азота менее значительны. К ним относятся: окисление аммиака в атмосфере, разложение находящегося в стратосфере оксида азота (I), вследствие чего происходит обратное попадание образовавшихся  $\text{NO}_2$  в тропосферу и, наконец, фотолитические и биологические процессы в океанах. Эти естественные источники совместно вырабатывают в год от 2 млн до 12 млн т оксидов азота.

Среди антропогенных источников оксидов азота главным является горение ископаемого топлива (уголь, нефть, газ и т.д.). Во время горения вследствие высокой температуры находящиеся в воздухе азот и кислород соединяются. Кроме того, оксиды азота образуются в результате горения имеющихся в топливе азотсодержащих веществ. При сжигании топлива человек ежегодно выбрасывает в воздух 12 млн т оксидов азота. Значительным источником оксидов азота является транспорт.

В целом количества естественных и искусственных выбросов оксидов азота приблизительно одинаковы, но искусственные выбросы оксидов азота, как и выбросы соединений серы, сосредоточены на ограниченных территориях Земли. Следует отметить, однако, что количество выбросов оксидов азота ежегодно увеличивается в отличие от эмиссии диоксида серы, поэтому соединения азота играют важную роль в образовании кислотных осадков.

*Атмосферный аммиак*, имеющий в водном растворе щелочную реакцию, принимает активное участие в регулировании кислотных дождей, так как может нейтрализовать атмосферные кислотные соединения с помощью следующих реакций:





Важнейшим источником атмосферного аммиака служит почва. Находящиеся в ней органические вещества разрушаются определенными бактериями, и одним из конечных продуктов этого процесса является аммиак. Установлено, что активность бактерий в первую очередь зависит от температуры и влажности почвы. В высоких географических широтах (Северная Европа и Северная Америка), особенно в зимние месяцы, выделение аммиака почвой может быть незначительным. В то же время на этих широтах наблюдается наибольший уровень эмиссии диоксида серы и оксидов азота, в результате чего находящиеся в атмосфере кислоты не подвергаются нейтрализации и, таким образом, возрастает опасность выпадения кислотных дождей.

Большое количество аммиака высвобождается в процессе распада мочи домашних животных. Этот источник аммиака настолько значителен, что, например, в Европе превышает возможности выделения аммиака почвой. Естественно, этот процесс также зависит от температуры, и в холодные зимние месяцы скорость этого процесса ниже.

Существенными источниками аммиака являются производство и внесение в землю искусственных удобрений. Меньшее количество аммиака может попасть в атмосферу в результате сгорания угля или горючего транспортных средств.

*Распространение кислотных веществ в атмосфере.* Загрязняющие вещества, выделяющиеся из источников, близких к поверхности Земли, не задерживаются на одном месте, а частично преобразовываясь, распространяются в вертикальном и горизонтальном направлениях. Рассмотрим сначала вертикальное перемешивание, которое происходит в результате конвекционных (упорядоченных вертикальных) или турбулентных (неупорядоченных) движений.

В зависимости от структуры атмосферы и ее состояния в данный момент перемешивание может достигнуть только определенной высоты. Эта высота в первую очередь зависит от распределения температуры по вертикали. Как известно, начиная с поверхности Земли, температура воздуха по мере движения вверх снижается в среднем на  $0,6^\circ\text{C}$  на каждые 100 м.

На высоте 8–18 км от поверхности это снижение прекращается, более того, двигаясь далее вверх, можно наблю-



дать потепление. Слой, в котором происходит изменение температуры в обратном направлении, называется тропопаузой, а пространство между ней и поверхностью — тропосферой. Высота тропопаузы зависит от географической широты и для данного места остается постоянной.

Выше находится стратосфера, где потепление в вертикальном направлении происходит в результате поглощения коротковолнового излучения и протекания фотохимических реакций.

Разделяющая две сферы тропопауза играет важную роль — она действует как экранирующий слой между тропосферой и стратосферой. Физическим условием движения потока вверх является снижение температуры воздуха в этом же направлении. Поэтому перемешивание в тропопаузе замедляется, и загрязняющие вещества уже могут проникнуть в стратосферу только с помощью диффузии (молекулярного движения). Последняя представляет собой очень медленный процесс, и поэтому те загрязняющие вещества, которые находятся в тропосфере недолго, практически не могут попасть в стратосферу.

С другой стороны, вещества, имеющие длительное время жизни, могут попасть в стратосферу (например, фреоны, время нахождения которых в тропосфере исчисляется несколькими десятками лет). Микроэлементы, находящиеся в тропосфере в течение короткого времени (например, соединения серы и азота), могут попасть в более высокие слои воздуха другим путем, например, при сильном извержении вулкана или во время полетов в стратосферу. Таким образом, возвращаясь к тропопаузе, можно сказать, что в результате увеличения температуры с высотой перемешивание на этом уровне прекращается.

В то же время часто уже в нижних слоях тропосферы, вблизи от поверхности, наблюдается инверсия температуры, т.е. изменение ее в противоположном направлении, которое также приводит к прекращению вертикального перемешивания. Инверсию иногда можно наблюдать невооруженным глазом. Например, в Будапеште, особенно в зимние месяцы, можно разглядеть четкую границу между нижним загрязненным и верхним чистым слоями воздуха. На этой границе прекращается вертикальное перемешивание загрязняющих веществ. Близкий к поверхности слой называют слоем перемешивания. Высота его зависит от времени года и метеорологических условий. Тропопауза является верх-

ней границей перемешивания в том случае, если, например, инверсия находится ниже, чем источник загрязнения.

Кислотные загрязняющие вещества, естественно, распространяются не только в вертикальном, но и в горизонтальном направлении. Этот процесс происходит под действием так называемой адвекции в направлении скорости ветра при упорядоченном движении воздуха или в результате турбулентного (неупорядоченного) движения. На больших расстояниях (более 50 км) решающим фактором является адвекция. Расстояние, которое может в среднем пройти одна молекула загрязняющего вещества, зависит не только от скорости ветра, но и от времени пребывания молекулы в атмосфере.

Находящиеся в атмосфере вещества, в том числе и ее основные компоненты, через определенное время вступают в химическую реакцию либо выпадают из атмосферы на поверхность в виде осадков. Это выделение веществ на поверхность называется седиментацией. Время, которое в среднем молекулы соединений проводят в атмосфере, называется временем пребывания. Обычно чем короче время пребывания вещества в атмосфере, тем выше его способность изменяться в пространстве и во времени. Например, концентрация оксида азота (I) в тропосфере достаточно постоянна и не зависит от места и времени измерения, так как его атмосферное (тропосферное) время пребывания составляет около 25 лет.

Концентрация оксида азота (IV) может существенно изменяться в зависимости от места и времени. Его время пребывания составляет лишь восемь — десять суток, а для диоксида серы оно еще короче — около двух суток. Это, естественно, не означает, что каждая молекула  $\text{SiO}_2$  точно через двое суток исчезает из атмосферы, так как время жизни каждой молекулы статически колеблется вокруг среднего значения.

Что означают для  $\text{SO}_2$  эти двое суток времени пребывания? На какое расстояние в среднем оксид может распространиться с помощью ветра? Возьмем скорость ветра 10 м/с, которая довольно часто бывает на высоте 1 км от поверхности Земли. Легко подсчитать, что одна «средняя» молекула  $\text{SO}_2$  на «крыльях ветра» может удалиться примерно на 2000 км от места выброса. Если принять во внимание среднее значение скорости ветра у поверхности почвы (в Венгрии — приблизительно 3 м/с), то среднее

пройденное молекулой расстояние составит около 500 км. Таким образом, молекула  $\text{SO}_2$  в среднем может преодолеть расстояние 1000 км.

Для диоксида азота это расстояние из-за более продолжительного времени пребывания может быть еще больше.

Распространение загрязняющих веществ в таких масштабах создает много международных проблем. Поскольку загрязнение воздуха не знает границ, выброс загрязняющих веществ в одном государстве может распространяться на территорию другого государства. Например, существует тесная связь между образованием кислотных дождей в Скандинавских странах и эмиссией диоксидов серы и азота в Западной Европе. Европейская экономическая комиссия ООН (ЕЭК) в рамках Совместной программы наблюдения и оценки распространения загрязняющих воздух веществ на большие расстояния в Европе подсчитала, в какой степени то или иное европейское государство несет ответственность, например, за выпадение кислотных дождей в Скандинавских странах. При этом учитывались количества загрязняющих веществ, которые удаляются из определенной страны и поступают в другие страны. Расчет велся исходя из круговорота веществ на данной территории. Если выброс загрязняющего вещества (например, диоксида серы или азота) на территории какой-то страны превышает его выпадение в неизменной или преобразованной форме, то баланс этой страны отрицательный, т.е. она больше загрязняет, чем загрязняется сама. Например, Венгрия имеет отрицательный баланс по сере, т.е. может считаться загрязняющей страной, в то время как ее баланс по кислотным соединениям азота находится в относительном равновесии.

За передвижением масс воздуха между странами и распространением таким способом загрязняющих веществ можно проследить. Используя различные метеорологические данные (например, направление ветра на различной высоте, скорость ветра), можно определить, где будет располагаться находящаяся над определенной территорией масса воздуха через 0; 3; 6; ... 36 ч. Естественно, воздействие каждого источника загрязнения проявляется тем сильнее, чем ближе он находится от места измерения. Близко расположенный менее значительный источник загрязнения может перекрыть влияние более отдаленного мощного источника.

Итак, мы ознакомились с вертикальным перемешиванием (конвекцией) и горизонтальным распространением

(адвекцией) загрязняющих веществ. Следует отметить, что отделить их друг от друга можно лишь теоретически, в действительности оба эти процесса идут параллельно. Для математического описания (моделирования) распространения загрязняющих веществ необходимо учитывать химическое взаимодействие, седиментацию микроэлементов, влияние рельефа на формирование потока воздуха и т.д. Такие математические модели очень сложны. Однако с некоторыми упрощениями можно получить относительно хорошие результаты.

## 5.1. Химические превращения загрязняющих кислотных веществ в атмосфере

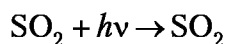
Попадающие в воздух загрязняющие вещества в значительной мере подвергаются физическим и химическим воздействиям в атмосфере. Эти процессы идут параллельно их распространению. Очень часто загрязняющие вещества, испытав частичное или полное химическое превращение, выпадают в осадок, изменив таким образом свое агрегатное состояние.

Рассмотрим подробнее химические реакции и фазовые изменения, происходящие с атмосферными кислотными микроэлементами (веществами).

### 5.1.1. Химические превращения соединений серы

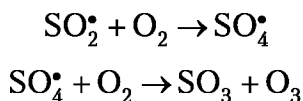
Сера попадает в атмосферу, имея промежуточную степень окисления, равную четырем. Если соединения серы находятся в воздухе в течение достаточно длительного времени, то под действием содержащихся в нем окислителей они превращаются в серную кислоту или сульфаты. Рассмотрим в первую очередь наиболее значительное с точки зрения кислотных дождей вещество — диоксид серы.

Реакции с участием диоксида серы могут протекать как в гомогенной среде, так и в гетерогенной. Одной из гомогенных реакций является взаимодействие молекулы диоксида серы с фотоном в видимой области спектра, относительно близкой к ультрафиолетовой области:

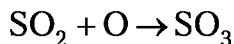


В результате этого процесса возникают так называемые активированные молекулы, которые обладают избыточной энергией по сравнению с основным состоянием («звез-

дочка» означает активированное состояние). Активированные молекулы диоксида серы в отличие от «нормальных» молекул могут вступать в химическое взаимодействие с находящимся в воздухе в довольно больших количествах молекулярным кислородом, при этом образуется свободный радикал и далее оксид серы (VI) и озон:



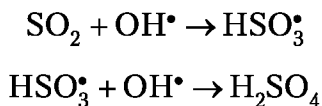
Образовавшийся оксид серы (VI), взаимодействуя с атмосферной водой, очень быстро превращается в серную кислоту, поэтому при обычных атмосферных условиях  $\text{SO}_3$  не содержится в воздухе в значительных количествах. Параллельно может протекать и взаимодействие  $\text{SO}_2$  с атомарным кислородом:



Эта реакция протекает в тех средах, где имеется относительно высокое содержание оксида азота (IV), который также под действием света выделяет атомарный кислород.

В последние годы было установлено, что описанные выше механизмы превращения диоксида серы в атмосфере не имеют превалирующего значения, так как реакции происходят главным образом при участии свободных радикалов. Возникающие при фотохимических процессах свободные радикалы содержат непарный электрон, благодаря чему обладают повышенной реакционной способностью.

Одна из таких реакций протекает следующим образом:

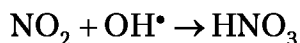


В результате образуются молекулы серной кислоты, которые в воздухе или на поверхности аэрозольных частиц быстро конденсируются. Превращение оксида серы (IV) может осуществляться и в гетерогенной среде. Под гетерогенным превращением мы понимаем химическую реакцию, которая происходит не в газовой фазе, а в каплях или на поверхности частиц, находящихся в атмосфере.

Кроме оксида серы (IV), в атмосфере можно обнаружить значительное количество других природных соединений серы, которые в конечном счете окисляются до серной кислоты.

### 5.1.2. Химические превращения соединений азота

Наиболее распространенным соединением азота, входящим в состав выбросов, является оксид азота (II), который при взаимодействии с кислородом воздуха образует диоксид азота. Последний в результате реакции с радикалом гидроксида превращается в азотную кислоту:



Полученная таким образом азотная кислота может долгое время оставаться в газообразном состоянии, так как она плохо конденсируется. Другими словами, азотная кислота обладает большей летучестью, чем серная. Пары азотной кислоты могут поглощаться капельками облаков, осадков или частицами аэрозоля.

Заключительным этапом в круговороте загрязняющих веществ является седиментация, которая может происходить двумя путями: первый путь — вымывание осадков (влажная седиментация); второй путь — выпадение осадков (сухая седиментация). Совокупность этих процессов представляет кислотную седиментацию.

Вымывание кислотных веществ из атмосферы происходит во время образования облаков и осадков. Одним из условий образования облаков является перенасыщенность. Это означает, что воздух содержит больше водяного пара, чем он может принять при заданной температуре, сохраняя равновесие. При понижении температуры способность воздуха накапливать воду в виде пара уменьшается. В этом случае начинается конденсация водяного пара, которая происходит до прекращения перенасыщенности. Однако при обычных атмосферных условиях водяной пар способен конденсироваться только при относительной влажности 400–500%. Относительная влажность в атмосфере лишь в редких случаях может превысить 100,5%. При такой перенасыщенности капельки облаков могут возникать только на частицах аэрозоля — так называемых конденсационных ядрах. Этими ядрами часто являются хорошо растворимые в воде соединения серы и азота. После начала образования капель элементы облака продолжают поглощать аэрозольные частицы и молекулы газа. Поэтому воду облака или его кристаллы можно рассматривать как раствор атмосферных элементов.

Элементы облака не могут увеличиваться безгранично. Возникающая под действием гравитации седиментация,

растущая с увеличением размера капель, рано или поздно приводит к выпадению капель облаков с высоты нескольких сотен или тысяч метров. При выпадении эти капли промывают слои атмосферы между облаками и поверхностью Земли. В это время поглощаются новые молекулы газа, и аэрозольные частицы захватываются падающей каплей. Очевидно, что достигающая поверхности Земли вода никоим образом не является дистиллированной вопреки всеобщему мнению. Более того, во многих случаях растворенные в воде осадков вещества могут служить важным и иногда даже единственным источником восстановления запасов этих веществ в различных сферах.

Хотя сухая седиментация существенно отличается от влажной, их конечный результат идентичен — попадание кислотных атмосферных микроэлементов, соединений серы и азота на поверхность Земли. Известно достаточно много разнообразных кислотных микроэлементов, однако содержание большинства из них в атмосфере настолько мало, что их участие в кислотной седиментации можно не принимать во внимание.

Эти кислотные вещества могут выпадать на поверхность двумя способами. Один из них — турбулентная диффузия — наиболее характерен для веществ, находящихся в газообразном состоянии. Турбулентное диффузионное движение в первую очередь возникает из-за того, что движение струящегося воздуха над почвой и другой поверхностью неравномерно вследствие трения. Обычно в вертикальном от поверхности направлении наблюдается увеличение скорости ветра и горизонтальное движение воздуха вызывает турбулентность. Таким образом компоненты воздуха достигают Земли, а наиболее активные кислотные вещества легко взаимодействуют с поверхностью.

## **5.2. Влияние кислотных осадков на биосферу и человека**

Кислотные осадки оказывают вредное воздействие не только на отдельные предметы или живые существа, но и на их совокупность. В природе и окружающей среде образовались сообщества растений и животных, между которыми происходит постоянный обмен веществ. Эти сообщества, также называемые экологической системой,

обычно состоят из четырех групп: неживые объекты, живые организмы, потребители и разрушители.

Влияние кислотности прежде всего сказывается на состоянии пресных вод и лесов. Обычно воздействия на сообщества бывают косвенными, т.е. опасность представляют не сами кислотные осадки, а протекающие под их влиянием процессы (например, высвобождение алюминия). Хотя многие виды растений в состоянии выдержать эти воздействия, при выпадении значительных количеств кислотных осадков отношение алюминий — кальций в почвенных водах настолько возрастает, что ослабляет рост корней и создает опасность для существования деревьев. Происходящие в составе почвы изменения могут преобразовать состав микроорганизмов в почве, оказать воздействие на их активность и тем самым повлиять на процессы разложения и минерализации, а также на связывание азота и внутреннее закисление. Так, гибель лесов в Западной Европе произошла главным образом под влиянием косвенных воздействий. Почти полностью погибли леса на площади в несколько сотен тысяч гектаров.

В Венгрии, согласно исследованиям экологов, погибло более 10% дубов в северном горном массиве. Вероятной причиной омертвления дубов является разрушение прикрепившихся к их корневой системе грибов *Mikorrhiza*. Эти грибы, находясь в симбиозной связи с отдельными высшими растениями (в данном случае с дубом), в несколько раз увеличивают способность корневой системы впитывать питательные вещества.

Аналогичная ситуация сложилась с очень редкими, находящимися под охраной растениями — орхидеями. По данным экологов, они в отдельных местах полностью исчезли или значительно поредели.

Серьезную озабоченность вызывает тот факт, что в результате гибели наиболее чувствительных к закислению организмов (микроорганизмов почвы, грибов, дубов) может негативно измениться материальный и энергетический баланс живых сообществ и в конечном счете сам человек также пострадает из-за происходящих при этом необратимых процессов.

Обрабатываемые земли (пашни) находятся в несколько ином положении по сравнению с естественными лесными системами. Причиной повышения кислотности обрабатываемых земель в первую очередь является широкое применение минеральных удобрений. Например, суперфосфаты



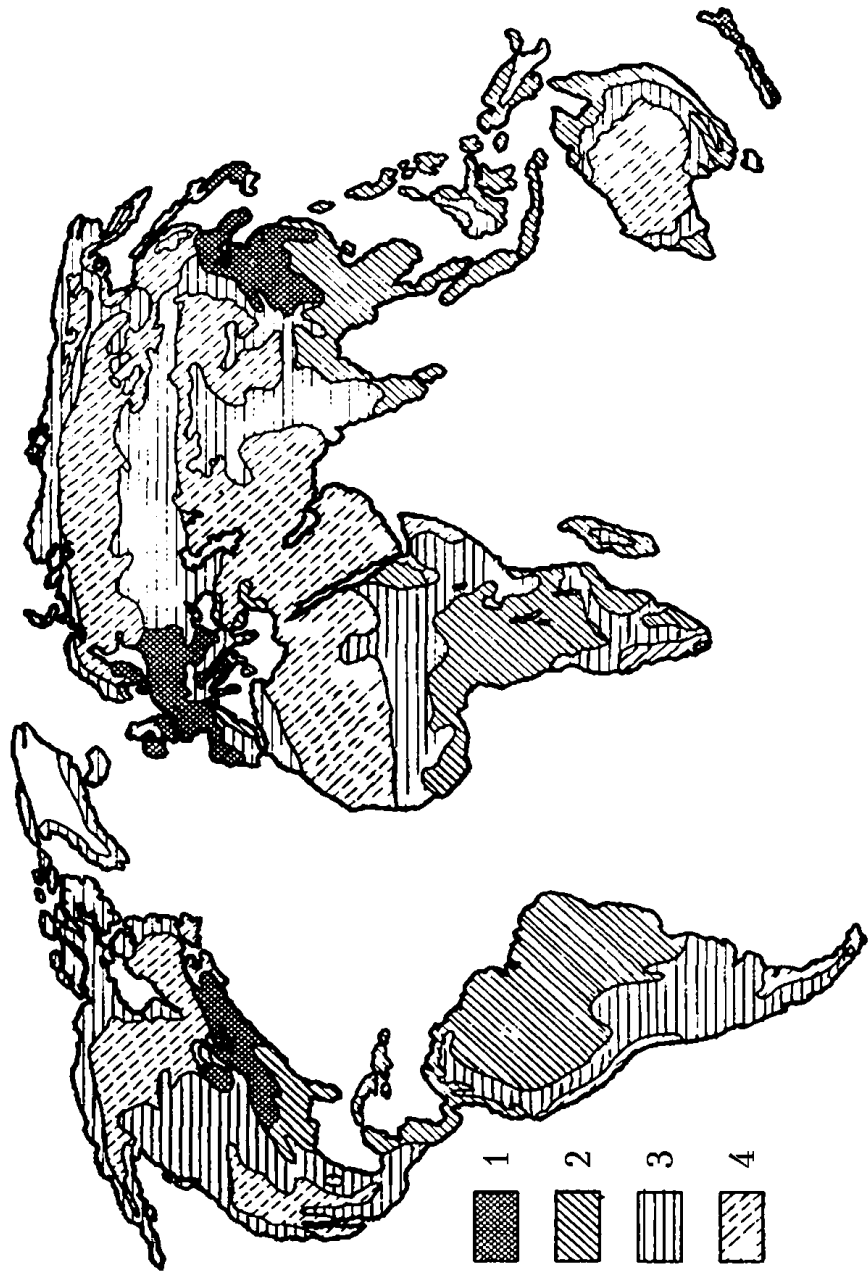
содержат несколько процентов свободной серной кислоты; азотистые удобрения содержат значительные количества нитратов и соединений аммония.

На леса и пашни кислотные осадки воздействуют либо косвенным путем (через почву и корневую систему), либо непосредственно (главным образом через листву). Подкисление почвы определяется различными факторами. В отличие от вод почва обладает способностью к выравниванию кислотности среды, т.е. до определенной степени она сопротивляется усилению кислотности. Попавшие в почву кислоты нейтрализуются, что ведет к сохранению существенного закисления. Однако наряду с естественными процессами на почвы в лесах и на пашнях воздействуют антропогенные факторы.

Химическая стабильность, способность к выравниванию кислотности, склонность почв к закислению изменчивы и зависят от качества подпочвенных пород, генетического типа почвы, способа ее обработки (возделывания), а также от наличия поблизости значительного источника загрязнений. Кроме того, способность почвы сопротивляться влиянию кислотности зависит от химических и физических свойств подстилающих слоев. На рис. 5.1 показана способность почв к закислению в различных частях Земли.

Косвенные воздействия проявляются по-разному. Например, осадки, содержащие соединения азота, некоторое время способствуют росту деревьев, так как снабжают почву питательными веществами. Однако постоянное потребление азота грозит лесу перенасыщением. В этом случае увеличивается вымывание нитратов, что ведет к закислению почвы. Во время выпадения осадков вода, стекающая с листьев, содержит больше серы, калия, магния, кальция и меньше нитрата и аммиака. Как следствие, возрастают потери необходимых для растений кальция, магния, калия, что ведет к повреждению деревьев. Поступающие в почву ионы водорода могут замещаться находящимися в ней катионами, в результате чего происходит либо выщелачивание кальция, магния и калия, либо их седиментация в обезвоженной форме. Далее возрастает подвижность токсичных тяжелых металлов (марганец, медь, кадмий и др.) в почвах с низкими значениями рН.

Растворимость тяжелых металлов также сильно зависит от рН. Растворенные и вследствие этого легко поглощаемые тяжелые металлы являются ядами для растений и могут



*Рис. 5.1. Способность почв к закислению в различных частях Земли:*

1 — высокая; 2 — выше средней, 3 — средняя; 4 — низкая

привести к их гибели. Широко известно, что алюминий, растворенный в сильнокислой среде, ядовит для живущих в почве организмов.

Избыток удобрений также вреден для почвы. Определенное количество ионов аммония отдаст в почву соответствующее количество ионов водорода, что ведет к ее закислению. Согласно исследованиям, в Венгрии наблюдается стремительное закисление обрабатываемых земель. Частично это объясняется тем, что при уборке растений происходит перенос веществ производительного слоя, из-за чего снижается щелочная среда почвы. Главной же причиной является внесение минеральных удобрений. Для нейтрализации их действия на 1 га нужно внести 300–400 кг карбоната кальция в год, в то время как для нейтрализации действия кислотных осадков достаточно около 10 кг карбоната кальция. Таким образом, на интенсивно удобренных территориях кислотные осадки играют только второстепенную роль в закислении почв. По мнению отдельных специалистов, из-за внесения удобрений в Венгрии может начаться закисление почвы в катастрофических размерах. Этого можно избежать только регулярным известкованием почвы, а также исключением использования аммонийсодержащих минеральных удобрений.

Закисление пресных вод — это потеря ими способности к нейтрализации. Закисление вызывают сильные кислоты, главным образом серная и азотная. При этом если процесс длительный, то главную роль в нем играют сульфаты, если процесс кратковременный (например, таяние снега), — сульфаты и нитраты. На больших территориях при повышении определенных значений кислотности осадков поверхностные воды оказываются кислыми. Если почва теряет способность нейтрализовать кислоты, то значение рН может снизиться на 1,5, а в крайних случаях — даже на 2 или 3 единицы. Частично закисление происходит непосредственно под действием осадков, но в большей мере — за счет веществ, смываемых с территории водного бассейна. Начиная с 60-х гг. XX в. наблюдалось изменение рН воды одного из шведских озер. Установлено, что кислотность увеличилась почти в 100 раз, т.е. значение рН уменьшилось на два.

Особенно интенсивно происходит закисление озер в Скандинавских странах и Канаде. Большинство озер Скандинавии имеют гранитное или бедное известняками

ложе. Такие озера обладают гораздо меньшей способностью к нейтрализации кислот, чем озера, расположенные на территориях, богатых известняком. Это связано с тем, что из известняковых почв выделяется ион гидрокарбоната, который обеспечивает щелочную среду и, следовательно, способность к нейтрализации кислот. Подобная ситуация сложилась и с большинством озер Венгрии. Например, рН воды в озере Балатон больше 8, таким образом, вода этого озера — щелочная.

Процесс закисления поверхностных вод состоит из трех фаз:

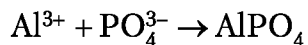
1) уменьшение количества ионов гидрокарбоната (т.е. способности к нейтрализации) при неизменяющемся значении рН;

2) уменьшение рН при уменьшении количества ионов гидрокарбоната. Значение рН тогда падает ниже 5,5;

3) стабилизация кислотности раствора при рН = 4,5. В этом случае кислотность раствора регулируется реакцией гидролиза соединений алюминия. В такой среде способны жить только немногие виды насекомых, растительный и животный планктон, а также белые водоросли.

Многие виды животных и растений начинают погибать уже при значениях рН < 6, а при рН < 5 не обеспечиваются условия для нормальной жизни.

Гибель живых существ может быть вызвана не только действием ядовитого иона алюминия, но и другими причинами. Под действием иона водорода, например, выделяются кадмий, цинк, свинец, марганец, а также другие токсичные тяжелые металлы. Как следствие, количество питательных растительных веществ, например фосфора, начинает уменьшаться, так как в растворе ион алюминия образует с ионом ортофосфата нерастворимый фосфат алюминия, который осаждается в виде донного осадка:



Гибель водных живых сообществ может приводить к закислению воды и выделению тяжелых металлов, а также к нарушению экологического равновесия. Уменьшение рН воды сопровождается сокращением популяции или гибелью рыб, земноводных, фито- и зоопланктона, а также прочих живых организмов. Озерам, вода которых имеет близкий состав питательных веществ и ионов, но разную кислотность, присущи весьма заметные характерные различия во флоре и фауне.

До определенных пределов млекопитающие, в том числе и человек, защищены от вредного влияния кислотности, однако в организмах водных животных накапливаются ядовитые тяжелые металлы, которые могут попасть в пищевую цепочку. Наибольших масштабов достигло закисление озер и рек Швеции, Норвегии, США, Канады. Этот процесс уже начал распространяться в Дании, Бельгии, Голландии, ФРГ, ГДР, Шотландии и Югославии.

Изучение 5000 озер южной части Норвегии показало, что в 1750 из них исчезли популяции рыб, а 900 другим озерам угрожает серьезная опасность. Гибель рыбы из-за постоянного выпадения кислотных осадков продолжается. На юге и в центральной части Швеции отмечены потери рыбы в 2500 озерах, то же грозит еще 6500 озерам, где обнаружены признаки закисления. Почти в 18 000 озер рН воды меньше 5,5, что отрицательно влияет на популяцию рыб. В Канаде и на севере США существуют аналогичные проблемы. В Онтарио приблизительно 50 000 озер, имеющих гранитное ложе, подвержены относительно сильному действию соединений серы. Опыт озер Скандинавии заставляет предположить, что в будущем озера названных стран начнут закисляться.

В северной части США уже отмечено сокращение популяции лосося приблизительно в 100 озерах. В Венгрии проблем, связанных с закислением поверхностных вод, к счастью, не возникает, поскольку в этих водах имеется большое содержание карбонатов и гидрокарбонатов, которые способны нейтрализовать кислоты. Согласно проведенным исследованиям воды венгерских рек и озер в большинстве своем способны выдерживать на протяжении долгого времени даже возросшие нагрузки. Исключением являются лишь некоторые водохранилища, вода которых химически нейтральна, а следовательно, отличается низкой способностью к выравниванию кислотности.

Наибольшая гибель растений наблюдается, как правило, в непосредственной близости от источников загрязняющих веществ в радиусе нескольких десятков километров, что объясняется высокой концентрацией диоксида серы. Это соединение адсорбируется на поверхности растения, в основном на его листьях. Проникая в организм растения, оно принимает участие в различных окислительных процессах, протекающих с участием свободных радикалов, образованных в результате химических реакций. Свободные радикалы окисляют жир-

ные ненасыщенные кислоты мембран, тем самым изменяют их проницаемость, что в дальнейшем отрицательно влияет на многие процессы (дыхание, фотосинтез и др.).

Непосредственные воздействия на растения проявляются по-разному: приводят к генетическим изменениям; вызывают видовые изменения; наносят прямой вред растениям. Естественно, в зависимости от чувствительности вида и размеров нагрузки масштаб воздействия может быть различным: от восполнимого (обратимого) ущерба до полной гибели растения. В первую очередь погибают наиболее чувствительные виды, например отдельные лишайники, способные сохраниться только в самой чистой среде, поэтому их считают «индикаторами» чистого воздуха.

Обычно в сильнозагрязненных местах образуется «лишайная пустыня». В современных городах она существует уже при средней концентрации диоксида серы 100 мкг/м<sup>2</sup>. В центре города лишайник вообще отсутствует, а на окраинах встречается крайне редко. Впрочем, существуют отдельные виды лишайника, которые хорошо переносят нагрузки диоксида серы, и иногда они занимают место погибших видов лишайника.

Кислотные атмосферные соединения, естественно, могут оказывать прямое вредное воздействие и на растения более высокого класса. Непосредственный вред, наносимый диоксидом серы, зависит от многих факторов — климата, вида деревьев, состояния почвы, способов обработки леса, рН влажных осадков и др. Опасный уровень атмосферного диоксида серы на самом деле гораздо ниже, чем считалось раньше, так как определенные физиологические и биохимические изменения могут происходить без каких-либо признаков гибели. Более того, эта опасная граница становится еще ниже при воздействии диоксида азота, озона, кислотного дождя и т.д.

Причастность диоксида серы к гибели лесов, таким образом, можно считать доказанной. Также выявлено вредное влияние влажных кислотных осадков на рост деревьев. Однако эти осадки прежде всего влияют косвенно — через почву и корневую систему. В наибольшей степени непосредственная гибель растений наблюдается в районах с сильнозагрязненным воздухом, например в Средней Европе. Сухие осадки, содержащие диоксид серы, уже атаковали леса Чехии, Польши и Германии. Возможно, наибольший ущерб причинен Германии, где наполовину погибла треть

всех лесов. Однако считается, что на упомянутых территориях гибель леса связана не столько с диоксидом серы, сколько с оксидами азота, которые образуются из выхлопов автомобилей. Оксиды азота под действием солнечных лучей выделяют озон. Озон с оксидами азота, а также частично с углеводородами, поступающими в атмосферу не только с выхлопными газами, но и из других источников, образует весьма агрессивное вещество — пероксиацетилнитрат (ПАН).

Атмосферные кислотные микроэлементы не щадят и человека. Однако в этом случае речь идет о вреде не только кислотных дождей, но и кислотных веществ (диоксида серы, диоксида азота, кислотных аэрозольных частиц) при дыхании.

Давно установлено, что существует тесная зависимость между уровнем смертности и степенью загрязненности района. При концентрации оксидов около  $1 \text{ мкг/м}^2$  возрастает число летальных исходов, в первую очередь среди людей старшего поколения и лиц, страдающих заболеваниями дыхательных путей. Согласно статистическим данным такое серьезное заболевание, как ложный круп, требующее моментального вмешательства врача и распространенное среди детей, также возникает вследствие чрезмерной загрязненности места жительства. По этой же причине наблюдается повышенная смертность новорожденных в Европе и Северной Америке, которая ежегодно исчисляется несколькими десятками тысяч младенцев.

Кроме оксидов серы и азота, опасны для здоровья человека аэрозольные частицы кислотного характера, содержащие сульфаты или серную кислоту. Степень их опасности зависит от размеров. Так, пыль и более крупные аэрозольные частицы задерживаются в верхних дыхательных путях, а мелкие (менее  $1 \text{ мкм}$ ) капли серной кислоты или частицы сульфатов могут проникать в самые дальние участки легких. Физиологические исследования показали, что степень вредного воздействия прямо пропорциональна концентрации загрязняющих веществ. Однако существует пороговое значение, ниже которого даже у самых чувствительных людей не возникает никаких отклонений от нормы. Например, для диоксида серы среднесуточная пороговая концентрация для здоровых людей составляет приблизительно  $400 \text{ мкг/м}^2$ .

На человека косвенно влияет и закисление окружающей среды. Из предыдущих глав следует, что косвенные воз-

действия в первую очередь оказывают токсичные металлы (алюминий, тяжелые металлы). Эти металлы легко могут попасть в пищевую цепочку, в конце которой стоит человек. Проведенные в Венгрии исследования показали, что содержание цинка в свинине и говядине, а также в мясных продуктах довольно часто превышает допустимый уровень (10%). Кадмий также встречается в говядине в концентрациях, превышающих допустимые.

### 5.3. Способы защиты от кислотных дождей

Кислотные дожди могут оказывать на живую и неживую природу как прямое, так и косвенное воздействие. Из этого следует, что меры по частичному восполнению ущерба или предотвращению дальнейшего разрушения окружающей среды могут быть различными. Наиболее эффективным способом защиты следует считать значительное сокращение выбросов оксидов серы и азота. Этого можно достичь несколькими способами, в том числе путем сокращения использования энергии и создания электростанций, не применяющих минеральное топливо. Другие возможности уменьшения выбросов загрязнений в атмосферу — удаление серы из топлива с помощью фильтров, регулирование процессов горения, иные технологические решения.

*Снижение содержания серы в различных видах топлива.* Наиболее рационально было бы использовать топливо с низким содержанием серы. Однако таких видов топлива очень мало. По приближенным оценкам, из известных в настоящее время мировых запасов нефти только 20% имеют содержание серы менее 0,5%. Так как запасы нефти с низким содержанием серы быстро сокращаются (из-за ее интенсивной добычи), используемая нефть имеет повышенное содержание серы. Так же обстоит дело и с углем. Уголь с низким содержанием серы находятся практически только в Канаде и Австралии, но это лишь небольшая часть имеющихся залежей угля. Содержание серы в угле колеблется от 0,5 до 1,0%. Таким образом, энергоносители с низким содержанием серы у нас имеются в ограниченном количестве.

Если мы не хотим, чтобы находящаяся в нефти и угле сера попала в окружающую среду, необходимо принимать меры для ее удаления. Во время переработки (дистилляции) нефти остаток (мазут) содержит большое количество серы. Удаление серы из мазута — процесс очень сложный



и дорогостоящий, а в результате удается освободиться всего от  $1/3$  или  $2/3$  серы. Поэтому очистка сырья от серы является не самым лучшим решением проблемы кислотных дождей.

*Применение высоких труб* — один из наиболее спорных способов. Сущность его заключается в следующем. Перемешивание загрязняющих веществ в значительной степени зависит от высоты дымовых труб. Если трубы низкие (здесь в первую очередь необходимо вспомнить трубы электростанций), то выбрасываемые соединения серы и азота перемешиваются в меньшей степени и быстро выпадают в осадок. В результате в ближайших районах (от нескольких километров до нескольких десятков километров) концентрация оксидов серы и азота будет высокой и, естественно, эти соединения будут причинять больше вреда. Если трубы высокие, то непосредственные воздействия уменьшаются, но возрастает эффективность перемешивания, что означает большую опасность для отдаленных районов (кислотные дожди) и для всей атмосферы в целом (изменение серы в газах, образующихся во время горения топлива, химического состава атмосферы, изменение климата).

Таким образом, использование высоких труб, несмотря на распространенное мнение, не решает проблемы снижения загрязненности воздуха, зато в значительной степени увеличивает «экспорт» кислотных веществ и опасность выпадения кислотных дождей в отдаленных местах. Следовательно, увеличение высоты труб сопровождается тем, что непосредственные воздействия загрязнений (гибель растений, коррозия зданий) уменьшаются, однако косвенные воздействия (влияние на экологию удаленных районов) увеличиваются. Строительство высоких труб в известной степени безнравственно, поскольку страна, где происходят сильные выбросы загрязнений, переадресовывает часть кислотных осадков вместе с их неблагоприятными последствиями другим странам.

### Контрольные вопросы

1. Что такое кислотные дожди? С присутствием каких соединений в атмосферном воздухе связано их образование?
2. В чем особенность описания карбонатных равновесий для морской воды?
3. Что такое смешанные константы диссоциации угольной кислоты?

4. С чем связана особенность растворения карбонатных пород в природных водах?
5. Какие уравнения используются для описания карбонатной системы при равновесии с карбонатом кальция и воздухом, содержащим диоксид углерода?
6. Как связано содержание ионов кальция в природных водах, находящихся в равновесии с карбонатными породами и диоксидом углерода, с парциальным давлением  $\text{CO}_2$  в воздухе?
7. Какое значение рН будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с карбонатными породами и диоксидом углерода, содержащимся в приземном слое воздуха?
8. Какую минимальную жесткость будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с карбонатными породами и диоксидом углерода, содержащимся в приземном слое воздуха?
9. Что такое щелочность природных вод?
10. Как экспериментально определяют щелочность природных вод?
11. Как рассчитать щелочность природных вод, зная содержание компонентов карбонатной системы и рН раствора?
12. При каких условиях и почему в процессе фотосинтеза, протекающего в природном водоеме, может увеличиться значение рН?
13. Какое значение щелочности будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с карбонатными породами и диоксидом углерода, содержащимся в приземном слое воздуха?
14. Что может произойти в водоеме, если его щелочность уменьшится в десять раз?
15. Какие этапы закисления природных водоемов вы знаете?
16. Что происходит с экологической системой водоема на различных этапах его закисления?
17. Назовите основные особенности протекания окислительно-восстановительных процессов в природных водах.

# ГЛАВА 6

## БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ. АНТРОПОГЕННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТОКСИЧНЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ. ГЛОБАЛЬНЫЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ

---

После изучения данной главы студент должен:

**знать**

— основные эколого-физиологические данные ионов щелочных и щелочноземельных металлов, воздействие свинца на организм человека, формы миграции атомов тяжелых металлов в атмосфере и гидросфере;

**уметь**

— определять пригодность воды для использования в различных целях;

**владеть**

— способами защиты от антропогенных воздействий токсичных ионов металлов.

---

В зависимости от поведения в живых системах, вещества, в том числе и ионы металлов, делятся на пять типов: *необходимые для организма; стимуляторы; инертные, безвредные; терапевтические агенты; токсичные*. Необходимым для организма считают вещество, при недостатке которого в организме возникают функциональные нарушения, устраняемые путем введения в него этого вещества. Необходимость — свойство, зависящее от организма, и ее следует отличать от стимуляции. Известно много примеров, когда в качестве *стимуляторов* выступают как необходимые, так и не необходимые ионы металлов. Некоторые металлы и ионы металлов при определенных концентрациях являются *инертными, безвредными* и не оказывают какого-либо действия на организм. Поэтому инертные металлы — Ta, Pt, Ag, Au — часто используют в качестве хирургических имплантантов. Многие ионы металлов могут служить *терапевтическими агентами*;

известно использование соединений ртути против паразитов, карбоксилатов цинка против бактерий, вызывающих заболевание «ноги атлета», лития при маниакальной депрессии. При высоких концентрациях большинство металлов становятся *токсичными*, причиняют вред организму, иногда необратимый, что ведет к функциональным нарушениям, деформациям, смерти. В зависимости от концентрации и времени контакта металл может действовать по одному из пяти указанных типов (в одном и том же организме).

На рис. 6.1 дано представление о биологическом ответе тканей организма на увеличение концентрации ионов металла, поступающего в достаточном количестве, например, с пищей.



**Рис. 6.1. Биологический ответ в зависимости от концентрации необходимого (сплошная кривая) и опасного (штриховая кривая) вещества (взаимное расположение двух кривых относительно шкалы концентрации условно)**

*Сплошная кривая* указывает на немедленный положительный ответ с увеличением концентрации, начиная с нулевой отметки (предполагается, что поступающее необходимое вещество насыщает места своего связывания и не вступает ни в какие иные взаимодействия, которые на самом-то деле вполне возможны). Эта сплошная кривая описывает оптимальный уровень, охватывающий широкий интервал концентраций для многих ионов метал-

лов. Положительный эффект увеличения концентраций иона металла проходит через максимум и начинает падать до отрицательных величин: биологический ответ организма становится негативным, а металл переходит в разряд токсичных веществ.

*Штриховая кривая* на рис. 6.1 демонстрирует биологический ответ организма на совершенно вредное вещество, не проявляющее эффектов необходимого или стимулирующего вещества. Эта кривая идет с некоторым запаздыванием, которое свидетельствует о том, что живой организм способен «мириться» с небольшими количествами токсичного вещества (пороговая концентрация) до тех пор, пока не станет преобладать его токсическое действие.

На рис. 6.1 представлена, конечно, некая обобщающая картина; каждое вещество имеет собственную специфическую кривую в координатах «биологический ответ — концентрация». Из рисунка следует также, что необходимые вещества могут стать даже токсичными при избытке их потребления. Почти любое вещество в избытке неизбежно становится опасным (даже если это действие не прямое), например, по причине ограничения усвояемости других необходимых веществ. Организм животных поддерживает концентрацию веществ в оптимальном интервале посредством комплекса физиологических процессов, называемого *гомеостазом*. Концентрация всех без исключения необходимых ионов металлов находится под строгим контролем гомеостаза; детальный механизм гомеостаза для многих ионов металлов остается сферой современных исследований.

Перечень ионов металлов, необходимых для организма человека (и животных), представлен в табл. 6.1. Поскольку исследования продолжаются, а техника эксперимента все более совершенствуется, некоторые из металлов, считавшиеся ранее токсичными, теперь считаются необходимыми. Правда, еще не доказано, что  $\text{Ni}^{2+}$  необходим для человеческого организма. Предполагается, что и другие металлы, такие как олово, можно тоже отнести к необходимым для млекопитающих. Вторая колонка в табл. 6.1 указывает форму, в которой данный ион металла находится при  $\text{pH} = 7$  и может встречаться в плазме крови, пока не соединится с другими лигандами.  $\text{FeO}(\text{OH})$  и  $\text{CuO}$  в твердой форме не встречаются в плазме, поскольку как  $\text{Fe}^{3+}$ , так и  $\text{Cu}^{2+}$  образуют комплексы с белковыми макро-

молекулами. В третьей колонке табл. 6.1 приводится типичное общее количество каждого из необходимых элементов, присутствующее в норме в организме взрослого человека. Соответственно концентрации иона металла в плазме приведены в четвертой колонке. А последняя колонка рекомендует количество ежедневного поступления в организм для каждого из необходимых ионов металлов, однако эти рекомендации могут и меняться.

Таблица 6.1

## Необходимые ионы металлов

Ион металла	Форма при pH = 7	Содержание в организме, г	Концентрация в плазме крови, ммоль	Дневное потребление, г
Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	100	141	1–3
K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	140	4	2–5
Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	25	0,9	0,7
Ca <sup>2+</sup>	Ca	1100	1,3	0,8
Cr <sup>3+</sup>	Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6 · 10 <sup>-3</sup>	0,5 · 10 <sup>-3</sup>	0,1 · 10 <sup>-3</sup>
Mo <sup>6+</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9 · 10 <sup>-3</sup>	–	0,3 · 10 <sup>-3</sup>
Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	12 · 10 <sup>-3</sup>	1 · 10 <sup>-3</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>3+</sup>	FeO(OH)↓	4–5	20 · 10 <sup>-3</sup>	(10–20) · 10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	4–5	20 · 10 <sup>-3</sup>	(10–0) · 10 <sup>-3</sup>
Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	1 · 10 <sup>-3</sup>	0,5 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-6</sup>
Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	10 · 10 <sup>-3</sup>	0,05 · 10 <sup>-3</sup>	–
Cu <sup>2+</sup>	CuO↓	0,1	19 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>
Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	2	46 · 10 <sup>-3</sup>	15 · 10 <sup>-3</sup>

В ответ на постороннее вмешательство живой организм обладает определенными механизмами детоксикации, которые служат для ограничения или даже для устранения токсического вещества. Изучение специфических механизмов детоксикации в отношении ионов металлов находится на ранней стадии. Многие металлы переходят в организме в менее вредные формы следующими путями: образование нерастворимых комплексов в кишечном тракте; транспорт металла кровью в другие ткани, где он может быть иммобилизован (как, например, Pb<sup>2+</sup> в костях); превращение печенью и почками в менее токсичную или более свобод-

ную форму. Так, в ответ на действие токсичных ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др. печень и почки человека увеличивают синтез металлотioniнов — белков невысокой молекулярной массы, в составе которых примерно  $1/3$  (из 61) аминокислотных остатков является цистеином. Высокое содержание и хорошее взаимное расположение сульфгидрильных SH-групп обеспечивают возможность прочного связывания ионов металлов.

Механизмы, согласно которым ионы металлов становятся токсичными, в общем легко представить, но трудно точно указать для какого-то одного конкретного металла. Ионы металла стабилизируют и активируют многие белки; по-видимому, для действия  $1/3$  всех ферментов требуются ионы металлов. Конкуренцию между необходимыми и токсичными ионами металлов за обладание местами связывания в белках несложно себе представить. Многие белковые макромолекулы имеют свободные сульфгидрильные группы, способные вступать во взаимодействие с ионами токсичных металлов, таких как  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ; широко распространено мнение, что именно эта реакция является путем для проявления токсичности перечисленных ионов металлов.

Тем не менее точно не установлено, какие именно белковые макромолекулы наносят наиболее серьезный ущерб живому организму. Токсичные ионы металлов распределяются между многими тканями, и нет никакой гарантии в том, что наибольший урон имеет место там, где данного иона металла больше всего. Это, например, показано для ионов  $\text{Pb}^{2+}$ : будучи более чем на 90% (от своего количества в организме) иммобилизованными в костях, они остаются токсичными за счет 10%, распределенных в иных тканях организма. И действительно, иммобилизацию ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в костях можно рассматривать как механизм детоксикации. Такой вид токсичности, который обусловлен генетическими заболеваниями (например, анемия Кулея, сопровождающаяся избыточным содержанием железа), в этой главе не рассматривается.

Наш обзор не касается и возможной канцерогенной активности ионов металлов. *Канцерогенность* — это сложное явление, зависящее от вида животного, органа и уровня его развития, от синергизма с другими веществами. Ионы металлов и их комплексы могут служить также и *противораковыми агентами*. Токсичность иона металла обычно

не связана с его необходимостью для организма. Однако для токсичности и необходимости имеется одна общая черта: как правило, существует взаимозависимость ионов металлов друг от друга, равно как и между ионами металлов и неметаллов, в общем вкладе в эффективность их действия. Доступность же необходимых ионов металлов зависит от их взаимодействия с потребляемой пищей; простая же адекватность диеты этому положению не удовлетворяет. Так, например, железо из овощей абсорбируется плохо из-за присутствия в них комплексообразующих лигандов, а избыток ионов  $Zn^{2+}$  может ингибировать абсорбцию  $Cu^{2+}$ . Сходным образом токсичность  $Cd^{2+}$  проявляется ярче в системе с недостаточностью по  $Zn^{2+}$ , а токсичность  $Pb^{2+}$  усугубляется недостаточностью по  $Ca^{2+}$ . Такой антагонизм и взаимозависимость сильно осложняют попытки проследить и объяснить причины необходимости и токсичности.

Для многих ионов металлов острая токсичность возникает при внезапном «ударе» большой дозой металла; при этом появляются иные эффекты и симптомы, чем при хроническом отравлении; хроническое отравление возникает при получении низких доз металла, но в течение продолжительного периода времени.

Наиболее серьезное токсическое действие ионов металлов возникает при вдыхании пыли, как правило, происходящем на промышленном предприятии. Особенно опасны частицы диаметром 0,1–1 мкм, которые эффективно адсорбируются легкими. Отметим, что легкие поглощают ионы металлов, поступающие затем в жидкие среды организма, в десять раз эффективнее, чем желудочно-кишечный тракт. Так, например, величайшая опасность от радиоактивного плутония-239 (испускающего активные  $\alpha$ -частицы с периодом полураспада 24,4 тыс. лет) происходит не от поглощения плутония с пищей, а от адсорбции порошка плутония легочной тканью.

Летучие металлсодержащие соединения, такие как карбонильные и алкильные соединения ртути, свинца и олова, с легкостью абсорбируются легкими и могут вызывать острое отравление металлом. Отсюда вывод: следует избегать любой ингаляции ионами металлов!

**Ионы щелочных металлов.** Ни один из щелочных металлов не является особенно токсичным. Гомеостаз поддерживает концентрацию обоих необходимых ионов  $Na^+$  и  $K^+$  (см. табл. 6.1) на нормальном физиологическом уровне. Роль



обоих этих элементов важна в пищеварении. В дополнение к их специфическому действию эти ионы металлов играют две важнейшие роли в живых организмах: определяют осмотическое равновесие по обе стороны мембраны и обеспечивают положительные противоионы для таких анионов, как  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и органических молекул, многие из которых как раз и являются анионами. Таким образом, главными межклеточными и внутриклеточными противоионами служат именно  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  соответственно.

Прочие ионы щелочных металлов могут конкурировать с ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  в некоторых физиологических процессах. В человеческом теле во внутриклеточной жидкости наряду с ионами  $\text{K}^+$  содержится примерно 0,3 г  $\text{Rb}^+$ . Малые количества  $\text{Cs}^+$  могут содержаться тоже; значительное количество  $^{37}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 30$  лет) появляется только в случае радиоактивного облучения. Наибольшая доза радиоактивности половых желез от внутренних источников составляет в норме 20 мбэр в год и получается от природного калия, который обязательно присутствует во внутриклеточных жидкостях.

**Литий.** Свыше 50 лет  $\text{Li}^+$  используется для лечения маниакально-депрессивного психоза; в Великобритании в среднем на две тысячи человек приходится один, который получает его как лекарство. Пероральный прием  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  поднимает концентрацию лития в плазме крови до 1 мМ, что заметно сглаживает изменения в настроении многих пациентов. Но тот уровень металла, который необходим для лечебного эффекта, к сожалению, может оказывать токсическое действие по типу угнетения функции почек и нарушений центральной нервной системы. Сам характер действия ионов лития до сих пор не выяснен; возможно, он изменяет внутриклеточные взаимосвязи.  $\text{Li}^+$  действует на многие ферменты, в том числе на те, которые участвуют в гликолизе. Многие биохимики полагают, что  $\text{Li}^+$  замещает ионы  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ , но они соответственно втрое или вшестеро больше по объему, чем литий. Поэтому такое замещение в макромолекулах белка должно вызывать изменение структуры соответствующих полостей металлов; с другой стороны, ион  $\text{Li}^+$  несколько больше иона  $\text{Mg}^{2+}$ . Литий обычно образует более сильные комплексы, чем  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , но значительно более слабые, чем  $\text{Mg}^{2+}$ . В лечении психоза литий и магний используют в сравнимых концентрациях, и  $\text{Li}^+$  занимает те места связывания, которые не заняты  $\text{Mg}^{2+}$ ; если же все возможные места заняты магнием,  $\text{Li}^+$

вытесняет  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Все эти ионы щелочных металлов вступают в реакции обмена более чем в  $10^3$  раз быстрее, чем ион  $\text{Mg}^{2+}$ . Именно этот фактор может объяснить изменение активности Mg-содержащих ферментов при введении лития.

**Магний.** Этот металл в виде иона  $\text{Mg}^{2+}$  необходим как для растительного, так и для животного организма. В растениях  $\text{Mg}^{2+}$  хелатирован четырьмя атомами азота в пиррольных кольцах циклической структуры хлорофилла — редкий случай координации магния с азотом. В животных организмах  $\text{Mg}^{2+}$  представляет собой необходимый кофактор в каждой реакции, протекающей с участием аденозинтрифосфата (АТФ). Он также играет роль и противоиона для стабилизации двойной спирали ДНК, имеющей отрицательно заряженные фосфатные группировки в каждом звене цепи. Присутствие ионов магния увеличивает вероятность правильного спаривания звеньев. При координации с нуклеозидными фосфатами типа АТФ  $\text{Mg}^{2+}$  связывается только с фосфатными группировками. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  совершенно необходимы для нервно-мышечной передачи и мускульного сокращения. Устойчивый гомеостаз поддерживает уровень  $\text{Mg}^{2+}$  в плазме крови на уровне 0,9 мМ для практически здоровых людей. Недостаток  $\text{Mg}^{2+}$  гораздо более распространен, а при алкоголизме, по-видимому, это обязательная ситуация. Поскольку сильная недостаточность по магнию — явление довольно редкое, то мало и данных по поводу симптоматики. Симптомы этого — белая горячка и нервно-мышечные проявления, включая озноб, судороги, онемение конечностей, тремор. Низкие уровни  $\text{Mg}^{2+}$  могут вызывать гипокальцемию, при которой метаболически лабильный минерал не может быть мобилизован из костей. Уровни и  $\text{Mg}^{2+}$ , и  $\text{Ca}^{2+}$  контролируются паратиреоидным гормоном через механизм негативной обратной связи. Магний токсичен довольно слабо. Прием больших количеств солей  $\text{Mg}^{2+}$  вызывает рвоту. У пациентов с почечной недостаточностью, которые получали магний в составе кислотонейтрализующих препаратов, могут быть долговременные симптомы отравления. Последние могут затрагивать центральную нервную систему, органы дыхания, сердечно-сосудистую систему.

**Кальций.** Два щелочных иона  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  и два щелочно-земельных иона  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  — все вместе составляют более 99% количества ионов металлов в теле человека. Кальция

в форме  $\text{Ca}^{2+}$  содержится в организме больше, чем других ионов металлов. Более 99% его входит в состав костей и зубной эмали в виде гидроксоапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . В растворах кальций играет решающую роль во многих процессах, в том числе в мускульном сокращении, свертывании крови, реализации нервных импульсов, образовании микроканалцев, межклеточных взаимосвязях, гормональных ответах, экзоцитозе, оплодотворении, минерализации, равно как в слиянии, слипании и росте клеток. Многие из перечисленных активностей кальций-иона включены во взаимодействия с белковыми макромолекулами, которые ион  $\text{Ca}^{2+}$  может стабилизировать, активировать и модулировать. Все известные до сих пор места связывания в белках для ионов  $\text{Ca}^{2+}$  состоят из кислородных атомов. Концентрационный градиент  $\text{Ca}^{2+}$  межклеточной и внутриклеточной жидкостей значительно превышает градиенты других трех биологически важных щелочных и щелочноземельных ионов металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Свободная концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в межклеточных жидкостях составляет примерно 1,3 мМ, в то время как во многих внутриклеточных жидкостях она поразительно низка (0,1 мкМ или даже ниже для 20 000-кратного концентрационного градиента). При стимуляции низкая внутриклеточная концентрация может увеличиться в 10 раз, что сопровождается конформационными изменениями в белковых макромолекулах, имеющих константу диссоциации в пределах микромолей. Конформационная чувствительность некоторых внутриклеточных белков к изменениям концентрации кальция на микромолекулярном уровне привела к пониманию роли  $\text{Ca}^{2+}$  как внутриклеточного медиатора второго рода. Рекомендованную дневную дозу (800 мг)  $\text{Ca}^{2+}$  можно получить при приеме литра молока — единственного богатого кальцием источника. Дефицит кальция выражается в задержке роста, плохих зубах и в других менее очевидных дефектах. Одним из таких скрытых дефектов является повышенная абсорбция нежелательных или токсичных ионов металлов в  $\text{Ca}^{2+}$ -дефицитной системе. Механизм гомеостаза, который управляет абсорбцией из кишечника, контролирует уровень  $\text{Ca}^{2+}$  у человека. Кальций считается нетоксичным. Отложение костных минералов в мягких тканях вызывается не избытком  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов, а повышенным содержанием витамина D. Однако высокий уровень  $\text{Ca}^{2+}$  в диете может ингибировать кишечную абсорбцию других необходимых организму металлов.

**Барий и стронций.**  $Ba^{2+}$  ядовит по причине его антагонизма с  $K^+$  (но не с  $Ca^{2+}$ ). Такая взаимосвязь представляет собой наглядный пример большей важности подобия ионных радиусов  $Ba^{2+}$  и  $K^+$ , чем идентичности заряда (у двух щелочноземельных ионов  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  разные радиусы). Ион бария — это мускульный яд, лечение здесь состоит во внутривенном введении солей  $K^+$ . Пока ионы  $Ba^{2+}$  находятся еще в кишечнике, прием растворимых солей  $SO_4^{2-}$  приводит к образованию нерастворимого сульфата бария, который не абсорбируется.  $BaSO_4$  используется как рентгеноконтрастный материал для желудочно-кишечных исследований. В организме человека содержится примерно 0,3 г  $Sr^{2+}$  в костях. Такое количество не представляет собой никакой опасности; однако стронций стал экстенсивным загрязнением в течение последних лет в виде  $^{90}Sr$  ( $T_{1/2} = 28$  лет) от радиоактивных осадков.

**Бериллий.**  $Be^{2+}$  в кислых средах образует нерастворимый гидроксид  $Be(OH)_2$ , который понижает кишечную абсорбцию. Ингаляция бериллийсодержащей пылью вызывает хронический легочный грануломатоз (называемый бериллиозом) или очаги в легких; болезнь развивается медленно и часто заканчивается летальным исходом. Рабочие предприятий по производству флуоресцентных ламп, где оксид бериллия используется как фосфоресцирующее вещество, становились жертвами бериллиоза. (Такое производство уже приостановлено.) Доза бериллия в одну миллионную долю от массы тела уже летальна.  $Be^{2+}$  циркулирует в теле в виде коллоидного фосфата и постепенно инкорпорируется в костный скелет. Образование гидроксидных и фосфатных комплексов протекает по изложенным выше принципам (в отношении двухвалентных ионов малого размера, но с большой плотностью заряда).  $Be^{2+}$  ингибирует многие ферменты типа фосфатазы, он самый сильный из известных ингибиторов для щелочной фосфатазы. Бериллий ингибирует также ферменты, активируемые магнием и калием, нарушает репликацию ДНК. «Хелатная терапия» (прием хелатообразующих препаратов типа этилендиаминтетрауксусной кислоты), как показано, неэффективна для целей удаления  $Be^{2+}$  из организма людей, страдающих хроническим отравлением бериллием. Очевидно, что к столь опасному веществу с латентной (продолжительной) токсичностью, как бериллий, следует относиться с очень большой осторожностью, а лучше вообще вывести его из обращения.

**Лантаноиды.** К лантаноидам относятся 15 элементов, от лантана с атомным номером 57 до лютеция с атомным номером 71. Все они встречаются в биологических системах только в степени окисления +3. Для гадолиния  $Gd^{3+}$  — среднего члена этой серии (атомный номер 64) — ионный радиус близко соответствует ионному радиусу  $Ca^{2+}$ . Поскольку подобие в величине атома важнее, чем равенство зарядов, лантаноиды замещают кальций во многих биологических системах. Такое лантаноидное замещение несущественно, когда ион металла играет преимущественно структурную роль, однако оно может оказывать ингибирующее либо активирующее действие, когда ион металла находится в активном месте. Лантаноидные ионы применялись очень широко при определении мест связывания ионов  $Ca^{2+}$  в белковых макромолекулах. Ни один из лантаноидных элементов не является биологически необходимым. Растения сопротивляются аккумуляции лантаноидов, тем самым блокируя перенос лантаноидов к человеку главным образом по пищевой цепи. Лантаноиды находятся в форме акваиона ( $3+$ ) вплоть до  $pH=6$ , когда начинается образование гидроксокомплексов и осадков. Их фосфаты тоже нерастворимы. В результате лантаноиды образуют нерастворимые комплексы в кишечнике, а потому плохо абсорбируются. Ни один из них не считается токсичным.

**Алюминий.** Будучи наиболее распространенным в земной коре металлом, алюминий редко встречается в живых организмах предположительно из-за того, что он труднодоступен, так как входит в состав сложных минеральных отложений. Обычно в теле взрослого человека содержится 61 мг алюминия, причем главная часть — в легких как результат ингаляции. Единственный катион алюминия  $Al^{3+}$  в нейтральных растворах образует нерастворимый гидроксид  $Al(OH)_3$  и на его основе сильно шитые гидроксо- и оксо-соединения. Именно образование таких частиц и нерастворимого  $AlPO_4$  лимитирует абсорбцию  $Al^{3+}$  в пищеварительном тракте. После абсорбции наивысшая концентрация алюминия — в мозге. Ухудшение состояния почечной деятельности значительно понижает способность организма выводить  $Al^{3+}$ . Высокие уровни содержания алюминия вызывают фосфатное истощение по причине образования  $AlPO_4$ . В воде и пище возможны только низкие уровни этого металла, а при таких концентрациях  $Al^{3+}$  вовсе не является особо токсичным. Попадание  $Al^{3+}$  (так же, как

и  $\text{Hg}^{2+}$ , и  $\text{Pb}^{2+}$ ) в сеть водоснабжения городов с кислыми дождями приводит к более высокому содержанию металла, которое уже становится проблемой. Попадающие в воды ионы металлов могут представлять опасность для рыб куда более серьезную, чем кислотность. Ограниченные количества  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , по-видимому, увеличивают возможную токсичность алюминия. Токсическое действие  $\text{Al}^{3+}$  проявляется в виде запоров и нервных отклонений. Увеличение концентрации алюминия в мозге ассоциируется с болезнью Альцгеймера, расстройствами типа слабоумия и даже смертью главным образом престарелых людей. Однако согласно современным представлениям медиков алюминий скорее всего является не главной причиной болезни, а скапливается в уже нездоровом мозге или действует как один из многих факторов. Во всяком случае, тот факт, что старшее поколение использует содержащие алюминий антиперспиранты, а также поглощает большие количества антацидов (препаратов, нейтрализующих кислотность), является весьма тревожным признаком. Пациенты, подвергавшиеся диализу с высокой концентрацией  $\text{Al}^{3+}$  в воде, могут получить «диализное слабоумие».

**Хром.** В списки необходимых следовых элементов традиционно включается хром. В человеческом теле содержится порядка 6 мг хрома, распределенного между многими тканями. Хотя требующиеся дозы и не установлены, они должны быть очень малыми. Потребный уровень хрома трудно оценить химическими или биохимическими методами. Причина необходимости хрома тоже остается неизвестной. Хотя уже прошло 25 лет с тех пор, как впервые было высказано предположение, что  $\text{Cr}^{3+}$  является компонентом фактора глюкозной толерантности, природа самого комплекса остается неизвестной и некоторые из структур, предложенных для такого комплекса, кажутся необоснованными. При  $\text{pH} = 7$  наиболее распространенным соединением является  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , но в своей инертной, полиядерной, комплексной форме. Даже в форме гексааква-иона хрома (III) обмен молекулы воды с растворителем протекает несколько дней. Именно такая инертность, по-видимому, и ограничивает роль  $\text{Cr}(\text{III})$  лишь структурными функциями. Если же хром все же вовлекается в быстрые реакции, то он выступает в них как  $\text{Cr}(\text{II})$ . В качестве потенциальных лигандов для хрома могут выступать сахара. Глюкоза как раз сравнительно плохой лиганд для связывания этого

металла, но это ограничение может и не играть роли в некоторых комплексах трехвалентного хрома. Трехвалентный Cr (III) — один из наименее токсичных ионов металлов; сильный окислитель гексавалентный Cr (VI) уже более токсичен. При  $\text{pH} < 4$  Cr (III) существует в форме гексааква-иона, но по мере увеличения значения  $\text{pH}$  образуются уже гидроксокомплексы и инертные полиядерные комплексы с кислородными мостиками. В нейтральных растворах Cr (VI) существует в виде  $\text{CrO}_4^{2+}$ , но в организме человека сильно окисляющий Cr (VI) переходит в Cr (III). Химики и другие исследователи, которые имеют дело с  $\text{CrO}_4^{2+}$  и кислыми растворами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , должны иметь в виду возможность изъязвления кожи при работе с этими препаратами хрома.

**Молибден.** Этот металл, как правило, встречается в виде Mo (VI), и молибдат  $\text{MoO}_4^{2-}$  адсорбируется в желудочно-кишечном тракте. Молибден встречается в растениях в качестве кофактора фермента нитрогеназы. В ксантиноксидазе (которая катализирует образование мочевой кислоты в организме животных) имеются два атома Mo, восемь атомов Fe и два флавиновых кольца в составе адениндинуклеотидных кофакторов. Молибденовая токсичность находится на уровне медной или серной токсичности. У жвачного домашнего скота, питающегося кормами, обогащенными молибденом и обедненными медью, возникают опухоли, что сопровождается подавлением роста, анемией, костными заболеваниями. У человека диета с подобным соотношением молибдена и меди вызывает симптомы подагры. Прием медных препаратов полезен для животных при их отравлении молибденом. Ни молибден, ни родственный ему вольфрам, который не является необходимым для организма и ингибирует активность ксантиноксидазы, не считаются особо токсичными металлами.

**Марганец.** Известно несколько степеней окисления для марганца, но есть доказательства, что этот металл не принимает участия в окислительно-восстановительных реакциях, а важным является только  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{3+}$  нестабилен как аква-ион при  $\text{pH} > 0$  и, если только не находится в комплексной форме, легко восстанавливается в нейтральных растворах до  $\text{Mn}^{2+}$ . Нет никаких данных о том, к чему приводит недостаток марганца в человеческом организме. У животных его недостаток приводит к ухудшению роста костей, к понижению продуктивной функции, возможно,

к подавлению синтеза холестерина. Марганец может быть кофактором ферментов. Хотя многие ферменты и активируются  $Mn^{2+}$ , однако активация эта специфична, поскольку и другие ионы металлов, такие, как  $Mg^{2+}$ , тоже эффективны для этой цели. Концентрация  $Mn^{2+}$  в плазме крови составляет только одну тысячную от концентрации  $Mg^{2+}$ . Марганец почти нетоксичен, особенно в форме иона  $Mn^{2+}$ . Перманганат-ион  $MnO_4^-$  токсичен из-за своей окислительной особенности. Наиболее частое отравление марганцем происходит из-за вдыхания его оксида в промышленном производстве. Хроническое действие такого рода может привести к манганизму, при котором происходит уже серьезное, необратимое нарушение центральной нервной системы и мозга. По-видимому, избыток марганца в организме оказывает действие на ферментные системы мозга. К сожалению, универсальных, эффективно действующих антидотов нет, стараются просто устранить исходную причину.

**Железо.** Содержание железа в человеческом организме 4 г, из которых около 70%, т.е. 3 г, находятся в составе красных кровяных клеток в виде гемоглобина, большая часть остатка — в железопротеинах, а небольшое количество — в некоторых ферментах. Из рекомендованной ежедневной потребности в железе, равной 10–20 мг, абсорбируется только 10–20%, несколько большее количество — у лиц с дефицитом по железу при хорошем гомеостазе. Абсорбция железа ингибируется образованием нерастворимых гидроксидов, фосфатов, комплексов с жирными кислотами; ей способствуют растворимый сахар и хелаты аскорбиновой кислоты. Почти все целиком 25 мг железа, ежедневно высвобождаемого при распаде гемоглобина, эффективно рециклируются печенью, так что период полужизни железа в человеческом организме превышает 10 лет. Именно поэтому абсорбция менее чем 1 мг в день достаточна для человека (исключение составляет период менструации, во время которого женщина теряет порядка 20 мг железа). Наиболее обычная недостаточность организма человека во всем мире — это дефицит железа, которому подвержено до 10% женщин в предменопаузе, проживающих в промышленных районах; в некоторых группах эта цифра возрастает до 100%. Дефицит железа ведет к анемии. Железо абсорбируется в форме  $Fe(II)$  и окисляется до  $Fe(III)$  в крови. Поскольку  $Fe^{3+}$  образует совершенно нерастворимые осадки даже в кислых водных растворах, белок транс-



феррин переносит  $\text{Fe}^{3+}$  в кровь. Когда же  $\text{Fe}^{3+}$ -переносящая способность трансферрина исчерпывается,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  осаждается в крови. Токсичность железа проявляется для специфических групп: в США из тысячи детей около 10 умирают ежегодно, глотая минеральные таблетки  $\text{FeSO}_4$ , приготовленные для матерей; где приготовление пищи идет в железных горшках; среди алкоголиков, страдающих сильными нарушениями функции печени. Токсичность железа связана с болезнями кишечно-желудочного тракта, шоком, повреждением печени.

**Кобальт** известен как необходимый компонент витамина  $\text{B}_{12}$ , хелатированный в комплексный корриновый макроцикл четырьмя связанными пиррольными кольцами. Суточная потребность человека в витамине  $\text{B}_{12}$  составляет всего 3 мкг, а недостаток его имеет следствием анемию и остановку роста. Известно несколько форм витамина  $\text{B}_{12}$ , которые служат кофакторами ферментов в реакции переноса металльной группы, а также и в других реакциях, где кобальт подвергается изменению состояния окисления. Не будучи связанным в витамин  $\text{B}_{12}$ -корриноидном кольце, кобальт находится в биологических системах в форме иона  $\text{Co}^{2+}$ . Этот ион способен связывать четыре, пять и даже шесть донорных атомов в разного типа координационных полиэдрах.  $\text{Zn}^{2+}$  тоже обладает похожей способностью. Эти два иона имеют одинаковые эффективные ионные радиусы для всех координационных чисел, а также вполне сравнимые константы устойчивости. В комплексах со многими лигандами  $\text{Co}^{2+}$  замещает  $\text{Zn}^{2+}$  в некоторых ферментах, часто давая тоже активные ферменты. Из-за того что он имеет неспаренные *d*-электроны, в некоторых спектральных методах полезно использовать  $\text{Co}^{2+}$  для исследования свойств спектрально неактивного цинка в цинксодержащих белках. Избыток  $\text{Co}^{2+}$  стимулирует костный мозг к продуцированию эритроцитов; при нем также уменьшается способность щитовидной железы аккумулировать иод, т.е. зобная болезнь может быть следствием приема солей кобальта при анемии. Кобальт показал кардиотоксичность для некоторых страстных любителей пива, потребляющих более трех литров в день. (В некоторых странах в пиво добавляют соли двухвалентного кобальта в количестве  $10^{-4}\%$  для стабилизации пены, чтобы погасить действие остаточных детергентов.) Хотя число пострадавших было меньше, чем в случае приема  $\text{Co}^{2+}$ -препаратов от анемии, все же очевидно, что

этиловый спирт повышает чувствительность организма к кобальтовой интоксикации, а  $\text{SO}_2$ , содержащийся в бутылочном пиве, разрушает тиамин (дефицит этого витамина усугубляет кардиотоксичность, вызываемую  $\text{Co}^{2+}$ ).

**Никель.** В биологических системах никель встречается почти исключительно в виде  $\text{Ni}$  (II). Хотя степень окисления +3 и возможна для никеля при некоторых условиях, она маловероятна для высокоразвитых организмов. В теле человека содержится около 10 мг  $\text{Ni}^{2+}$ , а уровень в плазме крови заключен в довольно узких пределах, что свидетельствует о гомеостазе и, возможно, о необходимости никеля. Низкие уровни  $\text{Ni}^{2+}$  являются стимулирующими для животных. Он служит как кофактор для растительного фермента уреазы. Совместно с другими ионами металлов  $\text{Ni}^{2+}$  активирует определенные ферменты в организме животных, но все же не доказана его необходимость для человека. Ион  $\text{Ni}^{2+}$  — еще один пример металла, который сравнительно нетоксичен. И все же промышленные дымы, особенно с участием карбонила никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (в котором никель находится формально в нульвалентном состоянии), легко абсорбируются в легких и являются высокотоксичными. При попадании внутрь ион  $\text{Ni}^{2+}$  вызывает острый желудочно-кишечный дискомфорт. Хроническая интоксикация никелем приводит к разрушению сердечной и других тканей. Причины никелевой токсичности нам неизвестны; он блокирует ферменты и реагирует с нуклеиновыми кислотами.

**Медь.** Концентрация меди в организме регулируется гомеостазом, и оптимальные ее концентрации находятся в широких пределах. Именно поэтому ни дефицит по меди, ни ее токсичность не являются частым случаем. Медь является необходимым кофактором для нескольких ферментов, катализирующих разнообразные окислительно-восстановительные реакции. Дефицит ее приводит к анемии, плохому состоянию костной и соединительной тканей, а также к потере пигментации волос. Возможно, что прием  $\text{Zn}^{2+}$ , например, в пилюлях, может вызывать медный дефицит. Медь в обоих валентных состояниях,  $\text{Cu}$  (I) и  $\text{Cu}$  (II), хорошо связывает сульфгидрильную группу в глутатионе и серосодержащих белках.  $\text{Cu}$  (II) окисляет незащищенную сульфгидрильную группу до дисульфидной, самовосстанавливаясь до  $\text{Cu}$  (I), поэтому организм должен связать  $\text{Cu}$  (II) прежде, чем состоится окисление сульфгидрильной группы. Около 95% меди в плазме крови находится в составе белка

церулоплазмина. Хотя он имеет одну сульфгидрильную группу, все же первичным местом связывания меди в нейтральных растворах альбумина плазмы является аминный конец белковой молекулы, на котором находятся аминный азот, два депротонированных пептидных азота и еще азот имидазольного кольца в боковой цепи от третьей аминокислоты; все эти азотные атомы хелатируют медь, образуя планарную циклическую систему. Гексааква- $\text{Cu}^{2+}$  становится более тетрагональной (планарной), когда число азотных донорных атомов увеличивается. Значительное количество меди, попавшей в желудочно-кишечный тракт, раздражает нервные окончания в желудке и кишечнике и вызывает рвоту. А хронический избыток меди ведет к остановке роста, гемолизу и низкому содержанию гемоглобина, а также к нарушению тканей в печени, почках, мозге. Отмечается недостаток церулоплазмина у большинства пациентов, страдающих «болезнью Вильсона» — врожденным дефектом метаболизма. Такие пациенты обнаруживают повышенные уровни меди в печени наряду с ее дисфункцией. Токсичность меди можно понизить путем приема  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

**Цинк.** У человека ион  $\text{Zn}^{2+}$  входит в состав свыше 20 металлоферментов, включая участвующие в метаболизме нуклеиновые кислоты. Большая часть ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в крови найдена в эритроцитах в качестве необходимого кофактора для фермента карбоангидразы. Для цинка известна всего лишь одна степень окисления в растворе. Роль  $\text{Zn}^{2+}$  в составе фермента заключается: а) либо в непосредственном связывании и поляризации субстрата; б) либо в непрямом взаимодействии через связанную воду или гидроксид-ион, как в случае обычных кислотно-основных катализаторов и нуклеофилов. Большая часть  $\text{Zn}^{2+}$  в теле человека находится в его мускулах, а самая высокая концентрация цинка в половой железе — простате. Уровень  $\text{Zn}^{2+}$  находится под контролем гомеостаза. Дефицит цинка отмечен у алкоголиков, а также у жителей развивающихся стран, диета которых богата волокнистой и вязкой пищей. Дефицит по цинку выражается в нарушении кожных покровов, отставании в росте, нарушении полового развития и половых функций у молодых людей. Хотя и не известен афродизм для человека, все же адекватные количества  $\text{Zn}^{2+}$  необходимы для нормального мужского сексуального поведения. Поскольку человеческий сперматогенез — это многоступенчатый процесс, исправление нарушений и вос-

становление сексуального здоровья посредством увеличения концентрации  $Zn^{2+}$  требует известного времени. Добавки цинка могут разбалансировать метаболические равновесия других металлов, поэтому такие вмешательства должны проводиться под строгим медицинским контролем. Подчеркнем этот совет особенно, поскольку гипотеза об отношении  $Zn^{2+}/Cu^{2+}$  как о главном причинном факторе в развитии ишемической болезни сердца (локальное прекращение артериального тока крови) оказалось вполне корректной. Прием двухвалентного цинка способствует заживлению ран у дефицитных по цинку пациентов, но он не помогает, если в организме имеется адекватное количество  $Zn^{2+}$ . Цинка довольно много в мясе и рыбе, так что добавки его не нужны для жителей промышленных стран; более того, такие добавки могут быть опасны, если их подавать в количестве, когда они станут мешать абсорбции меди, железа и других необходимых ионов металлов.

Потребление избыточного количества солей цинка может приводить к острым кишечным нарушениям, сопровождаемым тошнотой. Острое отравление этим элементом случилось при потреблении кислых фруктовых соков, упакованных в гальванизированные (покрытые цинком) стальные контейнеры. Случаи хронического отравления цинком у людей вообще неизвестны, однако оно может проявляться смазанно, нечетко. Так, например, при конкуренции цинка и меди избыток цинка может вызвать дефицит по меди, если последняя присутствует в минимальном количестве. Точно так же избыток цинка способен замедлять развитие костного скелета у животных, если Ca и P присутствуют в минимальных количествах. В общем ион цинка не опасен, и, по-видимому, главная возможность отравиться им — совместное присутствие с токсичным кадмием (в виде загрязнения).

**Кадмий.** Довольно редко кадмий присутствует в минералах и почве совместно с цинком в количестве примерно 0,1%. Подобно цинку, этот элемент встречается только в виде двухвалентного иона  $Cd^{2+}$ . Ион кадмия больше, чем ион цинка; он ближе по размеру к иону кальция, что позволяет его использовать как так называемую Ca-пробу. Но все же по способности связывать лиганды кадмий более похож на цинк, а потому сравнительно с цинком число отравлений наблюдалось в гораздо большем количестве. В противоположность иону  $Ca^{2+}$  оба иона этих металлов

образуют прочную связь с донорными атомами азота и серы лигандов. Избыток кадмия нарушает метаболизм металлов, нарушает действие цинковых и иных металлоферментов, что может вызвать перераспределение цинка в организме. Точный механизм кадмиевой токсичности неизвестен, хотя он, безусловно, многоступенчатый.

В полном контрасте к иону  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ион кадмия не может преодолевать с легкостью плацентарный барьер, и у новорожденных совершенно отсутствует этот элемент. У большинства людей кадмий медленно аккумулируется из пищи. Организм очень медленно высвобождает абсорбированный  $\text{Cd}^{2+}$ , период полужизни которого более 10 лет. Как следствие этого — увеличение содержания кадмия в почках в течение жизни человека от нуля при рождении до примерно 20 мг в пожилом возрасте (для некурящих) и до 40 мг для взрослого курящего человека. Большая часть этого элемента связана с металлотioniном, представляющим собой небольшие белковые молекулы с сульфгидрильными заместителями, наличие которых в цепи стимулируется самим кадмием.

Острое кадмиевое отравление проявляется в виде рвоты, спазма кишечника, головной боли; оно может возникнуть даже от питьевой воды или других, особенно кислых, жидкостей, которые контактировали с Cd-содержащими соединениями в водопроводных трубах, машинах или в глазурованной кадмием посуде. Попав с пищей в организм, кадмий транспортируется кровью в другие органы, где он и связывается глутатионом и гемоглобином эритроцитов. Кровь курильщиков содержит примерно в семь раз больше кадмия, чем у некурящих. Хроническое отравление кадмием разрушает печень и почки, приводит к сильнейшему нарушению функции почек. Увы, нет никакой специальной терапии для лечения кадмиевого отравления, а хелатирующие агенты могут только перераспределить кадмий в почки (что тоже опасно). Обильный прием цинка, кальция, фосфатов, витамина D и белковая диета могут несколько ослабить отравление кадмием. Особенно серьезную форму кадмиевого отравления описали в Японии как болезнь «итаи-итаи» (японский эквивалент выражения «ох-ох»). Название болезни происходит от боли в спине и ногах, сопровождающей остеомаляцию или декальцификацию костей (обычно у старых женщин), которые приводят к ломкости костей (известен случай с 72 переломами

у одного человека). Отмечалась также и сильная дисфункция почек в связи с протеинурией (появление белка в моче), продолжающейся даже после прекращения контакта с кадмием. Это заболевание ведет к смерти.

**Ртуть** токсична в любой своей форме. Глобальное выделение ртути попутно с газами из земной коры и океанов превышает количество ртути, производимой человеком, по крайней мере в пять раз, но промышленное ее выделение более локально и концентрировано. В среднем в организме человека содержится 13 мг ртути, которые не приносят ему никакой пользы. Различные ртутные соли использовались раньше как терапевтические средства (например, меркурбензоат использовали для лечения сифилиса и гонореи). Использование же ртутных реагентов в качестве инсектицидов и фунгицидов привело к слабым и сильным отравлениям, затронувшим тысячи людей. Поэтому ртутное отравление — всемирная проблема.

Ртуть может находиться в трех наиболее распространенных формах и одной, менее распространенной, в виде ртутного иона  $\text{Hg}_2^{2+}$ , который диспропорционирует на элементную ртуть и двухвалентную ртуть:



Для этой реакции значение константы равновесия

$$K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 1/170$$

указывает на то, что предпочтительно реакция протекает справа налево. Но в действительности реакция проходит слева направо из-за сильной комплексообразующей способности иона  $\text{Hg}^{2+}$  со многими лигандами. Третья распространенная форма ртути — это ее органическое соединение метилртуть  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

Ртуть — жидкий при комнатной температуре металл. Хотя ее точка кипения  $357^\circ\text{C}$ , она очень летуча, а потому и более опасна, чем это обычно считается. В одном кубометре насыщенного (при  $25^\circ\text{C}$ ) воздуха содержится 20 мг Hg. Элемент этот почти нерастворим в воде; предел растворимости 0,28 мкМ при  $25^\circ\text{C}$  — 56 мкг/л, т.е. 56 частей ртути на миллиард частей воды.

Оба ртутных катиона ( $\text{Hg}_2^{2+}$  и метилртуть  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) предпочитают линейную 2-координацию. Они образуют более сильные комплексы (чем большинство ионов металлов) с лигандами, имеющими единственный донорный атом,

особенно N или S. Только ртуть среди всех металлических ионов, рассматриваемых в данной главе, в щелочных растворах способна замещать водород в аминах (но не в ионе аммония).

В самом деле, само слово «меркаптан» производится от сильной способности ртути связываться с тиолами. В эритроцитах ионы  $\text{Hg}^{2+}$  связываются с глутатионовыми и гемоглобиновыми сульфгидрильными группами в смешанные комплексы; в крови остается только та доля ртути, которая обычно и содержится в организме человека. Несмотря на то что молекулярной основой токсичности иона  $\text{Hg}^{2+}$  считается его взаимодействие с сульфгидрильными группами, остается неизвестным, какие именно белки подвергаются металлизации.

Быстрый обмен  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  при избытке донорных лигандов, таких как сульфгидрильные группы, имеет важнейшее значение в токсикологии. Именно он определяет быстрое распределение ртути по сульфгидрильным остаткам в тканях. В крови ион  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  распределяется в той же пропорции, как представлена SH-группа: около 10% в плазме и 90% в эритроцитах, которые имеют как гемоглобиновые, так и глутатионовые сульфгидрильные группы. Чтобы аннулировать действие ртути, в качестве антидота против ртутного отравления дают BAL (2,3-димеркаптопропанол), он облегчает равномерное распределение ртути по организму; применяют и гемодиализ с хелатирующими агентами, такими как цистеин или L-ацетилпеницилламин.

При вдыхании ртутные пары активно абсорбируются и аккумулируются в мозге, почках, яичниках. Ртуть преодолевает плацентарный барьер; острое отравление вызывает разрушение легких. В тканях организма элементная ртуть превращается в ион, который соединяется с молекулами, содержащими SH-группы, в том числе и с макромолекулами белков. Хроническое отравление ртутью состоит в постоянном нарушении функций нервной системы, вызывает усталость, а при более высоких уровнях отравления вызывает и характерный ртутный тремор, когда мелкая дрожь каждые несколько минут прерывается заметным трясением. Прием всего лишь 1 г ртутной соли смертелен. Соли ртути аккумулируются в почках, но они неспособны, как элементная ртуть, быстро проходить кровяной или плацентарный барьер. Острое отравление при заглатывании

вании ртути приводит к осаждению белков из мукомембран желудочно-кишечного тракта, вызывая боль, рвоту и понос. Если же пациент выживает при этом, то критическим органом выступает печень. Имеет место некоторый гемолиз эритроцитов. Хроническое отравление выражается в нарушении функции центральной нервной системы; персонаж «Алисы в стране чудес» Льюиса Кэррола сумасшедший Хаттер — это яркий пример жертвы профессионального заболевания от отравления солью  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , используемой при обработке меха.

Органические производные ртути, такие как хлорид метилртути  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ , высокотоксичны из-за их летучести. Микроорганизмы в загрязненной воде, содержащей ртуть, легко переводят неорганические соединения ртути в монометилртуть  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . И большая часть ртути в организме рыб находится именно в этой форме, которая может сохраняться годами. Высокие уровни  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , по-видимому, для рыб не столь токсичны, как для человека, у которого при вдыхании паров или при поступлении с пищей ионы  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  активно абсорбируются и попадают в эритроциты, печень и почки, оседают в мозге (в том числе и в мозге плода), вызывая серьезные кумулятивные необратимые нарушения функций центральной нервной системы. В человеческом организме время полужизни ртути составляет от нескольких месяцев до нескольких лет. Токсический эффект может быть скрытым, и симптомы отравления могут проявиться только лишь через несколько лет.

Два наиболее известных примера массового отравления ртутью были вызваны именно  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . В 1956 г. была открыта болезнь Минамата в Южной Японии, вблизи морского залива с таким названием. В 1959 г. было показано, что болезнь эта вызывается употреблением в пищу рыбы, отравленной ртутью в форме хлорида  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ , сбрасываемого химическим предприятием прямо в воды залива. Концентрация ртути была столь велика, что рыба погибала, поедавшие эту рыбу птицы падали прямо в море, а отведавшие отравленной пищи кошки передвигались, «кружась и подпрыгивая, зигзагами и коллапсируя». Уже в 1954 г. такие «пляски» заметно поубавили здесь популяцию кошек. Но никаких замеров ртутного загрязнения вод залива не проводилось в этом районе до 1959 г. И только благодаря старинному японскому обычаю сохранять высушенную пуповину своих новорожденных стало возмож-



ным доказать, что загрязнение залива ртутью началось еще в 1947 г. Но вплоть до 1968 г. сбрасывание стоков в залив не было приостановлено!

Для человека болезнь Минамата по причине попадания в организм метилртути начиналась с онемения конечностей и лица, нарушения чувствительности кожи и двигательной активности рук, например, при письме. Позже появлялись недостаток координации движений, слабость, дрожь и неуверенность походки, а также и ментальные расстройства, нарушения речи, слуха, зрения. И наконец, общий паралич, деформация конечностей, особенно пальцев, затрудненное глотание, конвульсии и смерть. Трагично и то, что дети, рожденные у мало пострадавших от этой болезни матерей, которые могли и вовсе не обнаружить ее симптомы, погибали от церебрального паралича или становились идиотами (обычно центральный нервный паралич не связан с явным отставанием в ментальном развитии). По-видимому,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  в организме матери проникает через плацентарный барьер в высокочувствительный организм плода. Женщины же на более серьезных стадиях заболевания становились неспособными иметь детей.

**Таллий.** Абсорбция организмом чрезвычайно токсичных соединений таллия приводит к гастроэнтеритам, периферической нейропатии, а зачастую — и к смерти. При длительном, хроническом действии таллия наблюдается облысение. Использование  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  против грызунов было приостановлено по причине его высокой токсичности и для других домашних и диких животных. Главная форма таллия в организме — ион  $\text{Tl}^+$ , хотя  $\text{TlCl}$  слабо растворим; таллий в организме существует также и в форме  $\text{Tl}^{3+}$ . Ионы таллия ненамного больше, чем калия, но обладают куда большей токсичностью, а проницаемость через клеточные мембраны у таллия такая же, как у калия. Хотя ионы  $\text{Tl}^+$  и  $\text{K}^+$  близки по размеру, первый почти вчетверо более поляризуем и образует сильные комплексы. Так, например, он дает нерастворимые комплексы с рибофлавином, а потому может нарушать метаболизм серы.

**Свинец** известен почти пять тысяч лет, и о его токсичности знали уже греческие и арабские ученые. Высокий уровень отравления свинцом отмечался у римлян, поскольку они хранили вина и готовили пищу в свинцовой посуде. Гойя, как и другие художники, страдал от вдыхания и случайного попадания в пищу свинцовых красок. В наше время повышенное

содержание свинца представляет опасность для городских детей из-за того, что они часто соприкасаются с предметами, окрашенными свинцовыми красителями, играют с использованными батарейками, мастерят из журнальных листов (в красителях для цветной печати содержится 0,4% Pb). А более всего по той причине, что они дышат воздухом, загрязненным выхлопами машин, содержащими продукты сгорания тетраэтилсвинца  $Pb(C_2H_5)_4$ , который добавляется в бензин для повышения октанового числа топлива.

Главным источником загрязнения свинцом является пища. К счастью, абсорбция проглоченного свинца невелика по причине образования нерастворимых фосфата  $Pb_3(PO_4)_2$  и основного карбоната  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ . Абсорбированный свинец аккумулируется в костях, откуда он потом высвобождается по причине остеопороза, становясь причиной «отложенной» токсичности. Сегодня в среднем в теле человека содержится около 120 мг свинца, т.е. в десятки раз больше, чем в египетских мумиях. В отсутствие ионов, вызывающих осаждение, при  $pH = 7$  свинец присутствует в форме иона  $Pb^{2+}$ . Согласно международным соглашениям концентрация свинца в питьевой воде не должна превышать 50 мкг/л. Острое свинцовое отравление приводит сначала к потере аппетита и рвоте; хроническое отравление приводит постепенно к нарушениям в работе почек, к анемии.

### Контрольные вопросы

1. Что является объектом и предметом исследования бионеорганической химии ионов металлов?
2. Перечислите ионы щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий, цезий). Каковы их основные эколого-физиологические данные?
3. Перечислите ионы щелочноземельных металлов (магний, кальций, барий, стронций, бериллий, лантаноиды). Каковы их основные эколого-физиологические данные?
4. Объясните воздействие свинца на организм человека. Какие меры по защите здоровья человека от свинца можно предложить?
5. Каким образом поступают в организм человека кадмий, ртуть, мышьяк; каково их воздействие?
6. Почему потребление селена необходимо для живого организма?
7. Дайте определение бионеорганической химии и обозначьте ее место в ряду других наук об окружающей среде.

8. Дайте определение понятиям «загрязняющий компонент» и «ксенобиотик». Назовите типичные ксенобиотики, входящие в группу тяжелых металлов.

9. Почему в Москве и Московской области врачи рекомендуют студентам и школьникам регулярное потребление продуктов, содержащих йод?

10. Назовите основные миграционные пути атомов тяжелых металлов в атмосфере и гидросфере.

11. Охарактеризуйте различные миграционные формы с точки зрения биодоступности атомов тяжелых металлов.

12. Назовите главные химические процессы, определяющие формы нахождения атомов тяжелых металлов в водной среде. В чем заключается основное отличие геохимии атомов тяжелых металлов в поверхностных водах континентов и в морских водах?

13. Как влияет на биодоступность атомов тяжелых металлов присутствие в воде гумусовых соединений? Назовите биохимические механизмы, защищающие живые организмы (растения и животных) от токсического действия атомов тяжелых металлов.

14. Дайте определение тяжелым металлам. Какова их роль в биосфере?

15. Опишите циклы хрома и ртути.

16. Каковы закономерности распределения химических элементов в биосфере?

17. Назовите экологические последствия промышленного загрязнения биосферы.

18. Дайте определение предельно допустимых концентраций (количеств).

19. Как определить пригодность воды для использования в различных целях?

20. Приведите значения ПДК загрязняющих веществ в пищевых продуктах.

## Глава 7

# ХИМИЯ И ОХРАНА ПОЧВ. ДЕГРАДАЦИЯ ПОЧВ – УГРОЗА ГЛОБАЛЬНОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КРИЗИСА

---

После изучения данной главы студент должен:

**знать**

— факторы, определяющие разнообразие почв на земном шаре, сущность процесса гумификации, главные особенности физико-химических процессов, происходящих в почве;

**уметь**

— определять причины химического загрязнения почв;

**владеть**

— способами раскисления почв.

---

Почвы занимают одно из центральных мест при формировании экологической ситуации в биогеоценозах. Современная химия почв объясняет свойства различных почв, их согласованность с природными условиями.

Почва — незаменимое достояние человечества и источник его богатства (рис. 7.1). Ее существование стало важнейшим условием жизни растений, животных и микроорганизмов, обитающих на суше.

Почва — это кожа нашей планеты. И как кожа играет роль своеобразного зеркала здоровья человека, индикатора состояния организма, так и на почве отражается все, что происходит с биосферой.

Почвенный слой Земли кажется однообразным и малоинтересным объектом изучения лишь при поверхностном взгляде. В действительности же он не менее разнообразен и удивителен, чем мир людей, животных, растений, минералов или горных пород.

Существует великое множество природных почвенных образований различных типов, которые морфологически отличаются друг от друга. Однако есть ряд общих признаков, которые позволяют нам называть их почвами: они распола-



**Рис. 7.1. Почва — незаменимое достояние человечества и источник его богатства**

гаются на поверхности Земли, представляют собой компоненты соответствующих экосистем, накапливают органическое вещество в виде гумуса и, главное, они плодородны.

Рассмотрим более подробные характеристики почв как составных частей различных экосистем. Почвы представляют собой среду, которую населяющие ее организмы приспособляют для своего существования. Таким образом, осуществляется оптимальное выполнение основной функции экосистемы. В итоге почвы должны эволюционировать в направлении повышения их устойчивости, достигая практически совершенных параметров для существования биоты.

Наиболее важную роль в обеспечении почвенного плодородия играет коллоидная составляющая почв. Именно она обеспечивает высокую влагоудерживающую способность почв, накопление в почвах питательных веществ, обуславливает существование почвенной макроструктуры и, как следствие, почвенного плодородия.

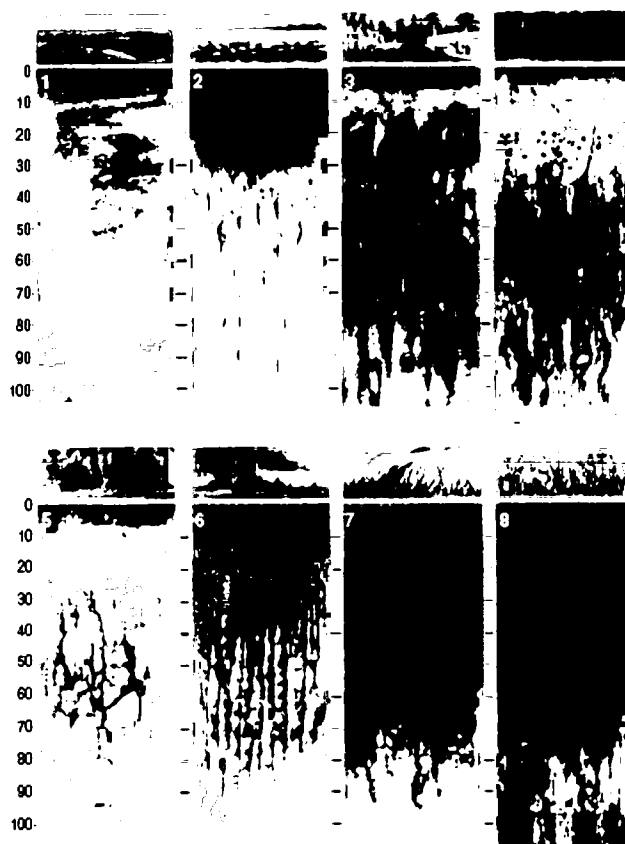
До недавнего времени представления о структурной организации почвенных коллоидов носили общий характер. Считалось, что коллоидные частицы существуют в почвах в виде двух коллоидных систем: плотных гелей на поверхности относительно крупных почвенных частиц, а также в виде органических и неорганических коллоидных частиц в почвенном растворе. Как следствие, почву часто рассматривали не как систему, обусловленную функциональным взаимодействием входящих в нее частей, а как набор частиц, различных, в том числе и коллоидных, размеров, т.е. очень часто в этой сфере применялся достаточно упрощенный подход.

Почвенные коллоиды на полуколичественном уровне активно изучали до середины прошлого века. Появление в тот период методов рентгенофазового анализа и электронной микроскопии переориентировало интересы исследова-

телей и позволило получать новые интересные и важные для почвоведения результаты. Недостаточность внимания, которое уделяли изучению почвенных коллоидов, имела объективные причины. Химические методы определения содержания ионов или молекул в почве были хорошо разработаны и достаточно просты. Рентгенофазовый анализ и микроскопия позволяли изучать вещества в микросостоянии. А вот методы исследования почвенных компонентов в коллоидном состоянии были в тот период разработаны недостаточно.

### 7.1. Наноструктурная организация почв

В мире существуют сотни почв различных типов, которые морфологически отличаются друг от друга (рис. 7.2).



*Рис. 7.2. Морфология почв:*

- 1 — тундровая глеевая почва; 2 — торфяно-глеевая почва;  
 3 — болотно-подзолистая почва; 4 — подзолистая почва;  
 5 — дерново-подзолистая почва; 6 — серая лесная почва;  
 7 — чернозем; 8 — лугово-черноземная почва

Развитие нанотехнологий и накопление в почвоведении новых данных заставили нас обратить внимание и на наноструктурную организацию почв. Необходимо было проверить наличие подобной организации в почвах и понять ее принципы.

Используя методы, применяемые в нанотехнологиях — просвечивающую и растровую электронные микроскопии, атомно-силовую микроскопию, рентгенолокальный анализ и ряд других, — удалось выяснить, что молекулы органического вещества почв взаимодействуют между собой, образуя матрицу гумусового студня, которая включает в свой состав минеральные частицы различных размеров. Коллоидная составляющая почв фактически представляет собой гумусовый студень, армированный минеральными частицами.

Несмотря на морфологические различия исследованных почв, во всех них наблюдается общий принцип наноструктурной организации. Для изучения ее единообразия ученые обратились к методу малоуглового рассеяния нейтронов. Этот метод обладает определенными преимуществами, так как не требует никакой пробоподготовки и позволяет видеть статистическую картину (размер пучка нейтронов составляет 14 мм).

Для лучшего понимания целесообразности использования метода малоуглового рассеяния нейтронов следует обратить внимание на суть его применения для исследования почв. Происходит взаимодействие пучка нейтронов с почвой. Частицы коллоидных размеров рассеивают нейтроны под малыми углами. Причем если они образуют фракталы и, взаимодействуя с излучением, ведут себя как независимые излучатели, т.е. находятся на расстоянии друг от друга, то показатель «порода» для этих объектов меньше трех и они являются массовыми фракталами. Чем больше среднее расстояние между коллоидными частицами, тем меньше показатель «порода», который для массовых фракталов совпадает с фрактальной размерностью изучаемого объекта. Если показатель «порода» больше трех, то это означает, что коллоидные частицы находятся в контакте и не могут вести себя как независимые излучатели.

Основанием для предположения о фрактальной организации почвенных коллоидов стало то, что электронно-микроскопические фотографии наноструктур, выделенных из чернозема, напоминали снимки фрактальных кластеров. Первые же эксперименты подтвердили, что коллоидная структура почв обладает фрактальной организацией.

Таким образом, использование данного метода позволяло подтвердить (или опровергнуть) мысль о расположении коллоидных частиц в почвах, точнее, в матрице гумусового студня, на определенном расстоянии друг от друга.

Проведенные на образцах из нескольких десятков почв и почвенных горизонтов исследования свидетельствовали о том, что во всех случаях наблюдается рассеяние нейтронов, характерное для объектов, имеющих фрактальное строение. Причем для всех влажных и большинства воздушно-сухих почв фрактальная размерность меньше трех, т.е. коллоидные частицы находятся на расстоянии друг от друга.

Полученные результаты подтверждают единство наноструктурной организации всех исследованных почв и говорят о том, что, во-первых, коллоидные частицы во влажных и многих воздушно-сухих почвах находятся на расстоянии друг от друга, что можно объяснить только их стабилизацией в гумусовой молекулярной сетке, во-вторых, коллоидные частицы расположены в гумусовом студне упорядоченно, и подобные гелевые структуры распространены во всех изученных нами почвах и почвенных горизонтах.

Все вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что коллоидную структуру почв действительно можно рассматривать как студень гумуса, армированный коллоидными частицами, который упрочнен за счет взаимодействия между органическими молекулами.

При взаимодействии с водой армированный гумусовый студень ведет себя подобно многим полимерам — набухает, вбирая в себя воду и увеличиваясь в объеме.

При высушивании происходит его усадка. Различные воздействия на почву изменяют состояние армированного полимерного гумусового студня, что приводит к наблюдаемому нами изменению свойств почв.

Кроме того, что проведенные исследования расширяют наши представления о наноструктурной организации почв, они обладают также и практической значимостью. Проблема продовольствия во всем мире становится сейчас одной из приоритетных. Ее решение упирается в то, что ресурсы земель, которые можно использовать для сельскохозяйственного производства, ограничены. Огромное значение имеет также потеря почвами, в основном из-за их деградации, плодородия. Когда ухудшается почвенная структура, в первую очередь уменьшается содержание агрономически ценных агрегатов размером 2—5 мм.

Как следствие, почвы уплотняются, нарушается водно-воздушный режим корневых систем растений. В результате



после увлажнения в бесструктурных почвах сначала наблюдается период дефицита воздуха, затем период дефицита влаги.

Решить проблему увеличения плодородия почв, а с ней и проблему продовольствия во всем мире можно путем улучшения качества почвы, т.е. ее структуры.

Таким образом, структура почвы стала важнейшим фактором почвенного плодородия. И все остальные факторы, такие как, например, обеспеченность растений элементами питания, могут проявлять себя только на хорошо оструктуренных почвах. Внесение удобрений на почвах, лишенных структуры, недостаточно эффективно и не ведет к росту урожайности. Предпринимаются попытки отказаться от почвенной обработки, приводящей к ухудшению структуры почвы и минерализации гумуса, разрабатываются способы беспашотного выращивания однолетних культур и перехода на многолетние культуры. Однако эти технологии либо слишком дороги, либо находятся на ранних стадиях разработки. Поэтому одно из основных агротехнических мероприятий, направленных на повышение производительности сельского хозяйства, — это систематическое улучшение структурного состояния почв.

Почвенные гели определяют существование почвенной структуры — агрегацию почвенных частиц. Поэтому разработка способов получения искусственных гелей из дешевых природных материалов, медленно разлагаемых почвенной биотой, может оказаться весьма эффективным приемом улучшения свойств почв. Знание наноструктурной организации почвенных гелей позволяет целенаправленно разрабатывать способы их получения, используя подходы супрамолекулярной химии и синтеза гибридных материалов.

## 7.2. Химический состав почв

Набор и количественное соотношение химических элементов в почве называют ее элементным составом. Любые почвы содержат свыше 90 самых распространенных элемента Периодической системы Д. И. Менделеева, а в случае химического загрязнения в почвах обнаруживаются и трансурановые элементы.

Диапазон концентраций очень велик: от десятков и единиц массовых долей (в %) до  $10^{-10}$ — $10^{-12}$ %. Часть элементов участвует в формировании почвенной массы, т.е.

они играют конституционную роль, хотя же необходимы и живым организмам, другая часть существенно не влияет на свойства почвенной массы, но зато играет важную физиологическую роль: некоторые элементы могут быть как стимуляторами физиологических и биохимических процессов, так и быть токсичными.

Химические элементы представлены в почвах большим набором их химических соединений. Разнообразие соединений любого из элементов обеспечивает сравнительную устойчивость химического состояния почв. Так, **соединения фосфора** представлены преимущественно ортофосфатами, но они могут находиться одновременно в виде различных соединений с кальцием, алюминием, железом, цинком, свинцом, марганцем. О разнообразии фосфатов дает представление следующий далеко не полный перечень их почвенных соединений:  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ ;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ;  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  и др. Кроме того, значительная часть фосфора представлена органическими соединениями и конденсированными фосфатами.

**Железо** в почвах одновременно входит в кристаллические решетки алюмосиликатов, в гетит  $\text{FeOOH}$ , гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в различные гидроксиды. По мере расхода наиболее растворимых соединений  $\text{Fe}^{3+}$  его концентрация поддерживается в почвенном растворе другими соединениями железа.

**Соединения кремния** в почвенном растворе представлены ортокремниевой кислотой  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  или ее полимерными формами, а в твердых фазах одновременно сосуществуют аморфный и кристаллический диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  (кварц), минералы группы алюмосиликатов. В крупных песчаных фракциях почв преобладают каркасные алюмосиликаты, во фракции менее 1 мкм — слоистые алюмосиликаты, из них наиболее распространены монтмориллонит, каолинит и гидрослюды.

Особенно многочисленны в почвах **соединения углерода**. Практически всегда в почвенном воздухе есть диоксид углерода  $\text{CO}_2$ , в почвенном растворе — угольная кислота, в степных и сухостепных почвах —  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и это только минеральные соединения.

Набор соединений в органическом веществе до сих пор не подсчитан, но в их число входят как низкомолекулярные соединения, начиная от метана  $\text{CH}_4$ , аминокислот, простей-

ших кислот жирного ряда, моносахаридов, так и высокомолекулярные соединения, представленные целлюлозой, лигнином, полипептидами.

Особое место занимают так называемые специфические для почв гуминовые вещества. При характеристике почв наиболее информативны не отдельные индивидуальные соединения, а их группы, т.е. совокупность соединений со сходными строениями и свойствами. Такими группами могут быть моносахариды, аминокислоты (в почвах обнаруживают до 17–22 различных аминокислот), гуминовые кислоты, фульвокислоты. Вещества, входящие в одну группу, примерно одинаково участвуют в почвенно-химических реакциях.

Группы органических соединений подразделяются на фракции по характеру связи с минеральными соединениями, могут быть, например, гуминовые кислоты свободные, связанные с  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , алюмосиликатами и т.п.

Сложность состава почв, большой набор химических соединений обуславливают возможность одновременного протекания различных химических реакций и способность твердых фаз почв поддерживать сравнительно постоянным состав почвенного раствора, откуда растения непосредственно черпают химические элементы. Эту способность поддерживать постоянным состав почвенного раствора называют **буферностью почв**.

В природной обстановке буферность почв выражается в том, что при потреблении какого-либо элемента из почвенного раствора происходит частичное растворение твердых фаз и концентрация раствора восстанавливается. Если в почвенный раствор извне попадают излишние количества каких-либо соединений, то твердые фазы почв связывают такие вещества, вновь поддерживая постоянство состава почвенного раствора.

Итак, действует общее правило: буферность почв обусловлена большим набором одновременно протекающих химических реакций между почвенным раствором и твердыми частицами почвы. Химическое разнообразие делает почву устойчивой в изменяющихся условиях природной среды или при антропогенной деятельности.

В почвах может происходить более 30 различных химических реакций и процессов. Часть из них имеет общий характер для всех почв, часть присуща только отдельным почвенным типам. Общие для большинства почв реакции следующие:

- осаждение — растворение;
- катионный обмен;
- комплексообразование;
- синтез и минерализация органических соединений;
- образование гуминовых веществ.

Почвам северных влажных регионов свойственны накопление кислых продуктов, развитие восстановительных процессов (гелеобразование); в сухих южных районах нередко происходит накопление солей, а реакция почв зависит от карбонатов кальция и регулируется карбонатно-кальциевым равновесием.

**Катионный обмен.** Для почв наиболее характерны реакции катионного обмена между твердой частью почвы, которая поглощает катионы, и почвенным раствором, который можно рассматривать как раствор электролита.

**Кислотность почв.** Обменные катионы участвуют также в формировании потенциальной кислотности почв. Такая кислотность встречается в кислых дерново-подзолистых, серых лесных, красноземных почвах. Проявляется она только при воздействии на почву солевого раствора, так же как и при обычной реакции катионного обмена.

Устраняют потенциальную кислотность довольно простыми приемами. Обычно к почве добавляют карбонат кальция (известь), который нейтрализует различные формы кислотности.

Природная кислотность почв может быть вызвана органическими кислотами, попадающими в почву с растительными остатками или корневыми выделениями, диоксидом углерода в почвенном воздухе и поступлением азотной и серной кислот с кислыми дождями (см. гл. 5).

**Щелочность почв.** Щелочными считают почвы, водная суспензия которых имеет  $pH = 7,5-8,0$  или выше. Эти почвы формируются в степных и сухостепных природных зонах; к ним относятся солонцы, некоторые солончаки. Щелочность вызывается различными солями: карбонатами, фосфатами, боратами, гуматами, силикатами. Но главную роль играют  $Na_2CO_3$  и  $CaCO_3$ , последний создает кислотно-основную буферность и сравнительно высокую щелочность. Щелочность почв неблагоприятно сказывается на их химических и физических свойствах. Под действием щелочной среды почвы расплываются, теряют структурность, а затем при высыхании сливаются в плотные, очень прочные глыбы, которые часто не поддаются действию

плуга. Таковы солонцы в зонах черноземных, каштановых и бурых почв.

**Засоление почвы.** В бессточных впадинах сухих регионов страны, в приморских районах почвы нередко содержат высокие концентрации легкорастворимых солей. Это — хлориды кальция, магния, натрия и калия, сульфаты, некоторые карбонаты, нитраты. Легкорастворимые соли отрицательно сказываются на развитии растений, поскольку они повышают осмотическое давление почвенных растворов, а некоторые катионы и анионы токсичны для растений. Засоленных почв особенно много в Предкавказье, в Прикаспийской низменности. К счастью, легкорастворимые соли сравнительно легко подвижны, и их довольно просто удалить из почвы путем обычного промывания водой. В щелочных почвах неблагоприятные вещества сначала нейтрализуют солями типа сульфата железа. Вследствие гидролиза они при растворении создают кислую среду и образуют соли с катионами в земле. Образующиеся легкорастворимые соли легко отмываются водой. Этот метод мелиорации засоленных почв очень широко распространен, но успех приема зависит от возможности удаления промывных вод. В противном случае промывные воды смыкаются с подземными грунтовыми водами, повышая их уровень. В результате возникает опасность вторичного засоления почв за счет поднимающихся к поверхности соленых грунтовых вод по окраинам орошаемых и промываемых массивов.

**Окислительно-восстановительные режимы.** Практически в каждой почве происходят реакции окисления или восстановления химических соединений или элементов. Эти реакции являются сопряженными, и если какой-либо компонент почвы окисляется, то другой неизбежно восстанавливается. Наиболее простой и распространенный вариант — окисление-восстановление ионов железа:  $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$ .

Окислительные процессы идут за счет кислорода воздуха, при этом органические вещества почвы окисляются или частично, или полностью до конечных продуктов распада —  $H_2O$  и  $CO_2$ . При высоких окислительно-восстановительных потенциалах порядка 0,5–0,7 В практически все элементы с переменной валентностью приобретают высшие степени окисления, многие из них становятся малоподвижными и малодоступными растениям.

**Гумификация.** Это один из самых важных почвенных биохимических процессов. Сущность его заключается

в трансформации растительных остатков в своеобразные, темноокрашенные органические гуминовые вещества преимущественно кислотной природы.

Таким образом, подводя общие итоги, можно сделать некоторые выводы о химическом составе и причинах химической устойчивости почв.

1. Любая почва имеет очень сложный химический состав как по набору и количественному соотношению химических элементов, так и по формам их соединений.

2. Наиболее активную химическую роль в почвах играют те вещества, которые находятся в высокодисперсном состоянии (ил, плазма); к ним относятся гуминовые вещества, слоистые глинистые минералы, ионные и молекулярные дисперсии.

3. Для почв характерно образование и накопление специфических гуминовых веществ, главных и наиболее активных составляющих органического вещества почвы.

4. В почвах одновременно протекает множество реакций, зачастую противоположно направленных, что обуславливает стабильность системы; многообразие химических соединений и реакций — главное условие устойчивости почв.

5. В каждой природной зоне формируются почвы, которые имеют особый химический состав и режимы, хорошо согласованные с экологической обстановкой или, по В. В. Докучаеву, соответствующие факторам почвообразования.

### 7.3. Химическое загрязнение и охрана почв

В последние десятилетия человек стал причиной быстрой деградации почв, хотя потери почв имели место на протяжении всей человеческой истории. Во всех странах мира сейчас распахивают около 1,5 млрд га земель, а общие потери почв за историю человечества составили около 2 млрд га, т.е. потеряно больше, чем теперь распахивается, причем многие почвы перешли в разряд непригодных бросовых земель, восстановление которых или невозможно, или слишком дорого стоит.

Насчитывают не менее шести типов антропогенно-технических воздействий, которые могут вызвать разного уровня ухудшение почв:

- 1) водная и ветровая эрозия;
- 2) засоление, подщелачивание, подкисление;
- 3) заболачивание;

4) физическая деградация, включая уплотнение и коркообразование;

5) разрушение и отчуждение почвы при строительстве, добыче полезных ископаемых;

6) химическое загрязнение почв.

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

Химическое загрязнение почв может быть вызвано следующими причинами:

- атмосферным переносом загрязняющих веществ (тяжелые металлы, кислые дожди, фтор, мышьяк, пестициды);

- сельскохозяйственным загрязнением (удобрения, пестициды);

- наземным загрязнением — отвалы крупнотоннажных производств; отвалы топливно-энергетических комплексов;

- загрязнением нефтью и нефтепродуктами.

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

Если почва прочно связывает тяжелые металлы (обычно в богатых гумусом тяжелосуглинистых и глинистых почвах), это предохраняет от загрязнения грунтовые и питьевые воды, растительную продукцию. Но тогда сама почва постепенно становится все более загрязненной, и в какой-то момент может произойти разрушение органического вещества почвы с выбросом тяжелых металлов в почвенный раствор. В итоге такая почва окажется непригодной для сельскохозяйственного использования. Общее количество свинца, которое может задержать метровый слой почвы на одном гектаре, достигает 500—600 т; такого количества свинца даже при очень сильном загрязнении в обычной обстановке не бывает. Почвы песчаные, мало-

гумусные, устойчивы против загрязнения; это значит, что они слабо связывают тяжелые металлы, легко отдают их растениям или пропускают их через себя с фильтрующимися водами. На таких почвах возрастает опасность загрязнения растений и подземных вод. В этом заключается одно из трудноразрешимых противоречий: легко загрязняющиеся почвы предохраняют окружающую среду, но почвы, устойчивые к загрязнению, не обладают защитными свойствами в отношении живых организмов и природных вод.

Если почвы загрязнены тяжелыми металлами и радионуклидами, то очистить их практически невозможно. Пока известен единственный путь: засеять такие почвы быстрорастущими культурами, дающими большую зеленую массу; такие культуры извлекают из почвы токсичные элементы, а затем собранный урожай подлежит уничтожению. Но это довольно длительная и дорогостоящая процедура. Можно снизить подвижность токсичных соединений и поступление их в растения, если повысить рН почв известкованием или добавлять большие дозы органических веществ, например торфа. Неплохой эффект может дать глубокая вспашка, когда верхний загрязненный слой почвы при вспашке опускают на глубину 50—70 см, а глубокие слои почвы поднимают на поверхность. Для этого можно воспользоваться специальными многоярусными плугами, но при этом глубокие слои все равно остаются загрязненными. Наконец, на загрязненных тяжелыми металлами (но не радионуклидами) почвах можно выращивать культуры, не используемые в качестве продовольствия или кормов, например цветы.

**Кислотные дожди.** Выпадение дождей или других атмосферных осадков с высокой кислотностью — обычный результат выброса в атмосферу продуктов сжигания топлива (угля), а также выбросов металлургических и химических заводов. В составе таких выбросов много диоксида серы и (или) оксидов азота; при взаимодействии с водяными парами атмосферы они образуют серную и азотную кислоты (см. гл. 5). Действие кислотных дождей на почвы неоднозначное. В северных, таежных зонах они увеличивают вредную кислотность почв, способствуют повышению содержания в почвах растворимых соединений токсичных элементов — свинца, алюминия. При этом усиливается и разложение почвенных минералов. Реальный путь борьбы с подкислением таежных почв — установка на заводских трубах фильтров, перехватывающих оксиды



серы и азота. Для борьбы с подкислением почв можно использовать также известкование.

Однако кислотные дожди в ряде случаев могут быть и полезны. В частности, они обогащают почвы азотом и серой, которых на очень больших территориях явно недостаточно для получения высоких урожаев. Если же такие дожди выпадают в районах распространения карбонатных, а тем более щелочных почв, то они снижают щелочность, увеличивая подвижность элементов питания, их доступность растениям. Поэтому полезность или вредность каких-либо выпадений нельзя оценивать по упрощенным однозначным критериям, а необходимо рассматривать конкретно и дифференцированно по типам почв.

**Промышленные отвалы.** Атмосферные выбросы, содержащие оксиды различных токсичных металлов и неметаллов, распространяются на большие расстояния, измеряемые десятками и сотнями километров. Поэтому вызываемые ими загрязнения имеют региональный, а иногда и глобальный характер. В противоположность этому крупнотоннажные отходы различных производств, отвалы гидролизного лигнина, золы тепловых электростанций, отвалы при добыче угля оказывают преимущественно локальное влияние. Такие отвалы занимают немалые площади, выводя из пользования земельные угодья, а многие из них представляют вполне конкретную опасность для окружающей среды. Отвалы угольных шахт содержат немало угля, он горит, загрязняя атмосферу. Отвалы многих горных пород содержат пирит  $\text{FeS}_2$ , который самопроизвольно на воздухе окисляется до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в период дождей или снеготаяния последняя легко образует не только сильнокислые территории, но даже озера серной кислоты в окрестностях горных выработок. Единственный путь нормализации экологической обстановки в таких местах — выравнивание отвалов, их землевание, залужение, лесные посадки.

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

**Нефть и нефтепродукты.** Нефтяное загрязнение почв относится к числу наиболее опасных, поскольку оно принципиально изменяет свойства почв, а очистка от нефти очень сильно затруднена. Нефть попадает в почву при различных обстоятельствах: при разведке и добыче нефти, при авариях на нефтепроводах, при авариях речных и морских нефтеналивных судов. Различные углеводороды попадают в почву на нефтебазах, бензозаправках и т.п. Последствия для почв, вызванные нефтезагрязнением, можно без преувеличения назвать чрезвычайными. Нефть обволакивает почвенные частицы, почва не смачивается водой, гибнет микрофлора, растения не получают должного питания. Наконец, частицы почвы слипаются, а сама нефть постепенно переходит в иное состояние, ее фракции становятся более окисленными, затвердевают, и при высоких уровнях загрязнения почва напоминает асфальтоподобную массу. Бороться с таким явлением очень трудно. При малых уровнях загрязнения помогает внесение удобрений, стимулирующих развитие микрофлоры и растений. В результате нефть частично минерализуется, некоторые ее фрагменты входят в состав гуминовых веществ и почва восстанавливается. Но при больших дозах и длительных сроках загрязнения в почве происходят необратимые изменения. Тогда наиболее загрязненные слои приходится просто удалять.

Хорошо слаженные почвенные химические системы формировались долгие годы; особенно много времени требуется в неблагоприятных климатических условиях, при скудной растительности, под еловыми лесами.

Нужны сотни лет для формирования высокобуферных почвенно-генетических химических систем, которые придают почвам способность противостоять колебаниям климата и растительности. Такая буферность обусловлена высоким разнообразием химических соединений в почвах, многие из которых обладают различными свойствами. Все это позволяет почвам оптимально обеспечивать устойчивое состояние биоценоза в целом.

В сельскохозяйственных почвах частично нарушается природное равновесие, а химический состав почв не полностью отвечает требованиям выращиваемых культур, часть химических элементов отчуждается с урожаем, органическое вещество частично минерализуется. Поэтому в пахотных почвах приходится пополнять запас химических элементов и (или) их соединений путем внесения минеральных и органических удобрений. С помощью удобрений и мелио-

ративных приемов удастся значительно улучшить физические свойства почв, их химический состав, повысить плодородие. В этом случае говорят об окультуривании почв.

Если изменения почв при сельскохозяйственном использовании сравнительно легко поддаются контролю и при научно обоснованном землепользовании можно добиться сохранения и даже улучшения почв, то химическое загрязнение может приводить к необратимым изменениям почв, их разрушению.

Если формирование зрелых почв требует сотен или тысяч лет, то необратимая деградация или полное уничтожение почвы могут произойти за несколько лет. Разрушить почву легко, создать заново трудно. И в этом отношении есть существенные различия между разными оболочками Земли.

Загрязнение атмосферы опасно, но сильные ветры быстро меняют ситуацию.

Загрязнение гидросферы нередко бывает более стойким, чем загрязнение атмосферы, но и реки, и моря рано или поздно рассеивают загрязняющие вещества, в чем активно помогают течения и обновление вод.

В почвах медленнее накапливаются токсичные уровни загрязняющих веществ, но зато они долго в ней сохраняются, негативно влияя на экологическую обстановку целых регионов. Поэтому охрана почв — дело первоочередной важности, хотя влияние загрязнения почв бывает не столь заметным и очевидным, как загрязнение атмосферы и гидросферы.

### Контрольные вопросы

1. Какими факторами обусловлено разнообразие почв на земном шаре?
2. От чего зависит способность почв сопротивляться антропогенному изменению окружающей среды?
3. В чем сущность процесса гумификации? От каких факторов он зависит?
4. Какими причинами может быть вызвано химическое загрязнение почв?
5. Каковы главные особенности физико-химических процессов, происходящих в почве?
6. Какие факторы определяют оптимальное значение рН почвы?
7. Какие вещества можно использовать для раскисления почв?

## Глава 8

# РАДИОНУКЛИДЫ. АНТРОПОГЕННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

---

После изучения данной главы студент должен:

**знать**

— определение ионизирующего, фотонного и корпускулярного излучения, отличия протонов от нейтронов, массовое число нуклида, виды радиоактивного распада;

**уметь**

— различать основные естественные и антропогенные источники ионизирующих излучений в окружающей среде;

**владеть**

— понятиями поток ионизирующих частиц, плотность потока ионизирующих частиц, поток энергии ионизирующего излучения, плотность потока энергии ионизирующего излучения, поглощенная доза излучения, мощность поглощенной дозы излучения, эквивалентная доза, эффективная эквивалентная доза, коллективная эффективная эквивалентная доза, радиационный риск.

---

Характерные глобальные антропогенные радиационные воздействия на окружающую среду — загрязнение атмосферы и территорий продуктами ядерных взрывов при испытаниях ядерного оружия, отравление воздушного бассейна выбросами пыли, загрязнение территорий шлаками, содержащими радиоактивные вещества при сжигании ископаемых топлив, загрязнение территорий при авариях на атомных станциях и предприятиях. Более локальные, но не менее неприятные их последствия — гибель озер, рек из-за неочищенных радиоактивных сбросов промышленных предприятий.

Проблема радиоактивного загрязнения окружающей человека среды возникла с 1945 г., когда впервые было использовано атомное оружие и началось накопление ядерного потенциала в ряде стран мира. Создание арсенала ядерных вооружений сопровождалось регулярными испытаниями ядерных устройств, сопряженными с рассеиванием во всей толще тропосферы естественных и искусственных радиоактивных элементов.

Источником радиоактивного загрязнения стали также предприятия ядерного цикла, на которых добывалось и перерабатывалось природное радиоактивное сырье, а позднее — атомные электростанции (АЭС), в ходе эксплуатации которых образовывались газообразные, жидкие и твердые радиоактивные отходы (рис. 8.1).



**Рис. 8.1. Радиоактивное загрязнение окружающей среды атомными электростанциями**

В настоящее время средняя доза радиоактивного излучения, получаемого жителями нашей страны, возросла относительно естественного фона незначительно. Обширные территории страны оказались, однако, настолько сильно загрязненными искусственными радионуклидами, что проживание на них стало опасным. Точное количество загрязненных территорий и объектов в России сегодня неизвестно. Косвенные оценки позволяют говорить о десятках тысяч локальных участков и тысячах крупных объектов с повышенным радиационным фоном. К началу 1993 г. только в Санкт-Петербурге было выявлено 1537 аномалий  $\gamma$ -излучения и примерно такое же их количество — в Москве. Здесь не учтены площади, загрязненные естественными радионуклидами, поступающими от предприятий неядерной промышленности и теплоэлектроэнергетики.

После прекращения США и СССР наземных испытаний ядерного и термоядерного оружия наиболее значимыми антропогенными источниками радионуклидов стали предприятия ядерно-топливного комплекса — АЭС, заводы по получению топлива и по переработке образующихся радиоактивных отходов. Вероятно, в условиях надвигающегося дефицита органического ископаемого топлива развитие этой отрасли энергетики пока еще не имеет альтернатив

и поэтому будет продолжаться. Однако само ее существование требует выдвижения на первый план экологических аспектов ядерных технологий.

## 8.1. Некоторые понятия радиохимии и радиобиологии

Единицей радиоактивности в СИ служит беккерель (Бк), показывающий число ядерных превращений (распадов) за одну секунду.

Для выражения радиоактивности, присущей определенным объектам, используют понятие удельной активности, т.е. активности, отнесенной к единице массы (для твердых материалов, например, почвы) или к единице объема (для газов или жидкостей). Так, удельная активность морской воды достигает 10 кБк/м<sup>3</sup>, а почв — примерно 500 Бк/кг. В обоих случаях радиоактивность обусловлена главным образом присутствием естественного изотопа калия <sup>40</sup>K.

Действие ионизирующих излучений на любое вещество проявляется в ионизации атомов и молекул, входящих в состав этого вещества. Мерой этого воздействия служит поглощенная доза — фундаментальная дозиметрическая величина, определенная как отношение поглощенной энергии излучения в единице массы. Основной единицей поглощенной энергии в системе СИ является грей (Гр, Gy) — джоуль на килограмм массы (Дж · кг<sup>-1</sup>). Обозначается она символом «*D*»:

$$D = dE/dm,$$

где  $dE$  — средняя энергия, переданная ионизирующим излучением веществу, находящемуся в элементарном объеме;  $dm$  — масса вещества в этом объеме.

Поглощенная доза в 1 Гр является довольно значимой радиационной величиной и может вызвать в облученном организме ряд последствий. Но в собственно энергетическом смысле эта величина очень мала: повышение температуры тела человека в результате воздействия этой дозы менее одной тысячной градуса.

При измерении эффектов, возникающих в веществах под действием ионизирующих излучений, используется понятие доза, а при оценке влияния облучения на биологические объекты эквивалентная доза  $D_{T,R}$ , рассчитанная с учетом соответствующего взвешивающего коэффициента для данного вида излучения,  $W_R$  (табл. 8.1):

$$D_{T,R} = D \cdot W_R,$$

где  $D_{T,R}$  — средняя поглощенная доза в органе или ткани  $T$ ;  
 $W_R$  — взвешивающий коэффициент для излучения  $R$ .

Таблица 8.1

### Взвешивающие коэффициенты для отдельных видов излучения

Вид излучения	Значение $W_R$
Фотоны (кванты) любых энергий	1
Рентгеновское, гамма	1
Электроны (бета-частицы любых энергий), позитроны	1
Нейтроны с энергией менее 10 кэВ	5
От 10 до 100 кэВ	10
От 100 до 2 МэВ	20
От 2 до 20 МэВ	10
Более 20 МэВ	10
Протоны с энергией более 2 МэВ	5
Альфа-частицы, осколки деления, тяжелые ядра	20

При воздействии различных видов излучения с различными взвешивающими коэффициентами эквивалентная доза определяется как сумма эквивалентных доз для этих видов излучения:

$$D_T = \sum D_{T,R}$$

Единицей эквивалентной дозы является зиверт (Зв).

В табл. 8.2 собраны вместе единицы измерения активности и поглощенной дозы.

Таблица 8.2

### Единицы активности и дозы

Единица активности	Характеристика
<i>Единицы в системе СИ</i>	
Беккерель (Бк, Bq)	Единица активности нуклида в радиоактивном источнике. Один беккерель соответствует одному распаду в секунду для любого радионуклида

Окончание табл. 8.2

Единица активности	Характеристика
Грей (Гр, Gy)	Единица поглощенной дозы. Представляет собой количество энергии ионизирующего излучения, поглощенной единицей массы какого-либо физического тела, например тканями организма. $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$
Зиверт (Зв, Sv)	Единица эквивалентной дозы в системе СИ. Представляет собой единицу поглощенной дозы, умноженную на коэффициент, учитывающий неодинаковую радиационную опасность для организма разных видов ионизирующего излучения. Один зиверт соответствует поглощенной дозе в $1 \text{ Дж/кг}$ (для рентгеновского, $\gamma$ - и $\beta$ -излучений)
<i>Внесистемные единицы</i>	
Кюри (Ки, Ci)	Единица активности изотопа. Изначально была определена как радиоактивность эманации радия (радоны-222), находящейся в радиоактивном равновесии с $1 \text{ г}^{226}\text{Ra}$ . В настоящее время привязана к беккерелю. $1 \text{ Ки} = 3,700 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$
рад (рад, rad)	Единица поглощенной дозы излучения. $1 \text{ рад} = 0,01 \text{ Гр}$
бэр (бэр, rem)	Единица эквивалентной дозы. $1 \text{ бэр} = 0,01 \text{ Зв}$

Основные радиологические величины и их соотношения приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

**Соотношения между различными единицами активности, дозы и мощности дозы**

Основные радиологические величины и единицы			
Величина	Наименование и обозначение единицы измерения		Соотношения между единицами
	Внесистемные	СИ	
Активность нуклида	Кюри (Ки, Ci)	Беккерель (Бк, Bq)	$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$ $1 \text{ Бк} = 1 \text{ расп/с}$ $1 \text{ Бк} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ Ки}$



Окончание табл. 8.3

Основные радиологические величины и единицы			
Величина	Наименование и обозначение единицы измерения		Соотношения между единицами
	Внесистемные	СИ	
Экспозиционная доза	Рентген (Р, R)	Кулон/кг (Кл/кг, C/kg)	1 Р = $2,58 \cdot 10^{-4}$ Кл/кг 1 Кл/кг = $3,88 \cdot 10^3$ Р
Поглощенная доза	Рад (рад, rad)	Грей (Гр, Gy)	1 рад = $10^{-2}$ Гр 1 Гр = 1 Дж/кг
Эквивалентная доза	Бэр (бэр, rem)	Зиверт (Зв, Sv)	1 бэр = $10^{-2}$ Зв 1 Зв = 100 бэр
Мощность экспозиционной дозы	Рентген в секунду (Р/с, R/s)	Ампер на килограмм (А/кг, A/kg)	1 Р/с = $2,58 \cdot 10^{-4}$ А/кг
Мощность поглощенной дозы	Рад в секунду (рад/с, rad/s)	Грей в секунду (Гр/с, Gy/s)	1 рад/с = $10^{-2}$ Гр/с
Мощность эквивалентной дозы	Бэр в секунду (бэр/с, rem/s)	Ватт на килограмм (Вт/кг, W/kg)	1 бэр/с = $10^{-2}$ Вт/кг
Интегральная доза излучения	Рад-грамм (рад · г, rad · g)	Грей-кг (Гр · кг, Gy · kg)	1 рад · г = $10^{-5}$ Гр · кг 1 Гр · кг = $10^5$ рад · г

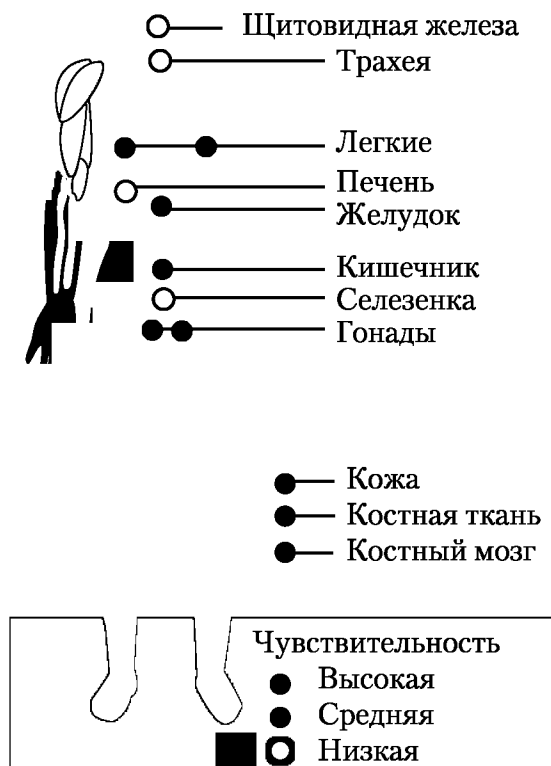
## 8.2. Естественный радиационный фон

Живые организмы обитают на Земле в условиях постоянно действующего естественного радиационного фона. Предполагается, что этот фон в течение геологического времени существенно изменялся по интенсивности.

Имеется несколько точек зрения относительно роли тех малых доз радиации, которые обусловлены естественным (и техногенным) фоном. Согласно одной из них (ее можно назвать *беспороговой концепцией*) любой сколь угодно

малой поглощенной дозе соответствует определенный вредный эффект.

В основе этой точки зрения — экспериментально выявленная высокая чувствительность ряда органов и тканей к радиации. Одни из них — молочная и щитовидная железы, легкие, красный костный мозг — подвержены формированию «радиогенных» раковых опухолей. При облучении других (половые железы) велик риск возникновения передающихся по наследству радиационных мутаций и хромосомных aberrаций (рис. 8.2). Поэтому здесь речь идет об отсутствии какой-либо пороговой дозы радиации, ниже которой вредные эффекты отсутствуют.



**Рис. 8.2. Уровень чувствительности органов человека, подвергающихся облучению**

Однако такая точка зрения приходит в противоречие с отсутствием достоверно выявленной повышенной частоты раковых или наследственных заболеваний у людей и животных, проживающих в условиях повышенного есте-

ственного радиационного фона (например, в высокогорных районах). Существует два типа биологического действия ионизации на живые клетки: физическое, или «пулеобразное», действие (I тип) и химическое, или косвенное, действие (II тип).

При *физическом*, или «пулеобразном», действии выбитые электроны разрушают молекулярные связи непосредственно в структуре, где они были выбиты. Такое прямое действие, протекающее очень быстро, служит главной причиной повреждения ДНК в ядрах клеток при облучении, приводя к генетическим мутациям и нарушениям.

При *химическом*, или *косвенном*, действии ущерб биологической структуре наносят реакционные частицы, которые образовались вдали от нее, но приблизились к ней в результате блужданий. Например, содержащийся в клетке кислород, захватывая выбитые электроны, превращается в ион-радикал  $O_2^-$ . Этот ион-радикал токсичен, так как способен активно окислять фосфолипиды мембран, нарушая их целостность и функционирование.

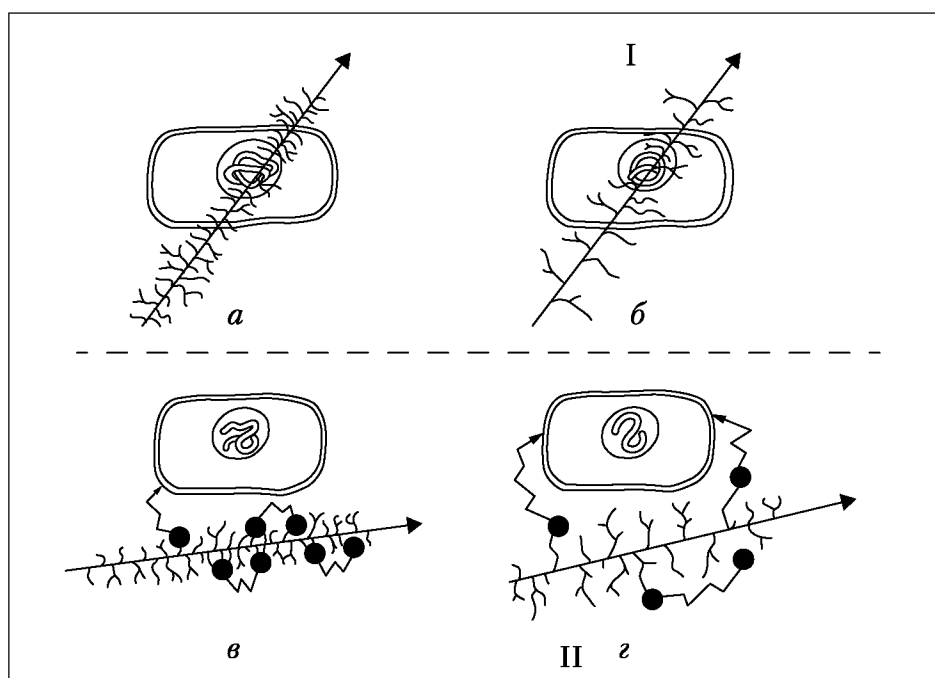
При I типе биологического действия ионизации тяжелые частицы (протоны и  $\alpha$ -частицы), проходя через ядро клетки, разорвут обе нити ДНК с большей вероятностью, чем легкие частицы ( $\beta$ -частицы, электроны, рентгеновские и  $\gamma$ -лучи).

Однако при II типе действия ионизации картина обратная (рис. 8.3).

Легкие частицы, создавая при прохождении через клетку низкую локальную концентрацию свободных ион-радикалов или радикалов, более опасны, чем тяжелые частицы. Дело в том, что чем меньше концентрация радикалов на определенном участке пути, пройденном ионизирующей частицей, тем меньше между радикалами происходит *реакций рекомбинации* и более длинен путь блужданий самого радикала, а значит, тем вероятнее радикал поразит важную клеточную структуру (например, ДНК или мембрану). Если поглощенная энергия и доза излучения одинаковы,  $\alpha$ -частицы в 10–30 раз более опасны по биологическому действию, чем рентгеновские,  $\beta$ - или  $\gamma$ -лучи.

Международной комиссией по радиологической защите (МКРЗ)  $\alpha$ -излучающие радионуклиды (уран, радий, торий) признаны наиболее токсичными из всех радиоактивных элементов.

Естественный радиационный фон складывается из космической и геогенной составляющих.

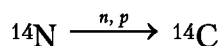


**Рис. 8.3. Два типа биологического действия ионизации на живые клетки:**

I — физическое, или «пулеобразное», действие (главным образом на ДНК); II — химическое, или косвенное, действие путем образования свободных радикалов (главным образом на фосфолипиды мембран клеток); а, в — тяжелые частицы (ядра и протоны); б, г — легкие частицы (электроны, рентгеновские,  $\gamma$ -лучи и др.)

*Космогенная составляющая* обусловлена непрерывным потоком космических лучей. Входящие в их состав нейтроны и заряженные элементарные частицы вызывают в атмосфере реакции, приводящие к образованию радионуклидов — трития  $^3\text{H}$ , радиоуглерода  $^{14}\text{C}$ , радиобериллия  $^7\text{Be}$  и  $^{10}\text{Be}$  и других.

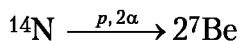
Радиоуглерод образуется в результате взаимодействия ядер атомов азота с нейтронами космических лучей по реакции



Увеличение радиационного фона по сравнению с естественным уровнем, вызываемое этим изотопом, связано с ядерными реакциями, протекающими в атмосфере

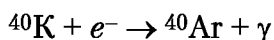
при испытании атомного и термоядерного оружия. Суммарная активность радиоуглерода, имеющего период полураспада 5730 лет, составляет сейчас  $8,5 \cdot 10^{18}$  Бк.

Радиобериллий возникает при бомбардировке ядер азота протонами космических лучей



Период полураспада изотопа  $^7\text{Be}$  составляет всего 53 дня, однако исчезновение его компенсируется постоянно протекающими в атмосфере реакциями распада ядер азота под действием космических протонов. Из атмосферы радиобериллий осаждается на подстилающую поверхность главным образом в составе осадков. Удельная активность в дождевой воде этого изотопа может достигать 700 Бк/м<sup>3</sup>.

*Геогенная составляющая* естественного радиационного фона обусловлена присутствием в почвах, горных породах и поверхностных водах естественных радиоактивных изотопов многих элементов. Из примерно 300 естественных радионуклидов главными с точки зрения формирования радиационного фона являются изотоп калия  $^{40}\text{K}$  и члены радиоактивных рядов урана и тория. Относительное содержание радиоактивного изотопа калия  $^{40}\text{K}$  с периодом полураспада  $1,32 \cdot 10^9$  лет составляет 0,0119%. Радиохимические превращения этого изотопа происходят по двум направлениям: первое (89%) —  $\beta$ -распад с образованием устойчивого изотопа кальция; второе — захват ядром электрона и образование атома аргона, сопровождаемое излучением  $\gamma$ -кванта:



Если калий относится к главным составляющим земной коры, то уран и торий — рассеянные элементы. Кларк урана составляет  $2,6 \cdot 10^{-4}\%$ , а тория —  $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ . Средние концентрации некоторых радионуклидов представлены в табл. 8.4.

Таблица 8.4

**Средняя удельная активность некоторых естественных радионуклидов в природных источниках радиации, Бк/кг**

Природные источники радиации	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$
Гранит	78	74	999

Окончание табл. 8.4

Диабаз	18	18	148
Базальт	33	26	370
Кварцепорфир	85	96	1517
Кварцит	30	33	629
Известняк, мрамор	18	15	37
Глинистый сланец	67	67	665
Боксит	104	333	740
Песок, гравий	26	22	333
Мергель	85	59	777
Почва	25	28	529

В речных водах концентрации растворенных форм урана и тория составляют около 0,3 и 0,05 мкг/л, а в составе взвесей — 0,14 и 4,6 мкг/л соответственно. Следовательно, для тория абсолютно преобладающей формой миграции является взвешенная, тогда как для урана она составляет только около 35% от суммарного выноса в составе речного стока. Ежегодный суммарный вынос в океаны урана и тория оценивается в 70 тыс. и 189 тыс. т соответственно.

К радиационно значимым тяжелым естественным радионуклидам относятся изотопы семейства урана-238 ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ) и тория-232 ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{220}\text{Rn}$ ).

В атмосферу  $^{238}\text{U}$  и члены его семейства, а также  $^{232}\text{Th}$  и радий  $^{226}\text{Ra}$  попадают естественным образом в составе пыли. Поступая в организм человека с вдыхаемым воздухом и отчасти с пищей, эти радионуклиды обуславливают суммарную эффективную эквивалентную дозу облучения около 0,27 мЗв/год. Для сравнения: эквивалентная доза, вызванная облучением космическими лучами и космическими радионуклидами, оценивается в 0,32, а изотопом  $^{40}\text{K}$  — в 0,30 мЗв/год.

В табл. 8.5 приведена оценка доз радиации от естественных источников излучения.

Из табл. 8.5 исключены изотопы  $^{222}\text{Rn}$  (радон) и  $^{220}\text{Rn}$  (торон), а также продукты их распада. В настоящее время вклад радиоактивных газов *радона* и *торона* в формирование радиационного фона проявляется главным образом

в урбанизированных районах, и они значительно повышают дозу облучения жителей зданий, изготовленных из кирпича и бетона. Поэтому, несмотря на то что радон выделяется из земной коры повсеместно, его вклад в облучение часто относят к техногенно измененному, а не к естественному фону.

Таблица 8.5

**Оценка эффективных эквивалентных доз (мЗв/год) на одного человека от естественных источников радиации**

Источник радиации	Внешнее облучение	Внутреннее облучение	Сумма
Космические лучи и космогенные радионуклиды	0,30	0,02	0,32
Изотоп $^{40}\text{K}$	0,12	0,18	0,30
Ряд $^{238}\text{U}$ (без $^{222}\text{Rn}$ и продуктов его распада)	0,09	0,02	0,11
Ряд $^{232}\text{Th}$ (без $^{220}\text{Rn}$ и продуктов его распада)	0,14	0,02	0,16
Итого	0,65	0,24	0,89

Радон является продуктом распада ядер  $^{238}\text{U}$ . Период полураспада самого  $^{222}\text{Rn}$  составляет 3,82 сут. Относительно высокая растворимость радона в воде и нефти обуславливает его накопление в подземных водах артезианских бассейнов, а также в пластовых водах и рассолах нефтегазоносных провинций. Среднеглобальная фоновая концентрация  $^{222}\text{Rn}$  в приземном слое воздуха составляет 2 Бк/м<sup>3</sup>, над сушей она выше (10 Бк/м<sup>3</sup>), а над океанами минимальна (0,1 Бк/м<sup>3</sup>). Наибольшие дозы облучения от радона получают жители городов, большую часть времени проводящие в закрытых помещениях. Основными источниками этого газа здесь являются грунт под зданиями (на верхних этажах его концентрации обычно ниже), строительные материалы, системы питьевого водоснабжения и, отчасти, газоснабжения.

По результатам проводимых в Эстонии исследований, в жилых помещениях г. Кунда удельная активность радона в среднем составляла 450, г. Силламяэ — 260 и г. Тапа — 220 Бк/м<sup>3</sup>. Высокое содержание радона в домах этого региона объясняется выделением его из почвы и поступлением вместе с питьевой водой из артезианских скважин, эксплуа-

тирующих кембро-вендский водоносный комплекс. С водой извлекается также большое количество урана и тория.

При обследовании скважин водоснабжения 31 населенного пункта Северной Эстонии было установлено, что среднее содержание  $^{238}\text{U}$  в воде составляло 6,6 мкг/л. Ее удельная активность по  $^{226}\text{Ra}$  была на уровне 3,76 Бк/л, а по  $^{222}\text{Rn}$  — 24,5—45,5 Бк/л. Можно получить представление о масштабах извлечения радионуклидов из этого водоносного комплекса, если учесть, что суточный забор воды составлял 147—350 м<sup>3</sup>. Следовательно, за год в системы водоснабжения поступало около 353 кг урана.

Средняя концентрация  $^{222}\text{Rn}$  в жилых помещениях США находится на уровне 37 Бк/м<sup>3</sup>, однако проводившиеся в 1970—1980 гг. обширные обследования позволили выявить множество домов, в которых она достигала многих сотен и даже тысяч беккерель на кубический метр.

Очень высокие уровни концентраций, иногда в 5000 раз превышающие наблюдаемые в наружном воздухе, характерны для зданий, построенных на отвалах горнодобывающих предприятий, на шлаках теплоэлектростанций и отходах переработки глинозема. Использование этих материалов при изготовлении бетонных строительных конструкций приводит к сильному радиоактивному загрязнению воздуха помещений.

Сообщалось, что более 500 000 домов в Швеции были построены с использованием бетона на основе глиноземов. Удельная активность такого бетона из-за высокого содержания урана и тория достигала 2600 Бк/кг. По действующим в Финляндии нормам при среднегодовой активности  $^{222}\text{Rn}$  в воздухе жилья 200 Бк/м<sup>3</sup> предписывается принятие мер по защите от поступления этого газа в помещения, а проживание в домах с фоном 800 Бк/м<sup>3</sup> не допускается.

Расчеты показывают, что радиоактивный распад радона, торона и их дочерних радионуклидов обуславливает получение дополнительной эффективной эквивалентной дозы облучения около 1 мЗв/год. Суммарная доза от долгоживущих естественных радионуклидов (см. табл. 8.5) и техногенно-измененного радиационного фона для жителей России оценивается величиной 2,0—2,4 мЗв/год. Если к этому добавить облучение при рентгеноскопических обследованиях (1,69 мЗв/год), то в итоге получим величину, примерно равную 4,2 мЗв/год, что в два раза выше, чем в Англии.



### 8.3. Антропогенные источники радионуклидов, не связанные с атомной энергетикой

Любое минеральное сырье, а также угли, горючие сланцы, нефть и газ в тех или иных количествах содержат примеси естественных радионуклидов. При переработке сырья радионуклиды попадают в продукцию, твердые и жидкие отходы. Часть из них возгоняется и поступает в атмосферу в составе мелких фракций аэрозоля. По расчетам специалистов, в результате хозяйственной деятельности в природные среды ежегодно поступает более  $10^5$  Ки тория-232 и примерно столько же урана-238, причем половина этого потока практически не контролируется.

Приведенная оценка приблизительна, поскольку в таких отраслях промышленности, как черная и цветная металлургия, производство фосфатов, керамики и огнеупоров, естественные радионуклиды являются сопутствующими примесями, содержания которых обычно близки к фоновым. Однако в некоторых видах сырья (фосфаты, рутиловый, циркониевый и вольфрамовый концентраты) суммарная активность может превышать 70 кБк/кг, т.е., по критериям Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ), они могут быть отнесены к радиоактивным веществам. Накапливать радионуклиды могут как целевая продукция данного производства, так и отходы. И та и другие создают серьезные экологические проблемы.

Рассеиванием естественных радионуклидов в окружающей среде сопровождаются все высокотемпературные процессы переработки минерального сырья. К ним относится металлургический процесс, а также производство тугоплавких материалов. В технологии получения огнеупоров температура достигает  $2800^\circ\text{C}$ , тогда как температура кипения радия составляет  $1140^\circ\text{C}$ . Поэтому при электродуговой плавке и на других стадиях технологического процесса может происходить практически полное удаление в составе аэрозольных выбросов содержащегося в сырье радия, изотопов  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ .

Заметим, что в докладах Научного комитета по действию атомной радиации (НКДАР) ООН  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  рассматриваются как основные дозообразующие (наряду с  $^{222}\text{Rn}$  и  $^{232}\text{Th}$ ) изотопы, поступающие от предприятий неядерной промышленности.

Еще одной отраслью, формирующей естественные радионуклиды, является теплоэлектроэнергетика. Угли раз-

личных месторождений всегда содержат  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ , поэтому сжигание их в крупных масштабах приводит к сильному локальному загрязнению объектов окружающей среды этими радионуклидами. По результатам исследований примерно 1000 проб углей в США было установлено, что удельная активность по изотопам  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  лежит в пределах 0,7–70, 3–520 и 3–320 Бк/кг. Учитывая значительные вариации удельной активности углей из разных бассейнов мира, НКДАР ООН в качестве условно средних величин по этим изотопам калия, урана и тория принял 50, 20 и 20 Бк/кг соответственно.

Результаты измерений радиации в 1990 г. на одной из ТЭЦ, получавшей уголь из разных шахт Донецкого бассейна, показали, что средняя удельная активность  $^{232}\text{Th}$  составила 29,3 Бк/кг при разбросе от 6,7 до 109,6 Бк/кг. Расчеты активности  $^{232}\text{Th}$  в отходах ТЭЦ мощностью 2400 МВт, потребляющей антрацит со скоростью 184 кг/с, показали, что с углем за 1 с вовлекалось 6,40 кБк тория-232, из них 3,37 кБк задерживалось в составе летучей золы электрофильтрами и 1,17 кБк переходило в шлаки. В газовой фазе и в составе не задерживаемой электрофильтрами мелкой фракции аэрозоля в атмосферу выбрасывалось 1,86 Бк/с. Это составляло 29% от суммарной активности сгоравшего угля. Расчет удельной активности уносимых с отходящими газами аэрозолей дал значение 442,5 Бк/кг, что в 5,4 раза превышает этот показатель для смеси золы и шлака. Загрязненной выбросами ТЭЦ радионуклидами оказалась территория площадью около 400 км<sup>2</sup>, на которой расположено несколько населенных пунктов и сельскохозяйственных предприятий. Согласно выполненной оценке жители обследуемой территории ингаляционным путем за год получали дозу, равную 165 мЗв. Она превышает предельно допустимую примерно в 30 раз.

Приведенный пример показывает, что теплоэлектроэнергетика, использующая ископаемые топлива, служит значительным источником радионуклидов и вносит большой вклад в формирование эквивалентной дозы.

#### **8.4. Поступление радионуклидов от предприятий атомной энергетики**

Атомная энергетика в конце XX в. вырабатывала около 17% производимой в мире электроэнергии. В 1995 г.

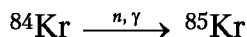
в 31 стране в эксплуатации находилось 437 ядерных реакторов (блоков) и еще 39 строилось. Особенно быстрыми темпами шло строительство АЭС в странах Юго-Восточной Азии; наибольшее количество реакторов (110) действовало в США; во Франции работали 56, в Японии — 53, в России — 36 и в Англии — 35 реакторов.

Все стадии ядерно-топливного цикла — добыча урановой руды, ее обогащение, изготовление тепловыделяющих элементов, производство энергии, регенерация топлива и захоронение радиоактивных отходов — сопряжены с попаданием в окружающую среду радиоактивных веществ.

В условиях безаварийной работы атомные электростанции (АЭС) вносят сравнительно небольшой вклад в общую дозу глобального облучения населения. Согласно оценкам индивидуальные эффективные дозы на территории СССР за счет АЭС в 1981—1985 гг. составляли 0,17 мкЗв/год, тогда как в случае ТЭЦ этот показатель был примерно в 12 раз выше (около 2,0 мкЗв/год). При штатной работе АЭС основным путем загрязнения ими окружающей среды является выброс газообразных продуктов деления: трития  $^3\text{H}$ , радиокриптона  $^{86}\text{Kr}$ , радиоксенона  $^{133}\text{Xe}$  и радиоуглерода  $^{14}\text{C}$  (в форме  $^{14}\text{CO}_2$ ).

Выделение короткоживущих радиоактивных газов оказывает влияние на живые организмы на относительно небольших расстояниях от действующих реакторов. Однако выброс изотопов с периодом полураспада около десяти и более лет формирует глобальное радиоактивное загрязнение атмосферы. К числу таких газов относятся тритий ( $T_{1/2} = 12,3$  года), криптон-85 ( $T_{1/2} = 10,76$  года) и радиоуглерод ( $T_{1/2} = 5730$  лет).

Все перечисленные изотопы образуются также и в результате естественных процессов — в ядерных реакциях компонентов атмосферы с космическими лучами. Например, изотоп  $^{85}\text{Kr}$  получается из стабильного криптона



Кроме того,  $^{85}\text{Kr}$  рождается при спонтанном распаде в земной коре и гидросфере ядер урана-238 и тория-232. В сумме оба естественных источника поставляют в атмосферу примерно  $3,2 \cdot 10^{22}$  атомов  $^{85}\text{Kr}$ , что соответствует активности, равной  $5,3 \cdot 10^3$  Бк. Такое же количество атомов ( $3 \cdot 10^{22}$ )  $^{85}\text{Kr}$  образуется при взрыве в атмосфере 2 кг урана-238. Поэтому за время активных ядерных взрывов

(1945–1963, 1972 гг.) образовалось  $1,03 \cdot 10^{26}$  атомов  $^{85}\text{Kr}$  ( $2,1 \cdot 10^{17}$  Бк). Дополнительным антропогенным источником этого изотопа служит производство оружейного плутония ( $1,1 \cdot 10^{25}$  атомов на 1 т  $^{239}\text{Pu}$ ).

За период с 1961 по 1971 г. суммарный поток радиокриптона в атмосферу от заводов по выделению плутония составил примерно  $1,5 \cdot 10^{27}$  атомов  $^{85}\text{Kr}$  или  $3,1 \cdot 10^{18}$  Бк. Как видно, антропогенный источник  $^{85}\text{Kr}$  во много раз мощнее природного, что относится и к другим радиоактивным газам. При выработке 1 ГВт/год электроэнергии на АЭС образуется примерно 1 т радиоактивных продуктов деления. Кроме них, в отработавшем топливе накапливаются плутоний и другие трансурановые изотопы. Образующиеся на самых технологически совершенных угольных ТЭС отходы в расчете на единицу производимой электроэнергии по физическим объемам многократно превосходят отходы АЭС, но последние гораздо опаснее.

Радиоактивные отходы предприятий ядерно-топливного цикла подразделяют на три группы:

- низкоактивные жидкие с удельной активностью менее  $10^{-5}$  Ки/л;
- среднеактивные с удельной активностью от  $10^{-5}$  до 1 Ки/л;
- высокоактивные (активность более 1 Ки/кг).

Долгое время низко- и среднеактивные отходы сбрасывались в реки, моря и океаны. Так, с 1949 по 1952 г. производственное объединение «Маяк» на Южном Урале сбросило в речную систему более 76 млн м<sup>3</sup> жидких радиоактивных отходов с общей активностью по  $\beta$ -излучению около  $1 \cdot 10^{17}$  Бк. В последующие годы отходы этого предприятия стали направляться в бассейны-хранилища. В результате инфильтрации по трещинам часть отходов проникла в подземные водоносные горизонты и загрязнила около 4 млн м<sup>3</sup> воды. Примерно 95 тыс. т таких отходов с общей активностью около  $1 \cdot 10^6$  Ки было сброшено в контейнерах или слито с судов в Атлантический океан. Жидкие и твердые отходы с активностью около  $2,2 \cdot 10^6$  Ки были сброшены также в Карское море. В число источников радиоактивного загрязнения Карского моря вошли 16 реакторов ледокола «Ленин». Вероятно, только после 1992 г. широкая практика захоронения радиоактивных материалов в океаносфере была прекращена.

Согласно общепринятой в настоящее время концепции обращения с радиоактивными отходами радионуклиды должны быть заключены в устойчивые матрицы для последующего контролируемого хранения в специально организованных могильниках в течение не менее десяти периодов полураспада. Для  $\gamma$ - и  $\beta$ -излучателей (например,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) это составляет 300 лет; для  $\alpha$ -излучателей (актинидов) — тысячи и десятки тысяч лет. В целом проблема обращения с радиоактивными отходами стала одним из главных сдерживающих факторов дальнейшего развития ядерной энергетики. Для ее решения предлагались различные подходы. Достаточно надежным способом захоронения низко- и среднеактивных отходов признается помещение их в поверхностные, слабозаглубленные могильники. Главное требование к таким сооружениям — непроницаемость для грунтовых вод. Поэтому их обычно строят в массивах кембрийских или других глин. Предварительно отходы кондиционируют (жидкие смеси упаривают), цементируют и помещают в защитные контейнеры из нержавеющей стали или бетона. В качестве защитных барьеров в данном случае выступают цементная матрица, в которую заключены отходы, стенки контейнера и слой глинистого грунта.

Сложнее обстоит дело с высокоактивными отходами, срок изоляции которых должен быть не менее 10 тыс. лет. Наиболее надежным способом обращения с такими отходами считается их захоронение в глубоких геологических формациях. Подлежащие захоронению отходы предварительно также заключают в устойчивые по отношению к внешним воздействиям (вода, перепады температур, механические воздействия при сейсмических событиях) матрицы. Для сравнительно короткоживущих цезий-стронциевых фракций применяется технология кальцинирования и последующего оплавления (остекловывания). Имобилизация долгоживущих изотопов требует применения более устойчивых кристаллических материалов, способных обеспечить безопасное хранение отходов в геологических формациях в течение десятков и сотен тысяч лет. В качестве таких материалов могут быть использованы керамики на основе минералов циркония или титана.

Геологическими формациями, наиболее подходящими для захоронения высокоактивных отходов, принято считать гранитные массивы. Однако создание в них могильников

шахтного или скважинного типа может привести к нарушению первоначального геохимического равновесия, обеспечивавшего существование таких массивов в течение сотен миллионов лет. В частности, могут измениться их трещиноватость и водный режим. Поэтому проблема окончательного захоронения высокоактивных отходов до сих пор не решена ни в одной стране мира.

### 8.5. Загрязнение природной среды при ядерных авариях

В настоящее время появилось понимание того, что невозможно достичь абсолютной безопасности при работе реакторов АЭС и других предприятий ядерно-топливного цикла и свести к нулю риск аварий на них. Вместе с тем нельзя забывать о катастрофических последствиях аварий на АЭС (табл. 8.6) и должно уделять особое внимание обеспечению безаварийной работы реакторов. Опыт расследования причин и обстоятельств возникновения аварий (всего в 14 странах мира за период с 1945 по 1987 г. на АЭС произошло более 150 инцидентов, из которых 27 квалифицируются как аварии) показал необходимость многоуровневой защиты реакторов.

Таблица 8.6

#### Характеристики выбросов радионуклидов при крупных ядерных авариях

Район и время аварии	Выброс, Бк				Территория, км <sup>2</sup>	
	<sup>131</sup> I	<sup>90</sup> Sr	<sup>137</sup> Cs	суммарный	выведенная из хозяйственного использования	действия выбросов
Южный Урал (СССР), 1957 г.	—	$2,0 \cdot 10^{15}$	$2,7 \cdot 10^{18}$	$7,4 \cdot 10^{16}$	1000	15 000
Уиндскейл (Великобритания), 1957 г.	$7,4 \cdot 10^{14}$	$7,4 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	$10^{15}$	—	500

Окончание табл. 8.6

Район и время аварии	Выброс, Бк				Территория, км <sup>2</sup>	
	<sup>131</sup> I	<sup>90</sup> Sr	<sup>137</sup> Cs	суммар- ный	выве- денная из хозяй- ственного исполь- зования	дей- ствия выбро- сов
АЭС «Три-Майл- Айленд» (США), 1979 г.	$7,4 \cdot 10^{11}$	—	—	—	—	—
Чернобыль- ская АЭС (СССР), 1986 г.	$(3,7--6,3) \cdot 10^{17}$	$8,1 \cdot 10^{15}$	$7,4 \cdot 10^{16}$	$3,7 \cdot 10^{15}$	3000	20 000

С 1945 по 1990 г. США, СССР, Англия, Франция и Китай произвели в наземном пространстве более 400 ядерных взрывов. В атмосферу поступили сотни различных радионуклидов, которые рассеялись и постепенно выпали практически на всей поверхности планеты. Большинство из них было представлено короткоживущими изотопами и уже утратило активность, однако заметные количества C-14, Cs-137 и Sr-90 еще продолжают излучать и создают сегодня примерно 5%-ное (около 6 мбэр/год) добавление к естественному фону радиации.

Ожидаемая суммарная коллективная эквивалентная доза от всех ядерных взрывов в атмосфере, произведенных к настоящему времени, составляет 3 млрд бэр. К 1990 г. человечество получило лишь 13% этой дозы. Остальную часть оно будет получать еще многие тысячи лет. Последствия атомных бомбардировок и ядерных испытаний, при которых люди подвергались (иногда намеренно) воздействиям радиации, до сих пор сказываются на здоровье облученных и их потомков.

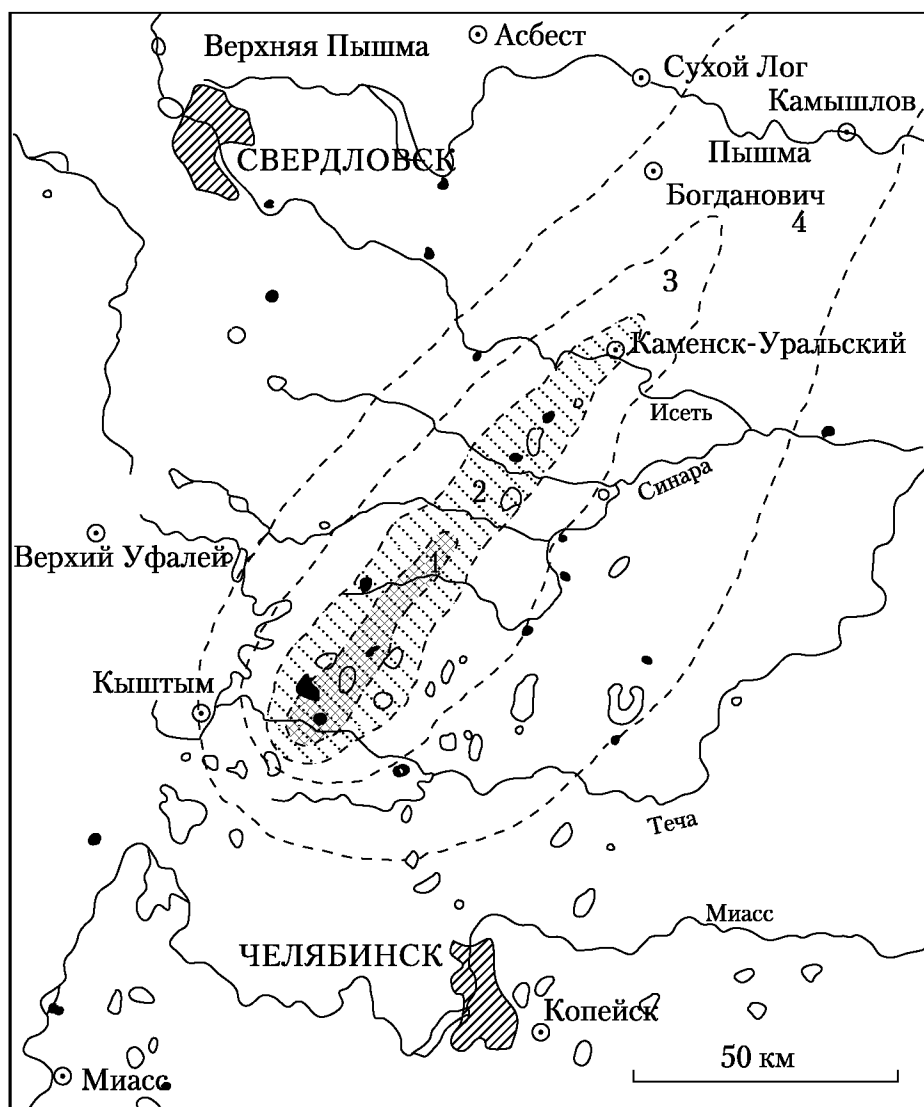
Радиационные загрязнения, связанные с технологически нормальным ядерным топливным циклом, имеют локальный характер и, как правило, доступны для изоляции и предотвращения рассеяния. Наиболее напряженные стадии цикла — это хранение и изоляция отходов урановых обогатительных фабрик и захоронение отработанного реакторного топлива.

В США большая масса отходов захоронена в подземных скважинах и полостях. По сделанным для них оценкам, вероятность достижения биосферы заметным количеством радиоактивных веществ относится ко времени 105—106 лет.

Известны и менее оптимистические прогнозы, учитывающие вероятность тектонических выбросов, в том числе обусловленных подземными ядерными испытаниями. Сейчас разрабатываются и применяются надежные технологии изоляции расщепляющихся материалов. Однако в разных местах есть неизолированные или плохо изолированные прежние скопления ядерных отходов, образовавшиеся в то время, когда напряженная ядерная гонка сочеталась с радиологической беспечностью, точнее, с незнанием степени риска.

Самое крупное из известных скоплений находится на Южном Урале, в 65 км к северо-западу от Челябинска на территории ПО «Маяк» (Челябинск-65). Здесь в 1948 г. был приведен в действие первый в стране атомный реактор, в 1949 г. начал функционировать первый радиохимический завод, были изготовлены первые образцы атомного оружия. В настоящее время в структуру ПО «Маяк» входят заводы по производству продукции оборонного значения: завод по регенерации ядерного топлива; радиоизотопный завод; комплекс по отверждению и хранению в остеклованном состоянии высокоактивных отходов; хранилища отработанного ядерного топлива реакторов, регенерированного плутония и урана; хранилища и могильники радиоактивных отходов. Всего образовано 227 могильников, из них 203 представляют собой открытые траншеи, котлованы или водоемы в естественных грунтах. Деятельность ПО «Маяк» привела к накоплению огромных количеств радионуклидов и катастрофическому загрязнению Уральского региона (районов Челябинской, Свердловской, Курганской и Тюменской областей). В результате сброса отходов радиохимического производства непосредственно в открытую гидрографическую систему Обского бассейна через р. Течу (1949—1951 гг.), а также вследствие аварий 1957 и 1967 гг. радиационное загрязнение охватило территорию 25 тыс. км<sup>2</sup> с населением более 500 тыс. человек. Начиная с 1949 г. в зоне радиоактивного загрязнения оказались десятки сел и деревень, расположенных вдоль рек Теча и Исеть (рис. 8.4). Однако официальные данные о населенных пунктах, подвергшихся радиоактивному загрязнению вследствие сбросов радиоактивных отходов в реку Теча, появились только в 1993 г.





**Рис. 8.4. Карта-схема «уральского радиоактивного следа», связанного с аварией на ПО «Маяк» в 1957 г.:**

1 — зона загрязнения с более  $2 \cdot 10^{11}$  Бк/км<sup>2</sup>; 2 — зона загрязнения с более  $2 \cdot 10^{10}$  Бк/км<sup>2</sup>; 3 — зона загрязнения с более  $4 \cdot 10^9$  Бк/км<sup>2</sup>; 4 — зона загрязнения с более  $2 \cdot 10^8$  Бк/км<sup>2</sup> по <sup>90</sup>Sr через год после аварии

Подобные аварии проходили и в других странах. Данные по некоторым авариям в разных районах Земли приведены в табл. 8.6.

Деятельность ПО «Маяк», как и деятельность других аналогичных производств, была долгое время засекречена. Только

начиная с 1989 г. были обнародованы подробности и масштабы аварий на этом предприятии, и лишь спустя 44 года было принято правительственное решение о дезактивации и реабилитации зоны радиоактивного загрязнения и о социальной защите граждан, подвергшихся воздействию радиации.

То, что из трагических ситуаций не извлекаются нужные уроки секретными ядерными производствами, закрытыми для вневедомственной экспертизы, доказывает авария в апреле 1993 г. на Сибирском химическом комбинате (Томск-7), давшая похожую, но, к счастью, намного меньшую по масштабам картину выброса радионуклидов (рис. 8.5).



**Рис. 8.5. Карта-схема радиационной обстановки в районе аварии на Сибирском химическом комбинате (Томск-7) в 1993 г.**

(цифрами указана мощность дозы в мР/ч на высоте 1 м по состоянию на 12–13 апреля 1993 г.)

Обоснованные опасения вызывают несанкционированные на международном уровне захоронения ядерных отходов на дне морей, а также затонувшие корабли с ядерными реакторами и ядерным оружием на борту. Стало известно,



● 1 ▼ 2 ■ 3 ○ 4 ⊗ 5 К 6 ▨ 7

**Рис. 8.6. Карта-схема расположения источников радиационной опасности в российском секторе Арктики:**

1 — место затопления более 10 тыс. контейнеров с радиоактивными отходами (РАО); 2 — места затопления судов или реакторных отсеков с аварийными ядерными реакторами; 3 — складирование или захоронение твердых РАО; 4 — места проведения ядерных испытаний; 5 — предполагаемый район развертывания долгосрочной программы ядерных испытаний и размещения регионального могильника РАО; 6 — место гибели ядерной подводной лодки «Комсомолец» с ядерным оружием на борту; 7 — районы неучтенных затоплений расщепляющихся материалов

что наиболее значительные скопления таких источников находятся в Баренцевом, Карском и Японском морях. По данным зарубежной печати, советские военные более 20 лет использовали акватории вблизи Новой Земли и Кольского полуострова в качестве ядерной свалки (рис. 8.6). В общественном мнении подобные факты усиливают «синдром атомной бомбы», который часто переносится на все формы использования атомной энергии.

### 8.6. Авария на Чернобыльской АЭС

Из 27 произошедших с 1945 по 1987 г. аварий на ядерных установках самой тяжелой стала катастрофа на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС). Эта катастрофа имела глобальные экологические последствия, поскольку в той или иной мере ею были затронуты все регионы Земли.

Серия взрывов гремучей смеси ночью 26 апреля 1986 г. разрушила реактор четвертого энергоблока ЧАЭС. Из него в атмосферу начали поступать огромные количества радиоактивных веществ. К моменту взрыва в активной зоне четвертого энергоблока было накоплено около 1500 МКи радиоактивных продуктов деления и активации (табл. 8.7).

Таблица 8.7

#### Активность радионуклидов в реакторе четвертого энергоблока ЧАЭС на момент аварии

Радионуклид	$T_{1/2}$ , сут.	Абсолютная активность, МКи	Радионуклид	$T_{1/2}$	Абсолютная активность, МКи
$^{239}\text{Np}$	2,35	720	$^{110}\text{Ag}$	250 сут.	0,5
$^{99}\text{Mo}$	2,75	160	$^{144}\text{Ce}$	284 сут.	90
$^{132}\text{Te}$	3,25	73	$^{106}\text{Ru}$	367 сут.	60
$^{131}\text{I}$	8,04	86	$^{134}\text{Cs}$	2,06 года	4,0
$^{140}\text{Ba}$	12,8	135	$^{135}\text{Sb}$	2,77 года	0,7
$^{141}\text{Ce}$	32,5	150	$^{90}\text{Sr}$	28,8 года	6
$^{103}\text{Ru}$	39,4	130	$^{137}\text{Cs}$	30,2 года	8
$^{89}\text{Sr}$	52	63	$^{238}\text{Pu}$	87,7 года	0,02
$^{91}\text{Y}$	58	70	$^{242}\text{Cm}$	163 года	0,49
$^{95}\text{Zr}$	64	130	$^{240}\text{Pu}$	6537 лет	0,03
$^{95}\text{Mb}$	—	130	$^{239}\text{Pu}$	24 380 лет	0,02

По данным украинских исследователей, общая активность выброшенных из реактора радионуклидов, в основном  $^{85}\text{Kr}$  и  $^{133}\text{Xe}$ , составила около 90 МКи. Большая часть ядерного топлива во время активной стадии аварии переплавилась и вместе с бетоном строений образовала стекловидные лавы. Кроме того, при разрушении топлива, графита и конструкционных материалов возникло значительное количество ( $17 \pm 5$  т) пылеобразного материала. Основное количество этих диспергированных продуктов похоронено под слоем сброшенных во время ликвидации аварии материалов. Однако в центральном зале на поверхности и в настоящее время находится 1–1,5 т пыли. Общее количество топлива в составе образовавшихся лав точно неизвестно. Согласно балансовым расчетам в саркофаге должно находиться около 180 т урана, из них 150 т — в составе лав. Измерение ядерных и тепловых характеристик топлива внутри саркофага показывает, что оно находится в глубоко подкритическом состоянии и вероятность возникновения самопроизвольной цепной реакции очень мала. Согласно имеющимся данным в ходе Чернобыльской катастрофы в окружающую среду поступило около 7000 кг техногенных оксидов урана. Физические объемы выброса других радионуклидов были во много раз меньше, но именно эти продукты деления и активации определили основную часть активности. В большей степени она была связана с выделением относительно короткоживущих изотопов с периодом полураспада менее 64 дней (табл. 8.8).

Таблица 8.8

**Оценка активности короткоживущих радионуклидов  
в выбросе четвертого энергоблока ЧАЭС**

Радионуклид	$T_{1/2}$ , дни	Общая активность, МКи	Радионуклид	$T_{1/2}$ , дни	Общая активность, МКи
$^{133}\text{Xe}$	5,2	47,6	$^{141}\text{Ce}$	32,5	2,7
$^{131}\text{I}$	8,0	7,3	$^{89}\text{Sr}$	50,5	2,2
$^{140}\text{Ba}$	12,8	4,3	$^{132}\text{Te}$	3,2	1,3
$^{95}\text{Zr}$	64	3,8	$^{239}\text{Np}$	2,4	1,2
$^{103}\text{Ru}$	39,4	3,8			
$^{99}\text{Mo}$	2,8	2,8	Всего		76,4

Радионуклидный состав выбросов включал:  
— газообразные продукты деления;

— мелкодисперсные продукты дробления облученного топлива;

— продукты конденсации летучих радионуклидов;

— адсорбированные на аэрозолях радионуклиды.

В период аварии на ЧАЭС радиоактивные материалы перемещались в атмосфере, а затем выпадали на подстилающую поверхность. Поскольку масса короткоживущих изотопов, соответствующая активности в 1 Ки, мала (табл. 8.9), то даже при высоких плотностях загрязнения поверхностей массовые количества радиоактивных веществ были очень небольшими.

Таблица 8.9

**Массы некоторых радионуклидов, выброшенных из четвертого энергоблока ЧАЭС, и соответствующие им активности**

Радионуклид	Масса радионуклида, дающего излучение 1 Ки, г/Ки	Общая активность выброшенного радионуклида, Ки	Общая масса выброшенного радионуклида, г
$^{239}\text{Pu}$	16,3	$0,7 \cdot 10^{-3}$	11 410
$^{240}\text{Pu}$	4,39	$1 \cdot 10^{-3}$	4390
$^{288}\text{Pu}$	$5,84 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	46,7
$^{241}\text{Pu}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,14	2072
$^{90}\text{Sr}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$	0,22	1496
$^{106}\text{Ru}$	$3,10 \cdot 10^{-4}$	1,6	496
$^{134}\text{Cs}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	0,5	412
$^{137}\text{Cs}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	1	11 800
$^{144}\text{Cs}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	2,4	758
Всего	—	5,9	32 881

Особенность аварии четвертого энергоблока ЧАЭС состояла в поступлении в атмосферу (возможно, на высоту до 2000 м) и последующем осаждении на подстилающую поверхность огромного количества «горячих частиц», т.е. частиц топлива конденсационной или адсорбционной природы, обладающих удельной активностью более 0,1 Бк/мкг. Основная масса «горячих частиц» образовалась в результате дробления топлива при тепловом взрыве. Их радионуклидный состав в среднем соответствует накопленным в реакторе осколкам деления и суммарной активности (см. табл. 8.7). Размеры таких частиц

лежат в основном в пределах от 5 до 100 мкм. Кроме того, в результате сплавления ядерного топлива со сбрасываемыми на реактор материалами (песок, глина, карбид бора и др.) в период максимального выброса в атмосферу, кроме топливно-графитовых частиц, начали поступать частицы алюмосиликатного состава и, возможно, летучие карбонилы урана и плутония.

Самые мелкие частицы были перенесены воздушными течениями на многие сотни и тысячи километров от ЧАЭС; их выпадение регистрировалось повсеместно на Украине, в Белоруссии, России, Литве, странах Западной и Северной Европы. О присутствии в воздухе «горячих частиц» сообщалось даже через пять лет после катастрофы. Например, в 1991 г. в Гомеле (Белоруссия) при прокачивании  $1,7 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup> воздуха на фильтре задержали 59 «горячих частиц» с размерами от 2,5 до 5 мкм и массой от  $10^{-10}$  до  $10^{-8}$  г. Их  $\alpha$ -активность составляла около 0,03, а  $\beta$ -активность — 0,2 Бк/частиц. Появление «горячих частиц» спустя годы после инцидента объясняется, вероятно, мероприятиями по дезактивации населенных пунктов, проводившимися в 30-километровой зоне, а позднее — полевыми работами в 60-километровой зоне. Если такое предположение верно, то еще очень долгое время «горячие частицы» будут путешествовать в атмосфере.

Выпавшие на подстилающую поверхность «горячие частицы» под влиянием факторов внешней среды подвергаются гипергенезу с выщелачиванием из них радионуклидов. Высвободившиеся радиоактивные изотопы в дальнейшем могут мигрировать в водорастворимой форме, входить в состав обменных комплексов почв и переходить в новое фиксированное состояние. По миграционной способности ионы элементов могут быть разделены на четыре группы в зависимости от величин ионных потенциалов  $z/r$ :

1) ионы элементов с  $z/r < 1,4$  (Na, K, Rb, Cs, Ra и др.) мигрируют в форме катионов (истинно растворенная форма) и характеризуются свойствами сильных оснований;

2) ионы элементов с  $1,4 < z/r < 3$  (Li, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, La, Ce, Np, Am и др.) также передвигаются в основном в форме катионов, однако при щелочном pH образуют ограниченно растворимые гидроксиды и основные соли, а в присутствии ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  — труднорастворимые

карбонаты, которые в водных объектах могут мигрировать в форме коллоидов и взвесей;

3) ионы элементов с  $3 < z/r < 1$  (Y, Ti, Zr, Cr, Fe, Ru, Rh, Th, Pu, U и др.) мигрируют главным образом в виде комплексных соединений, коллоидов и взвесей; они очень чувствительны к величине водородного показателя среды и образуют труднорастворимые гидроксиды;

4) ионы элементов с  $z/r > 7$  мигрируют в основном в виде истинных растворов в составе анионов  $\text{BO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др., образуя соли.

Большой интерес представляет поведение в почвах и водных экосистемах основных дозообразующих и относительно долгоживущих радионуклидов —  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , а также изотопов плутония. В водной фазе почв, загрязненных выбросами из четвертого энергоблока, эти изотопы появляются в результате выщелачивания «горячих частиц», состоящих в основном из топливного диоксида урана. Сам по себе  $\text{UO}_2$  отличается высокой химической стабильностью по отношению к воде, но под действием почвенных растворов его частицы микронных размеров довольно быстро разрушаются и высвобождают продукты деления и активации. Если летом 1986 г. из проб грунта в 30-километровой зоне ЧАЭС почти не происходило выщелачивание урана при их обработке 6%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  и 10%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то в 1991 г. в этом же районе практически весь топливный уран находился в водорастворимой форме.

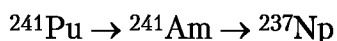
В геохимических процессах стронций ведет себя как аналог кальция. Его способность в твердой фазе адсорбировать примеси из почвы сильно зависит от присутствия в почве некоторых ионов. При увеличении в почвенных растворах содержания ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  фиксация радиостронция увеличивается в первую очередь за счет соосаждения с труднорастворимыми фосфатами, сульфатами и карбонатами кальция, железа и природного стронция (его кларк в земной коре составляет  $3,4 \cdot 10^{-2}\%$ ). Глинистые минералы почв активно сорбируют  $^{90}\text{Sr}$ . На его поведение сильно влияют также гумусовые компоненты. Установлено, что  $^{90}\text{Sr}$  активно связывается фульвокислотами. Так, его распределение между гуминовыми и фульвокислотами выщелоченного чернозема составляет примерно 1 : 10.



В геохимическом плане  $^{137}\text{Cs}$  может рассматриваться в качестве аналога калия. В природе единственный стабильный изотоп цезия за счет изовалентного изоморфизма входит в состав кристаллической решетки минералов калия — слюд и полевых шпатов. Радиоцезий может прочно связываться с твердой фазой почв, внедряясь в межпакетное пространство глинистых минералов. Фиксированные в них ионы цезия в существенно меньшей степени переходят в почвенный раствор. В серых лесных, луговых почвах и в черноземе  $^{137}\text{Cs}$  распределяется между обменной (9–15%), необменной кислоторастворимой (4–6%) и фиксированной (81–85%) формами.

Содержание  $^{137}\text{Cs}$  с уровнем активности 0,5 Ки/км<sup>2</sup> и выше зарегистрировано только на Украине на территории 130 тыс. км<sup>2</sup>; общая площадь с плотностью загрязнения этим нуклидом выше 2 Ки/км<sup>2</sup> составляет 100 тыс. км<sup>2</sup>. Казалось бы, установленные закономерности дают основания для значительно более оптимистичного прогноза радиозэкологической обстановки в пострадавших районах, чем если бы в расчет принимались только радиоактивный распад и вынос изотопов с поверхностным стоком. Однако положение осложняется наличием в тех же «горячих частицах» некоторых трансурановых элементов, в частности изотопов плутония.

Установлено, что активность плутония мала в сравнении с активностью радиоцезия и радиостронция. В наибольших количествах (11,41 кг) в окружающую среду поступил долгоживущий изотоп  $^{239}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 24\,118$  лет). Примерно в пять раз меньше по массе (2,07 кг) было выброшено  $^{241}\text{Pu}$ . Однако активность такого количества  $^{241}\text{Pu}$  в 250 раз больше, чем активность всего выброшенного  $^{239}\text{Pu}$ . Кроме того, относительно короткоживущий  $^{241}\text{Pu}$  подвергается тройному распаду ( $T_{1/2} = 13,2$  года) и дает начало цепочке



Образовавшийся на первой стадии америций-241 имеет период полураспада 458 лет. Он является  $\alpha$ -излучателем и представляет еще большую опасность, чем  $^{239}\text{Pu}$ . Следовательно, уже в конце 90-х гг. XX в. содержание  $\alpha$ -излучателей в загрязненных почвах должно было стать в два раза больше, чем непосредственно после катастрофы, и это увеличение будет продолжаться в течение примерно 40 лет.

Поэтому в перспективе ожидается не сужение, а расширение зоны отчуждения и, возможно, перевод считающихся сейчас «безопасными» зон в категорию опасных. Постоянный фон  $\alpha$ -излучателей в них будет сохраняться тысячи лет, а о Чернобыльской катастрофе будет напоминать наличие трансураниевых элементов, включая  $^{237}\text{Np}$  с периодом полураспада 2,14 млн лет.

Выщелачивание радионуклидов из «горячих частиц» и образование подвижных форм имели следствием сильное радиационное загрязнение не только открытых водоемов. Неожиданно быстро и в больших количествах  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  обнаружались в грунтовых водах и даже в подземных водоносных горизонтах. Так, в районе г. Припять, находящемся в 30-километровой зоне отчуждения, в водоносном горизонте, залегающем на глубинах 50–70 м под слабопроницаемыми мергелями, содержание  $^{90}\text{Sr}$  за пять лет (1987–1992 гг.) увеличилось с 4 до 400 Бк/м<sup>3</sup>. Особенно быстрая миграция радионуклидов в подземные горизонты наблюдалась в районе Киевской городской аггломерации, где действует система водозабора с глубин до 250 м. Суммарная производительность их составляла 500–700 тыс. м<sup>3</sup>/сут.

На основании определения содержания в этих водах  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в 1992–1993 гг. была проведена оценка скорости миграции радионуклидов с дневной поверхности. Она составила не менее 50 м/год. После аварии на ЧАЭС эта тенденция усилилась еще больше, а атомной энергетике стали приписывать наивысшую экологическую опасность. Взрывы, пожар и извержение продуктов при аварии на четвертом энергоблоке ЧАЭС с 26 апреля по 10 мая 1986 г. стали катастрофой глобального масштаба. Из разрушенного реактора было выброшено приблизительно 7,5 т (около 4%) ядерного топлива и продуктов деления с суммарной активностью около 50 млн Ки. Значительная часть вещества в мелкодисперсном состоянии рассеялась в атмосфере и была перенесена на большие расстояния. По количеству долгоживущих радионуклидов этот выброс соответствует 500–600 Хиросимам.

Из-за того, что выброс происходил не одновременно, как при одиночном взрыве, а на протяжении нескольких дней, меняющиеся направления воздушных потоков, облака



**Рис. 8.7. Карта-схема территории с наиболее интенсивным загрязнением радионуклидами после аварии на ЧАЭС:**

- 1 — изолинии активности  $15 \text{ Ки/км}^2$ ; 2 — зоны с активностью более  $40 \text{ Ки/км}^2$ ; 3 — граница 30-километровой зоны; 4 — государственные границы

и осадки обусловили очень сложную картину распространения радиоактивной пыли, пятнистость ее выпадения (рис. 8.7). Особые условия аварии привели к появлению большого количества мелких и легко мигрирующих «горячих частиц», обладающих очень высокой удельной активностью. Кроме 30-километровой зоны, на которую припала большая часть выброса, в разных местах на территории Украины, Белоруссии и России в радиусе до 250 км поя-

вились участки, где загрязнение достигало 200 Ки/км<sup>2</sup>. «Пятна» с активностью более 40 Ки/км<sup>2</sup> заняли площадь уже около 3,5 тыс. км<sup>2</sup>, где в момент аварии проживало 190 тыс. человек. Площадь загрязнения с активностью выше 15 Ки/км<sup>2</sup> равна 16 тыс. км<sup>2</sup>. Здесь до сих пор проживает около 700 тыс. человек. Чернобыльским выбросом в разной степени загрязнены 80% территории Белоруссии, вся северная часть Правобережной Украины, 17 областей РФ (табл. 8.10).

Радиоактивное загрязнение почв после катастрофы на ЧАЭС с плотностью менее 1 Ки/км<sup>2</sup> по <sup>137</sup>Cs отмечено в Краснодарском крае, Ростовской, Новгородской, Волгоградской областях и Чувашии, а также на территориях Татарстана, Республики Марий Эл, Удмуртии, Тверской и Пермской областей, Ставропольского края, Карелии, Калининградской области, Калмыкии, Псковской области, юге Республики Коми, юге Кировской области и Ненецкого автономного округа.

Таблица 8.10

## Области РФ, загрязненные цезием-137

Область	Площадь, км <sup>2</sup>	Загрязнение, %	Численность населения, тыс. человек
Белгородская	1620	6,0	77,8
Брянская	6750	19,3	236,3
Воронежская	1320	2,5	40,4
Калужская	3500	11,7	79,5
Курская	1220	4,1	140,9
Липецкая	1690	7,0	71,0
Ленинградская	850	1,0	19,6
Мордовия	1630	6,3	17,9
Нижегородская	15	0,02	—
Орловская	8840	35,4	328,9
Пензенская	4130	9,6	130,6
Рязанская	5210	13,0	199,6
Саратовская	150	0,2	—
Смоленская	100	0,2	—
Тамбовская	510	1,0	16,2
Тульская	10 320	39,7	769,4
Ульяновская	1060	2,9	58,0
Итого	48 920	—	2186,1

Наиболее низкие уровни радиоактивного загрязнения по <sup>137</sup>Cs (соизмеримые с уровнями глобального фона) отме-

чены в Архангельской, Астраханской, Владимирской, Волгоградской, Ивановской, Самарской, Московской, Оренбургской, Костромской, Ярославской областях, а также в Башкирии.

Следы Чернобыльской аварии зафиксированы не только во многих странах Европы, но и в Японии, на Филиппинах, в Канаде. Легкие фракции выбросов, попавшие в верхние слои атмосферы, распространились по всему Северному полушарию. Во многих местах радионуклиды, загрязнив почву, воду и растения, внедрились в пищевые цепи, оказались в рыбе, молоке и мясе животных.

До настоящего времени существуют серьезные противоречия в оценке поражающего действия и экономического ущерба, причиненного Чернобыльской катастрофой. Согласно официальным данным два человека погибли сразу во время аварии и 29 человек, в основном эксплуатирующий персонал и пожарники, умерли позднее от радиационного поражения. 209 человек были госпитализированы с радиационным синдромом, но затем их всех выписали. Вся остальная информация об облучении людей (а на работах по ликвидации последствий аварии побывало 600 тыс. человек) носит неофициальный характер и исходит в основном от рядовых участников и журналистов. Ответственные чиновники и врачи, выполнявшие требования руководства КПСС и КГБ о сокрытии истины, отказывались признавать радиационное происхождение заболеваний «ликвидаторов». Между тем 6 тыс. из них, в основном молодые люди, умерли уже к началу 1992 г. Эта смертность в 15 раз больше обычной смертности мужчин Белоруссии в возрасте от 20 до 40 лет.

Как стало известно из секретных протоколов Политбюро ЦК КПСС, в мае 1986 г. в связи с аварией было госпитализировано не 200, а 10 000 человек, причем лучевое поражение диагностировано у 520 человек. Но 8 мая 1986 г. Политбюро санкционировало повышение допустимых доз облучения в 10 или даже в 50 раз, благодаря чему многие облученные сразу «выздоровели».

Согласно одним сведениям в местах с опасными зонами радиации проживает как минимум 1600 тыс. человек, а по другим оценкам, — до 8 млн человек. Все последующие годы неуклонно растет число онкологических заболеваний, особенно выражен рост рака щитовидной железы у детей. Что касается экономического ущерба, то, по оценке

на начало 1989 г., прямой ущерб, причиненный аварией и необходимостью ликвидации ее последствий, составил 8 млн руб. Подсчет полного объема затрат на санацию территорий, переселение людей, строительство, снабжение чистым продовольствием, оздоровительные меры, а также на спецработы на самой ЧАЭС, создание новой системы изоляции и т.п. дает сумму порядка 160 млрд руб. в ценах 1989 г. Исходя из обусловленной Чернобыльской катастрофой ожидаемой коллективной эквивалентной дозы минимум в 230 млн чел/бэр, вместе с предстоящими техническими затратами и компенсациями она обойдется приблизительно в 1,5 трлн долл.

### 8.7. Авария на АЭС «Фукусима»

На момент первых аварий во всем мире к серьезным авариям на АЭС относились как к чисто гипотетическим событиям. Согласно уставу, основанного в 1957 г. для развития сотрудничества в области мирного использования атомной энергии международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ), целью агентства является стремление «к достижению более скорого и широкого использования атомной энергии для поддержания мира, здоровья и благосостояния во всем мире. По мере возможности Агентство обеспечивает, чтобы помощь, предоставляемая им или по его требованию, или под его наблюдением или контролем, не была использована таким образом, чтобы способствовать какой-либо военной цели». Большое внимание в области безопасности ядерной энергетики стало уделяться только после аварии на ЧАЭС. В 1990 г. международной группой экспертов, учрежденной МАГАТЭ и Агентством по ядерной энергии ОЭСР (ОЭСР/АЯЭ), была разработана международная шкала ядерных и радиологических событий (ИНЕС), призванная служить в качестве инструмента информирования о значимости с точки зрения безопасности событий, возникающих на ядерных объектах. В табл. 8.11 представлена классификация ядерных и радиологических событий по шкале ИНЕС.

Аварии на ЧАЭС был присвоен высший 7-й уровень по шкале ИНЕС. Хотя ядерные аварии могут выходить за пределы национальных границ, ответственность за обеспечение ядерной безопасности по-прежнему несет каждая

Таблица 8.11

## Общие критерии классификации событий по шкале ИНЕС

Описание события и уровень ИНЕС	Люди и окружающая среда	Радиологические барьеры и контроль	Глубокоэшелонированная защита
Крупная авария. Уровень 7	Крупный выброс радиоактивного материала с обширными последствиями для здоровья и окружающей среды, требующий осуществления запланированных и длительных контрмер	—	—
Серьезная авария. Уровень 6	Значительный выброс радиоактивного материала, который, вероятно, потребует осуществления запланированных контрмер	—	—
Авария с широкими последствиями. Уровень 5	Ограниченный выброс радиоактивного материала, который, вероятно, потребует осуществления некоторых запланированных контрмер. Несколько смертных случаев от облучения	Тяжелое повреждение активной зоны реактора. Выброс больших количеств радиоактивного материала в пределах установки с высокой вероятностью значительного облучения населения. Он может быть вызван крупной аварией с возникновением критичности или пожаром	—

Продолжение табл. 8.11

Описание события и уровень ИНЕС	Люди и окружающая среда	Радиологические барьеры и контроль	Глубокоэшелонированная защита
Авария с локальными последствиями. Уровень 4	Небольшой выброс радиоактивного материала, при котором мала вероятность того, что потребуются осуществление запланированных контрольных мер по контролю за пищевыми продуктами на местном уровне. По меньшей мере, один смертельный случай от облучения	Расявление топлива или повреждение топлива, в результате которого произошел выброс более чем 0,1% общего количества топлива активной зоны. Выброс значительных количеств радиоактивного материала в пределах установки с высокой вероятностью значительного облучения населения	—
Серьезный инцидент. Уровень 3	Облучение, в 10 раз превышающее установленный годовой предел для работников. Нелетальный детерминированный эффект для здоровья (например, ожоги) от облучения	Мощность доз облучения в рабочей зоне превышает 1 Зв/ч. Сильное радиоактивное загрязнение в зоне, не предусмотренной проектом, с низкой вероятностью значительного облучения населения	Близкий к аварии случай на АЭС, когда не сохраняются средства обеспечения безопасности. Утерянный или похищенный высокоактивный закрытый источник. Доставленный не по назначению высокоактивный закрытый источник при отсутствии надлежащей инструкции по обращению с ним



Продолжение табл. 8.11

Описание события и уровень ИНЕС	Люди и окружающая среда	Радиологические барьеры и контроль	Глубокоэшелонированная защита
Инцидент. Уровень 2	Облучение лица из населения, превышающее 10 мЗв. Облучение работника, превышающее установленные годовые пределы	Уровни излучения в рабочей зоне эксплуатации превышают 50 мЗв/ч. Значительное радиоактивное загрязнение в пределах установки, распространяющееся на зону, не предусмотренную проектом	Значительные отказы средств обеспечения безопасности, но без фактических последствий. Обнаружен высокоактивный закрытый бесхозный источник, устройство или транспортная упаковка, при этом средства обеспечения безопасности сохраняются. Нарушение упаковочного комплекта высокоактивного закрытого источника
Аномалия. Уровень 1	—	—	Переоблучение лица из населения, превышающее установленные годовые пределы.

Окончание табл. 8.11

Описание события и уровень ИНЕС	Люди и окружающая среда	Радиологические барьеры и контроль	Глубокоэшелонированная защита
Не существенно для безопасности (событие ниже шкалы / Уровень 0)	—	—	Небольшие проблемы с элементами обеспечения безопасности, при этом сохраняется работоспособной значительная часть глубокоэшелонированной защиты. Утерянный или похищенный радиоактивный источник, устройство или транспортная упаковка низкого уровня активности

страна в отдельности. Несмотря на меры, направленные на повышение ядерной безопасности, одним из главных факторов, способствующих авариям, является широко распространенное мнение, что атомные электростанции настолько безопасны, что аварии просто немыслимы. Это мнение поддерживается самими операторами атомных электростанций, и зачастую его не ставят под сомнение ни регулирующие органы, ни правительство. Управляющая система инертна и неповоротлива, в результате, при возникновении внештатных ситуаций механизмы реагирования не работают.

В июле 2007 г. произошло крупное землетрясение на линии тектонического разлома, где расположена АЭС «Касивадзаки». На ее промплощадке перевернулись и были повреждены около 400 емкостей с ядерными отходами. Ученые установили, что подземные толчки угрожают не только электростанции в Касивадзаки — существует непосредственная опасность и для других, в том числе старейших АЭС в Японии. Профессор Токийского университета Кийо Моги, бывший глава японской Координационной комиссии по прогнозированию землетрясений, заявил, что «в настоящий момент сложно сказать, сколько атомных электростанций придется остановить». Но АЭС в Хамаоке и Сидзуоке, по его словам, следовало остановить немедленно<sup>1</sup>. В 2008 г. МАГАТЭ обязало Японию обновить системы безопасности на АЭС. Спустя три года случилась катастрофа 7-го уровня по шкале ИНЕС на АЭС «Фукусима».

Землетрясение, произошедшее 11 марта 2011 г., вызвало сейсмические колебания грунта, которые воздействовали на конструкции, системы и элементы станции. За ним последовала серия волн цунами, одна из которых затопила площадку. Свидетельств того, что сейсмические колебания грунта оказали воздействие на основные функции обеспечения безопасности станции, не обнаружено. Это объясняется консервативным подходом к учету землетрясений при проектировании и строительстве АЭС в Японии, благодаря которому станция имела достаточные запасы безопасности. Вместе с тем первоначальные проектные решения не обеспечивали аналогичных запасов безопасности на случай экстремальных, приводящих к затоплению внешних явлений, таких как цунами. Систематические и всесторонние переоценки уязвимости АЭС «Фукусима» к воздействию

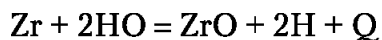
---

<sup>1</sup> *Смоленцев А.* Первых звонков не услышали // Российская газета. № 5433 (57).

внешних опасностей в течение ее эксплуатации не проводились. На момент аварии в Японии не существовало регулирующих требований в отношении таких переоценок, а в действовавших регулирующих положениях и руководящих принципах надлежащим образом не учитывался соответствующий национальный и международный опыт эксплуатации. Регулирующие руководящие принципы в Японии, касающиеся методов учета последствий, связанных с землетрясениями событий, таких как цунами, носили общий характер, были краткими и не содержали конкретных критериев или подробных методических рекомендаций.

В момент возникновения землетрясения три из шести кипящих реакторов на АЭС «Фукусима» работали на полной мощности. Работавшие реакторы были остановлены автоматически, когда датчики на станции зафиксировали колебание грунта и включили системы защиты реакторов, предусмотренные в их конструкции. В состоянии остановки активные зоны реакторов продолжают генерировать остаточное тепловыделение. Для предотвращения перегрева ядерного топлива это остаточное тепло должно удаляться системами охлаждения, которые в основном работали или управлялись посредством использования источников электроснабжения. Волны цунами достигли АЭС «Фукусима» приблизительно через 40 мин после землетрясения. Они накрыли все конструкции и оборудование, расположенные на побережье, а также основные сооружения (включая реакторные здания, турбинные залы и вспомогательные сооружения), расположенные на более высоких отметках. В результате этих событий энергоблоки 1–5 были полностью лишены электропитания переменным током, и возникло состояние, которое называют обесточиванием станции. Критическая ситуация сложилась на реакторных блоках 1, 2, 4, в связи с затоплением аккумуляторных батарей постоянного тока, позволяющих выдерживать обесточивание станции в течение восьми часов. Операторы были не в состоянии контролировать температуру и уровень воды в бассейнах выдержки отработавшего топлива этих блоков. Вместе с попытками подключения временных источников питания, центр аварийного реагирования на площадке станции принял стратегию охлаждения активной зоны, предусматривавшую использование альтернативного оборудования, например пожарных насосов, для подачи воды в реакторы. Повышение температуры в активной зоне кипящих легководных реакторов АЭС

«Фукусима» привело к образованию водорода в результате пароциркониевой реакции



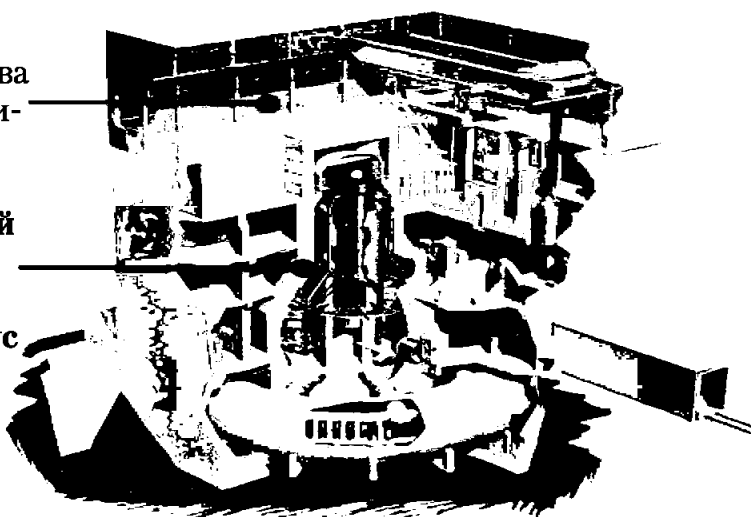
и взрывам во внешних оболочках 1–4 энергоблоков (рис. 8.8).

**Внешняя оболочка реактора**

место взрыва на «Фукусима-1»

**Внутренний защитный металлический корпус**

остаётся неповрежденным



*Рис. 8.8. Схема кипящего легководного реактора на АЭС «Фукусима»*

Оголение активной зоны, неконтролируемые радиоактивные выбросы привели к потере локализации и ухудшению радиологической обстановки. 15 марта концентрация радиоактивных веществ в воздухе рядом с АЭС в 1000 раз превысила допустимую разовую норму аварийного облучения населения. Официальные власти фактически признали, что радиация распространяется с четырех реакторов, и издадут постановление об укрытии людей, живущих в радиусе 20–30 км от АЭС. «Японская комиссия по ядерной безопасности сообщила: от «Фукусимы» идет излучение до 10 тысяч терабеккерелей в час. Это седьмой, максимальный уровень ядерной опасности и сигнал SOS. Радиологи тем временем говорят, что в Японии по-прежнему даже больше закрывают информацию об аварии, чем в СССР в пору Чернобыля. Не сообщаются точные данные по зара-

жению воды, почвы, воздуха. Нет полной информации по облучению людей»<sup>1</sup>.

17 апреля 2011 г. ТЕПКО опубликовала план действий — «Дорожную карту восстановления после аварии на АЭС «Фукусима-дайти» компании ТЕПКО». Эта дорожная карта включает меры, которые должны быть приняты для:

- обеспечения стабильного охлаждения реакторов и отработавшего топлива;
- сокращения и контроля радиоактивных выбросов;
- контроля накопления водорода;
- предупреждения восстановления критичности.

Дорожная карта установила два условия, определяющие окончание аварийного состояния:

- достижение значительного снижения радиологических выбросов и стабильное сокращение мощности доз излучения;
- достижение заданных значений некоторых параметров, предписываемых дорожной картой.

Создание «водяного саркофага» для охлаждения энергоблоков осложнялось значительными утечками воды. Тем не менее активные зоны не проплавили корпуса реакторов, катастрофы неуправляемой ядерной реакции удалось избежать. 19 июля правительство Японии и ТЕПКО объявили, что на энергоблоках первое условие было выполнено, и 16 декабря 2011 г., что было достигнуто второе условие и все реакторы переведены в «состояние холодной остановки». Этим заявлением был официально подтвержден факт окончания «аварийной» фазы событий на АЭС «Фукусима». Необходимо отметить, что определение термина «состояние холодной остановки» было дано правительством Японии в то время специально для реакторов АЭС «Фукусима». Оно отличается от определения термина, принятого МАГАТЭ и другими организациями. При этом некоторые нестабильные условия сохранялись на станции, например колебания температуры, которые объяснялись неисправностями контрольно-измерительных приборов, или колебания результатов измерения характеристик продуктов деления. Более стабильные станционные параметры были достигнуты в период с марта по апрель 2012 г., когда продолжалось осуществление послеаварийных мероприятий. Кроме того, остаются актуальными проблемы обращения с отходами, например,

---

<sup>1</sup> *Соболевская О.* Фукусима — Чернобыль: дежавю // РИА Новости. 2011. 12 апреля.

в связи с накоплением радиоактивной воды в результате проникновения подземных вод в здания и периодическими отказами оборудования. На данный момент правительство Японии рассматривает АЭС «Фукусима» как «определенную установку, являющуюся объектом аварии». Для предотвращения дальнейшего попадания в окружающую среду летучих радиоактивных веществ над энергоблоками возведены защитные «колпаки» (рис. 8.9).

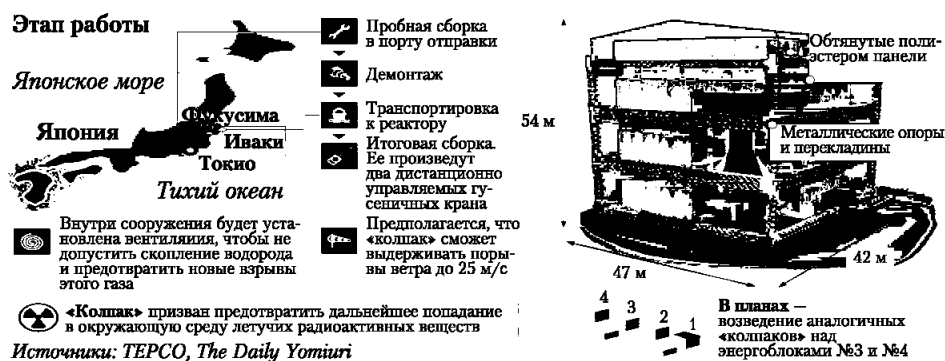


Рис. 8.9. Возведение защитного «колпака» над реактором АЭС «Фукусима»<sup>1</sup>

В результате аварии на АЭС «Фукусима» произошел выброс радионуклидов в окружающую среду. Оценка выбросов проводилась многими организациями с применением различных моделей. Большая часть выбросов в атмосферу подверглась переносу преобладающими ветрами с рассеиванием и осаждением в северной части Тихого океана (рис. 8.10).

Неопределенности в оценках количества и состава выбросов радиоактивных веществ было сложно устранить по ряду причин, в том числе из-за отсутствия данных мониторинга осаждения атмосферных выбросов на поверхность океана. Изменения направления ветра привели к тому, что на суше произошло осаждение относительно небольшой части атмосферных выбросов, в основном в северо-западном направлении от АЭС «Фукусима». Наличие и активность осадений радионуклидов в земной среде контролировались путем мониторинга и характеристики.

<sup>1</sup> Источник: РИА Новости, 2011.

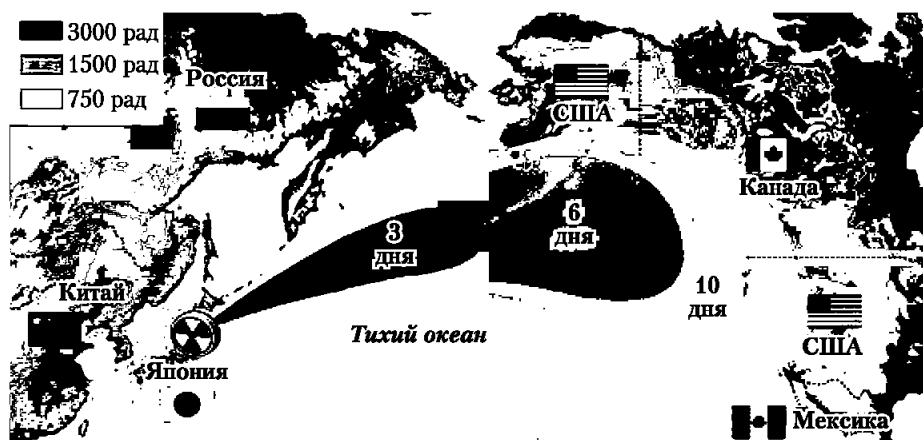


Рис. 8.10. Зона распространения радиоактивного облака

Измеренные уровни активности радионуклидов снижаются с течением времени вследствие процессов физического распада, переноса в окружающей среде, а также мероприятий по очистке. Помимо радионуклидов, поступавших в океан в результате атмосферного осаднения, происходили жидкие выбросы и сбросы с площадки АЭС «Фукусима» непосредственно в море. Точное перемещение радионуклидов в океане сложно оценивать только путем измерений, и для оценки рассеивания радионуклидов в океане был использован ряд моделей их переноса в океане. На рис. 8.11 представлены страны, где обнаружены следы радиации из Японии.

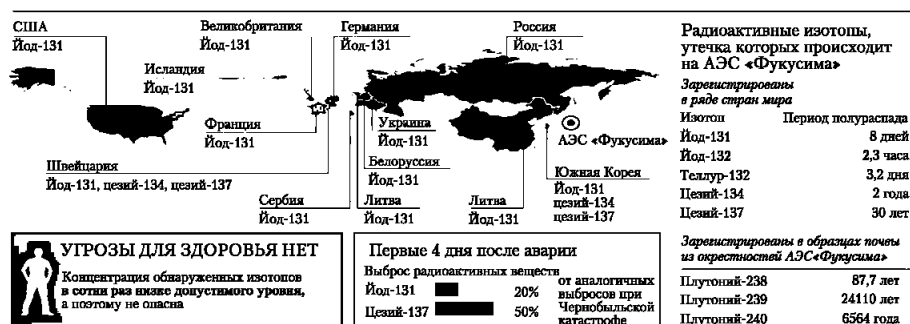


Рис. 8.11. Зарегистрированные данные по утечке радиации на АЭС «Фукусима»<sup>1</sup>

<sup>1</sup> По оценке австрийского Центрального института метеорологии и геодинамики. Источник: РИА Новости, 2011.



На ранней стадии аварии в шлейфе выбросов в атмосферу присутствовали инертные газы  $^{85}\text{Kr}$  и  $^{133}\text{Xe}$  с периодами полураспада 10,76 лет и 5,25 суток соответственно. Короткоживущий  $^{131}\text{I}$  с периодом полураспада 8,02 суток был одним из элементов, способствующих накоплению эквивалентных доз в щитовидной железе в случае перорального или ингаляционного поступления. Более долгоживущие  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$  с периодами полураспада 2,06 лет и 30,17 лет соответственно способствовали накоплению эквивалентных доз и эффективных доз при внешнем и внутреннем облучении. Хотя  $^{131}\text{I}$  распадается относительно быстро, его воздействие может привести к образованию относительно высоких эквивалентных доз в щитовидной железе. В некоторых районах в окружающей среде может сохраняться  $^{137}\text{Cs}$ , если не будет проведена реабилитация, он может и далее способствовать накоплению эффективной дозы у людей. Кроме того, в различных количествах происходил выброс радионуклидов стронция, рутения и некоторых актинидов (например, плутония). У главных въездных ворот станции (которые находятся примерно в 1 км от энергоблоков 1–3) было зарегистрировано появление нейтронов. Согласно оценкам нейтроны появились в результате спонтанного деления ядер радионуклидов, выброс которых произошел в результате повреждения активной зоны реактора.

**Выбросы в атмосферу.** Согласно оценкам объем выбросов составил примерно 6000–12 000 ПБк Хе (по первоначальным оценкам 500–15 000 ПБк). Средняя общая активность высвободившегося  $^{131}\text{I}$  составила примерно 100–400 ПБк, а активность  $^{137}\text{Cs}$  – примерно 20 ПБк (по первоначальным оценкам 90–700 ПБк и 7–50 ПБк соответственно). Большая часть выбросов рассеялась над северной частью Тихого океана, в результате повторное подтверждение объема и изотопного состава высвободившегося материала путем измерения содержания отложений радионуклидов в окружающей среде невозможно.

**Выбросы в море.** Имели место прямые выбросы, а также сбросы в море с площадки, при этом основным источником высокорadioактивной воды стал желоб вблизи АЭС «Фукусима». Пиковый уровень радиоактивных выбросов наблюдался в начале апреля 2011 г. Объем прямых выбросов и сбросов  $^{131}\text{I}$  в море по оценкам составил 10–20 ПБк. Прямые выбросы и сбросы  $^{137}\text{Cs}$  по оценкам в результате большинства анализов составили 1–6 ПБк, однако в некоторых оценках указывались значения от 2,3 до 26,9 ПБк.

**Контрольные вопросы**

1. Что такое ионизирующее излучение?
2. Чем различаются фотонное и корпускулярное излучения?
3. Какие виды фотонного излучения вы знаете?
4. Какие виды корпускулярного излучения вы знаете?
5. Чем различаются первичное и вторичное ионизирующее излучение?
6. Чем различаются непосредственно ионизирующее и косвенно ионизирующее излучения?
7. В каких единицах обычно измеряют энергию ионизирующих частиц?
8. Дайте определения понятий: поток ионизирующих частиц, плотность потока ионизирующих частиц, поток энергии ионизирующего излучения, плотность потока энергии ионизирующего излучения, поглощенная доза излучения, мощность поглощенной дозы излучения, эквивалентная доза, эффективная эквивалентная доза, коллективная эффективная эквивалентная доза, радиационный риск. В каких единицах измеряются эти величины?
9. Чем отличаются протоны от нейтронов?
10. Из чего складывается массовое число нуклида?
11. Что такое активность, постоянная распада, период полураспада, среднее время жизни? В каких единицах измеряются эти величины?
12. Какие частные случаи последовательного радиоактивного распада могут иметь место и соотношение каких величин определяет каждый из этих случаев?
13. Какие существуют виды радиоактивного распада?
14. Каковы основные естественные источники ионизирующих излучений в окружающей среде?
15. Каковы основные антропогенные источники ионизирующих излучений в окружающей среде?
16. Какие радионуклиды вносят основной вклад в ионизирующее излучение на Земле?
17. Какие явления обуславливают возникновение природного радиоактивного фона?
18. Вам необходимо выбрать конструкционный материал космического аппарата для полетов в области радиационных поясов Земли. Какие данные вы запросите и почему?
19. Необходимо выбрать наполнитель для строительных материалов. Варианты: зола ТЭЦ, шлаки фарфорового производства, шлаки комбината цветных металлов. Ваше решение? Какие дополнительные сведения необходимо запросить?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Еще в 1920—1930-х гг. русский академик В. И. Вернадский пришел к выводу, что разум человека превращается в основную геологообразующую силу, и, как следствие, люди должны принять на себя ответственность за будущее развитие природы. По его словам, под влиянием научной мысли и человеческого труда биосфера переходит в новое состояние — в ноосферу.

На исходе XX столетия биосфера оказалась в состоянии глобального экологического кризиса. В преддверии надвигающихся экологических угроз миллиарды людей Земли должны включиться во все более упорядоченную экологическую работу во всех упомянутых в данном учебнике сферах человеческой деятельности. Осознание данных угроз должно интегрировать их волю к поиску и утверждению новых ценностей, выводящих мировое сообщество из традиционных координат экоопасной жизнедеятельности в экобезопасные координаты.

В 1972 г. в Стокгольме состоялась конференция ООН, результатом которой стало создание программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП). Впервые на столь высоком уровне прозвучала мысль, что окружающую среду и развитие цивилизации нельзя рассматривать отдельно, они неотделимы друг от друга, поскольку проблемы цивилизации напрямую связаны с экологическим неблагополучием. Проведение Конференции и создание ЮНЕП ознаменовали включение международного сообщества в решение проблем защиты окружающей среды на государственном уровне. Появились министерства и ведомства по окружающей среде, стали развиваться экологическая политика, право окружающей среды. В 1987 г. в докладе Международной комиссии по окружающей среде и развитию «Наше общее будущее» появилось понятие концепции устойчивого развития: «Человечество способно придать развитию устойчивый и долговременный характер, с тем чтобы оно отвечало

потребностям ныне живущих людей, не лишая будущие поколения возможности удовлетворять свои потребности».

В июне 1992 г. в г. Рио-де-Жанейро состоялась конференция ООН по окружающей среде и развитию, утвердившая концепцию устойчивого развития на уровне государств. Были разработаны многочисленные программы международного сотрудничества в области экологии и охраны окружающей среды, в том числе по озоновым дырам и парниковому эффекту, были предложены возрастающие экологические требования к технологиям производства товаров и услуг. Правительству каждой страны предлагалось разработать и утвердить свою национальную стратегию устойчивого развития. На этой конференции был принят ряд важных документов: «Декларация Рио-де-Жанейро по окружающей среде и развитию», «Рамочная конвенция ООН об изменении климата», «Конвенция ООН о биологическом разнообразии», «Повестка дня на XXI век». В принятой на конференции Декларации устанавливается необходимость взаимосвязки целей социально-экономического развития с целями сохранения окружающей среды для нынешних и будущих поколений. На сегодняшний день эта концепция стала наиболее известной глобальной моделью будущего мировой цивилизации.

В 2002 г. в ознаменование 10 лет после «Рио-92» в Йоханнесбурге с 26 августа по 4 сентября состоялся всемирный саммит по устойчивому развитию (ВСУР). Так как встреча на высшем уровне в Йоханнесбурге была посвящена вопросу об осуществлении ранее принятых решений, она не принесла каких-либо особенно эффективных результатов — на ней не было достигнуто договоренностей, открывающих перспективу заключения новых договоров. Диалог между заинтересованными сторонами, особенно правительствами, гражданским обществом и частным сектором, вышел на новый уровень. Участники встречи в Йоханнесбурге были вынуждены, не ограничиваясь риторическими заявлениями и общими местами, вступить в действительно интерактивный диалог относительно потребностей с учетом позиций других сторон. Были созданы свыше 300 добровольных партнерств, деятельность которых строится с учетом принятых правительствами обязательств, выполняет функцию внутреннего механизма, обеспечивающего реализацию ранее принятых решений.

Через 20 лет после исторической встречи в Рио-де-Жанейро ООН провела конференцию по устойчивому развитию «Рио+20». Участники конференции разошлись во мнениях относительно ее результатов: страны-участницы заявили о приверженности «будущему, которого мы хотим», а гражданское общество настаивает, что будущее, описанное в итоговом документе, им совсем не нужно. Действительно, согласованный за сутки до конференции итоговый документ «Будущее, которого мы хотим» оказался «наименьшим общим кратным» слишком разных позиций. Конференция, по сути, завершилась, не начавшись — ее результат оказался известен еще до официального открытия встречи на высшем уровне и стал компромиссным вариантом по всем спорным вопросам. В итоге более общие вопросы, такие как разработка целей устойчивого развития, создание нового форума высокого уровня по устойчивому развитию при Генассамблее ООН были решены положительно, а более конкретные, такие как решение по защите биоразнообразия в международных водах или отказ от субсидий добычи ископаемого топлива не нашли должной поддержки и развития. Хотя переговорные залы принесли гражданскому обществу мало поводов для радости, за их дверями на «Рио+20» произошло довольно много важных событий. По данным ООН, общий объем заявленного финансирования для проектов устойчивого развития сельского хозяйства, энергетики и транспорта, снижения рисков природных катастроф, лесной политики и других направлений превысил 510 млрд долл. В общей сложности правительства стран, бизнес, общественные организации и университеты представили более 690 новых целей и проектов в сфере устойчивого развития и «зеленой» экономики.

Очевидно, что идея гармонизации отношений природы и общества на данном этапе его истории дает мощный импульс явлению интеграции как непрерывно и ускоренно идущему мировому процессу. Его практические результаты трудно предопределить, но именно на этом пути можно ожидать решающих успехов в преодолении глобального экологического кризиса. Следует согласиться с тем, что создание безотходных технологий, эффективных аппаратов очистки и утилизации отходов и т.д. — важнейшая, но не единственная сфера деятельности человека в будущем. Деятельность ученых в области химии окружающей среды создает лишь предпосылки для него. Необходимы громад-

---

ные сдвиги в других сферах экологического образования. Это надо помнить, к этому надо стремиться.

Знания в области химии окружающей среды могли бы стать фактором, стимулирующим сознательную, целеустремленную и конструктивную деятельность мирового сообщества по продвижению к гармонии общества и его отношений с Природой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химия окружающей среды : учеб. пособие / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, Л. С. Суханова ; под ред. Т. И. Хаханиной. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2012.
2. Химия окружающей среды : учеб. пособие / под ред. Т. И. Хаханиной. — М. : Высшее образование, 2009.
3. *Голдовская, Л. Ф.* Химия окружающей среды : учеб. пособие для вузов. — М. : Мир, 2005.
4. *Тарко, А. М.* Антропогенные изменения глобальных биосферных процессов. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005.
5. *Моисеенко, Т. И.* Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия. — М. : Наука, 2003.
6. Эколого-технологические проблемы : учеб. пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений / под ред. Б. Н. Михайлова. — М. : Академия, 2010.
7. *Акимова, Т. А.* Основы экоразвития / Т. А. Акимова, В. В. Хаскин. — М. : Изд-во Рос. экон. акад., 1994.
8. *Марьин, В. К.* Основы промышленной экологии и жизнедеятельности. — Пенза : Изд-во ПВАИУ, 1994.
9. *Шустов, С. Б.* Химические основы экологии / С. Б. Шустов, Л. В. Шустова. — М. : Просвещение, 1994.
10. *Исидоров, В. А.* Экологическая химия : учеб. пособие для вузов. — М. : Химиздат, 2001.
11. *Исидоров, В. А.* Введение в химическую экотоксикологию : учеб. пособие для вузов. — М. : Химиздат, 1999.
12. *Андруз, Дж.* Введение в химию окружающей среды : учеб. пособие для вузов. — М. : Мир, 1999.
13. *Кормилицын, В. И.* Основы экологии : учеб. пособие для вузов / В. И. Кормилицын, М. С. Цицкишвили. — М. : Интерстиль, 1997.
14. *Фелленберг, Г.* Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию : учеб. пособие для вузов. — М. : Мир, 1997.
15. *Корте, Ф.* Экологическая химия. Основы и концепции : учеб. пособие для вузов. — М. : Мир, 1997.

16. *Зигель, Х.* Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. Основы и концепции : учеб. пособие для вузов. — М. : Мир, 1993.
17. *Стадницкий, Г. В.* Экология : учеб. пособие для вузов / Г. В. Стадницкий, А. И. Родионов. — СПб. : Химия, 1997.
18. *Попов, Б. П.* Техногенные элементы и животный организм : сб. науч. трудов. — Свердловск : Изд-во Уральского научного центра АН СССР, 1986.
19. *Панин, В. Ф.* Экология для инженера : учеб.-справ. пособие / В. Ф. Панин, А. И. Сечин, В. Д. Федосова ; под ред. В. Ф. Панина. — М. : Ноосфера, 2001.
20. Инженерная экология : учебник / под ред. В. Т. Медведева. — М. : Гардарики, 2002.
21. *Новиков, Ю. В.* Экология, окружающая среда и человек : учеб. пособие для вузов, средних школ и колледжей. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Фаир-Пресс, 2002.
22. Орлов, Д. С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении : учеб. пособие для вузов / Д. С. Орлов [и др.]. — М. : Высшая школа, 2002.
23. Экологическое состояние территории России : учеб. пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений / под ред. С. А. Ушакова, Я. Г. Каца. — М. : Академия, 2001.
24. Экология и экономика природопользования : учебник для вузов / под ред. проф. Э. В. Гирусова, проф. В. Н. Лопатина. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : ЮНИТИ-ДАНА ; Единство, 2003.
25. Охрана окружающей среды : учебник для вузов / автор-сост. А. С. Степановских. — М. : ЮНИТИ-ДАНА, 2001.
26. *Хефлинг, Г.* Тревога в 2000 году: бомбы замедленного действия на нашей планете / пер. с нем. М. С. Осиповой, Ю. М. Фролова ; предисл. С. Б. Лаврова. — М. : Мысль, 1990.
27. *Фешбах, М.* Экоцид в СССР / М. Фешбах, А. Френдли-младший. — М. : Изд-во НПО «Биотехнология», 1992.
28. *Реймерс, Н. Ф.* Природопользование : словарь-справочник. — М. : Мысль, 1990.
29. *Дедю, И. И.* Экологический энциклопедический словарь. — Кишинев : МСЭ, 1989.
30. *Галимов, Э. М.* Проблемы геохимии углерода. — М. : Геохимия, 1988.
31. *Одум, Ю.* Экология : в 2 т. — М. : Мир, 1986.
32. *Небел, Б.* Наука об окружающей среде: как устроен мир : в 2 т. : пер. с англ. — М. : Мир, 1993.



33. *Гладкий, Ю. Н.* Дайте планете шанс! / Ю. Н. Гладкий, С. Б. Лавров — М. : Просвещение, 1995.

34. *Яншин, А. Л.* Уроки экологических просчетов / А. Л. Яншин, А. И. Мелуа. — М. : Мысль, 1991.

35. *Миллер, Т.* Жизнь в окружающей среде — М. : Прогресс — Пангея, 1994. — Т. 2.

36. *Бекман, И. Н.* Радиохимия. В 2 т. Том 1. Фундаментальная радиохимия : учебник и практикум для академического бакалавриата. — М. : Издательство Юрайт, 2014.

37. *Бекман, И. Н.* Радиохимия. В 2 т. Том 2. Прикладная радиохимия и радиационная безопасность : учебник и практикум для академического бакалавриата. — М. : Издательство Юрайт Москва, 2014.

38. Атомная энергетика — перспективное направление развития энергетики // Атом-ревью. — 1993. — № 3. — С. 5—8.

39. *Брылов, С. А.* Охрана окружающей среды / С. А. Брылов [и др.] ; под ред. С. А. Брылова, К. Штродки. — М. : Высшая школа, 1985.

40. Радиационная защита. Рекомендации Международной комиссии по радиологической защите : пер. с англ. — М., 1961.

41. *Маргулис, У. Я.* Радиация и защита. — 3-е изд. — М., 1974.

42. *Маргулис, У. Я.* Радиационная безопасность. Величины, единицы, методы и приборы : пер. с англ. : сб. ст. — М., 1974.

43. ИНЕС. Руководство для пользователей международной шкалы ядерных и радиологических событий. Издание 2008 года. — МАГАТЭ и ОЭСР/АЯЭ, 2010.

44. *Юкии Аmano.* Авария на АЭС «Фукусима-Дайити». — Доклад генерального директора. — МАГАТЭ, 2015. — 278 с.

45. Tokyo Electric Power Company, Roadmap towards Restoration from the Accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (2011). URL: [http://www.meti.go.jp/english/speeches/pdf/20110417\\_a.pdf](http://www.meti.go.jp/english/speeches/pdf/20110417_a.pdf).

46. *Моисеев, Н. Н.* Законы природы и особенности цивилизации наступающего века // Зеленый мир. — 1992. — 27—28. — С. 8—9.

47. *Иоганзен, Б. Г.* Экология, биоценология и охрана природы / Б. Г. Иоганзен, И. П. Лаптев. — Томск : Изд-во ТГУ, 1979.

---

48. Наше общее будущее. Доклад Международной комиссии по окружающей среде и развитию (МКОСР) / под ред. С. А. Евтеева, Р. А. Перелета. — М. : Прогресс, 1989.

49. Коптюг, В. А. Конференция ООН по окружающей среде и развитию (Рио-де-Жанейро, июнь 1992): информационный обзор. — Новосибирск : Изд-во СОРАН, 1993.

50. Будущее, которого мы хотим. Итоговый документ конференции ООН по устойчивому развитию «РИО+20». — ООН, 2012.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**  
в отделе по работе с вузами  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

**Частным лицам:**  
список магазинов смотрите на сайте urait.ru  
в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**  
в отделе продаж  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**  
e-mail: red@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
в электронной библиотечной системе «Юрайт»  
biblio-online.ru**

*Учебное издание*

**Хаханина Татьяна Ивановна,  
Никитина Нина Георгиевна,  
Петухов Иван Николаевич**

# **ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ**

Учебник для СПО

Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Гарнитура «Petersburg». Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 14,56.

**ООО «Издательство Юрайт»**  
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.  
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru