

Лекция 1. Химия атмосферы. Особенности структуры, состава, динамики и природных физико-химических процессов.

Весь обмен между отдельными резервуарами – оболочками планеты имеет циклический характер. Помимо абиогенных процессов (т.е. не обусловленных жизнедеятельностью организмов), таких как выветривание горных пород, седиментация, магматизм (большой геологический цикл), в функционировании циклов многих химических элементов активное участие принимает биота. Такие циклы называются биогеохимическими. Вовлеченный в биогеохимический цикл химический элемент представлен двумя большими «фондами»:

- **обменный фонд**, вещество которого совершает постоянную циркуляцию между живыми организмами и окружающей их средой;
- **резервный фонд**, вещество которого не участвует в данный момент в кругообороте, но которое может быть вовлечено. По месту сосредоточения большинства вещества резервного фонда все биогеохимические циклы разделяют на осадочные циклы (резервный фонд в земной коре) и циклы газообразных веществ (резервный фонд в атмосфере).

В связи с этим, далее в материалах лекций особенности круговорота отдельных химических элементов будут рассмотрены при описании тех географических оболочек, где сосредоточен их резервный фонд.

Атмосфера – это газовая оболочка планеты, вращающаяся вместе с нею. В соответствии с характером изменения температуры в атмосфере Земли выделяют зоны и паузы (узкие переходные граничные слои). Положение пауз строго не фиксируется и зависит главным образом от внешних факторов – солнечной активности и уровня поступающей солнечной радиации (см. табл. 1).

Таблица 1.

Основные зоны атмосферы Земли

Зона	Нижняя и верхняя границы, км над уровнем моря	Температурный градиент, К/км	Температура на границах, °С	
			нижней	верхней
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	- 90	1200

Таблица 2.

## Состав сухого воздуха на уровне моря

Газ	Объемный %	Газ	Объемный %	Газ	Объемный %	Газ	Объемный %
N <sub>2</sub>	78,084	He	$5,24 \cdot 10^{-4}$	O <sub>3</sub>	$< 2 \cdot 10^{-6}$ (зима)	CO	$(5-8) \cdot 10^{-6}$
O <sub>2</sub>	20,948	CH <sub>4</sub>	$1,72 \cdot 10^{-4}$			NH <sub>3</sub>	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Ar	0,934	Kr	$1,14 \cdot 10^{-4}$			NO	$< 1 \cdot 10^{-4}$
CO <sub>2</sub>	$3,65 \cdot 10^{-2}$	H <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-5}$				
Ne	$1,818 \cdot 10^{-3}$	SO <sub>2</sub>	$< 7 \cdot 10^{-6}$	NO <sub>2</sub>	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Xe	$8,7 \cdot 10^{-6}$

Тропосфера имеет наибольшую высоту на экваторе, наименьшую на полюсах, ее граница (тропопауза) неровная, с разрывами и складками; в ней сосредоточено 75% всего воздуха. В тропосфере развиваются процессы, определяющие погоду (атмосферные фронты, циклоны, антициклоны и др.), здесь формируются облака и сосредоточена большая часть водяного пара (его содержание в тропосфере варьирует от  $10^{-5}$  до 3 об%, среднее 0,2 об%). В тропосфере развита конвекция и турбулентное движение воздуха, время вертикального перемешивания в слое толщиной 11 км составляет около 2,5 месяцев.

По своему химическому составу атмосферный воздух представляет собой смесь газов. Различают постоянные (или главные), переменные и случайные составные части воздуха.

Соотношение главных газовых компонентов (азот, кислород, инертные газы, водород) довольно постоянно до высоты 100 км (см. табл. 2). К переменным составляющим относятся углекислый газ и водяной пар. Содержание случайных составных частей зависит от источника их выделения, количества выхода в атмосферу, метеорологических условий и от плотности рассматриваемых примесей. Случайными примесями к воздуху являются:

различные газы, которые могут образовываться в результате жизнедеятельности организмов, разложения органических веществ, пожаров, деятельности вулканов или иных выбросов природных (подземных) газов в атмосферу, а также в итоге промышленной деятельности человека;

пары или капельки жидкостей;

твердые составные примеси- пыль, дым и прочие, образующиеся при выветривании горных пород и почвы у поверхности земли, при пожарах и т.д.;

микроорганизмы и их споры, пыльца растений.

Аэрозольные частицы (если не причислять к ним облачные), например, частицы пыли и дымов, попадающие в атмосферу, имеют очень небольшую массу. Так, в сильно запыленном воздухе доля частиц не превышает  $10^{-6}$  массы воздуха, а для всей атмосферы она не превышает  $10^{-9}$ , то есть на 3...4 порядка меньше массовой доли водяного пара. Однако эти частицы играют важную роль в атмосфере. Они являются ядрами конденсации паров воды, и таким образом способствуют образованию облаков. При отсутствии ядер конденсации облака могли бы возникать в атмосфере только на больших высотах вследствие конденсации водяного пара на ионах. Также частицы являются естественными катализаторами некоторых реакций в атмосфере и конечными продуктами ряда процессов. Кроме того, с атмосферными аэрозолями тесно связаны явления атмосферного электричества, процессы переноса радиоактивных веществ и многие другие.

Состав частиц атмосферного аэрозоля определяется их происхождением (см. табл. 3) и процессами превращения в атмосфере в результате воздействия солнечной радиации, химических веществ воздуха и других факторов. В тропосфере на высоте до 3 км аэрозоли имеют следующее среднее содержание компонентов (в масс%): 50% – сульфаты (в основном  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), 35% – частицы почвенного происхождения (53%  $\text{SiO}_2$ , 17%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 23% прочих элементов), 15% – морская соль.

Таблица 3

Ориентировочная оценка поступления аэрозольных частиц из различных источников, Мт/год

Источник первичного аэрозоля	Поступление, Мт/год
поверхность океана	1500
поверхность суши	750
вулканические извержения	50
разрушение метеоритного материала	1
сжигание биомассы	140
антропогенные выбросы	340

Терригенный аэрозоль возникает при выветривании почвы и горных пород, при поднятии пыли и песка пустынь. В год пылевые бури могут поднимать в воздух миллионы тонн песка и переносить их на тысячи километров. Так, неоднократно наблюдалось выпадение песка пустыни Сахара в странах Западной и Центральной Европы и у берегов Южной Америки. Содержание атомов тяжелых металлов в терригенных аэрозолях значительно превышает их кларковое содержание в коре.

Кроме того, элементы неодинаково распределяются по фракциям разного размера. Несмотря на то что самые мелкие частицы составляют небольшую долю от общей массы аэрозолей, в них содержится 30...50% таких элементов как Cu, Cr, Sm, La, Se, As и более половины Cs, Mn, Zn, Hg, тогда как доля Fe и Al (типичных литофильных элементов, являющихся индикаторами терригенного аэрозоля), составляет всего 8%.

Благодаря жизнедеятельности растений также могут образовываться аэрозольные частицы. В их составе регистрируются высокомолекулярные органические вещества, которые образуются в результате фотохимических реакций с участием испарившихся компонентов воскового покрытия побегов растений. Интересно отметить, что в состав растительных аэрозолей могут входить и тяжелые металлы.

Вулканический аэрозоль по химическому составу близок к наиболее распространенным магматическим породам – базальтам, андезито-базальтам, андезитам. В составе пепла значительны примеси тяжелых металлов (в масс%): V до 0,4, Cu 0,14-0,21, Co 0,03-0,1 Ni 0,02-0,05 и др. Анализ образцов атмосферного вулканического аэрозоля, собираемого непосредственно во время извержения, говорит о весьма значительном (в десятки – тысячи раз) обогащении взвешенных частиц микроэлементами (Se, Sb, W, Hg, Zn, As и другими) в сравнении с основным извергнутом материалом. Масса частиц, выбрасываемых при единичном извержении умеренной интенсивности, достигает нескольких миллионов тонн. Верхний предел оценки эмиссии твердых аэрозолей вулканического происхождения составляет 120 Мт/год.

В стратосфере благодаря облучению кислорода ультрафиолетовым излучением Солнца происходит образование озона. Разрушение озона сопровождается выделением теплоты; это приводит к нагреванию стратосферы. Общее количество чистого озона при нормальном давлении (1 атм) образовало бы на поверхности Земли слой толщиной 2...4 мм, однако весь озон распределен в воздухе в концентрации  $2...8 \text{ млрд}^{-1}$  ( $2...8$  молекул озона на миллиард молекул воздуха) на высоте 15...60 км (максимум концентрации около 30 км). Часть стратосферного озона опускается в тропосферу, в которой, однако, существуют и собственные механизмы его образования.

В мезосфере происходит охлаждение воздуха (на высоте более 60 км). Считается, что в мезосфере начинают светиться и сгорают метеоры. Вблизи мезопаузы находится граница, отделяющая гомосферу – область атмосферы, где идет турбулентное перемешивание, выравнивающее концентрации веществ, от гетеросферы – области, где преобладает диффузия, изменяющая распределение молекул с высотой.

Со стратосферой и мезосферой связаны редкие атмосферные явления, которые иногда можно наблюдать после захода или перед восходом Солнца. Это тонкие облака из

кристаллов льда, находящиеся на большой высоте: перламутровые облака (стратосферные) и серебристые облака (мезосферные).

Где заканчивается атмосфера и начинается космос? При подъеме снижается объемная концентрация молекул воздуха и их давление. Длительное пребывание человека возможно на высоте до 2 км над уровнем моря, когда физиологические реакции организма еще способны компенсировать пониженное давление и недостаток кислорода. На высоте 3...4 км уже существенно ухудшается самочувствие и снижается работоспособность. При дальнейшем подъеме альпинистов требуется применение медикаментов и кислородных аппаратов. Мероприятия по акклиматизации (постепенный подъем, спуск на ночевку и др.) позволяют увеличить время пребывания альпиниста без кислородного баллона, но находиться без него на высоте 6...8 км в течение нескольких часов очень тяжело. Высота 7 км считается критическим порогом гипоксии (кислородной недостаточности).

В слое до 5,5 км над уровнем моря находится 50% массы атмосферы, в слое до 40 км – 99% массы. Для космонавтов принято отсчитывать космическое пространство от высоты 100 км над уровнем моря (линия Кармана), где атмосфера настолько разрежена, что управляемый аэродинамический полет самолета становится невозможным (скорость для создания подъемной силы становится равной первой космической скорости). Уровень 100 км также считается нижней границей существования радиационных поясов Земли, поскольку потери энергии частиц на ионизацию молекул воздуха столь велики, что не позволяют частице вернуться в магнитную ловушку.

Термосфера распространяется до высоты около 1000 км. В термосфере происходит ионизация молекул под действием солнечного ультрафиолетового и рентгеновского излучения, а также космических лучей, что сопровождается выделением тепла и приводит к разогреву атмосферы. Часть атмосферы, где наряду с молекулами газов присутствует плазма (в основном ионы атомов и молекул азота и кислорода, электроны) называют ионосферой. Она занимает область примерно от 50 до 1000 км. Концентрация заряженных частиц составляет  $10^2 \dots 10^6 \text{ см}^{-3}$  (она растет с увеличением высоты до 300 км, затем несколько снижается). В результате различий в скорости диффузии в верхней области термосферы увеличивается концентрация более легких ионов водорода, гелия. Выше начинается плазмосфера, образованная преимущественно протонами и электронами. Это внутренняя часть магнитосферы в пределах диполеподобного геомагнитного поля; она простирается до  $L \sim 3$ . Частицы плазмосферы (концентрация около  $10^4 \text{ см}^{-3}$ ) участвуют в суточном вращении Земли.

Выделяют также экзосферу – переходную зону между атмосферой и межпланетным пространством. Ее нижнюю границу исследователи располагают на

высоте 500...1000 км, верхнюю на 10...20 тыс.км. Экзосфера настолько разрежена, что для молекулы велика вероятность покинуть околоземное пространство без столкновения с другой молекулой. Скорость потерь атомов водорода из экзосферы Земли оценивается в 1000 г/сек. Наблюдаемая из космоса часть экзосферы (до 10 тыс. км), рассеивающая ультрафиолетовое излучение Солнца (на атомах водорода), называется короной Земли (геокороной).

Критически важная для биосферы стабильность газового состава атмосферы, определяющая в частности стабильность климатических условий, поддерживается непрерывно происходящими процессами биогеохимических круговоротов.

### Цикл азота

Глобальный цикл азота изучен только в общих чертах, и оценки потоков этого элемента между различными резервуарами отягощены большими неопределенностями. Так, приводимые разными исследователями значения, характеризующие потоки азота в системе атмосфера – почва, различаются в 5...10 раз.

В атмосфере содержится  $3,87 \cdot 10^6$  Гт N почти полностью в форме молекул  $N_2$ . В составе атмосферных микропримесей присутствуют  $N_2O$ ,  $NH_3$  и  $NH_4^+$ , NO и  $NO_2$ ,  $HNO_3$ .

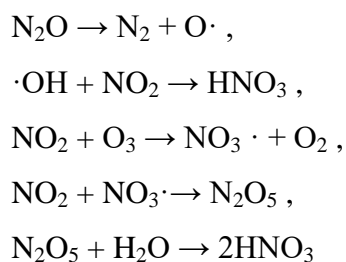
В земной коре содержится  $(0,7...1,5) \cdot 10^6$  Гт N (в осадочной части коры  $6 \cdot 10^5$  Гт N, в гранитном слое  $1,65 \cdot 10^5$  Гт N), в верхней мантии  $13 \cdot 10^6$  Гт N. Таким образом, главным источником азота для географической оболочки Земли является верхняя мантия, выделение азота из нее происходило и продолжает происходить в процессах вулканической деятельности.

В живом веществе суши (представленном преимущественно растительностью) содержится около 25 Гт N, в органическом веществе почвы более 100 Гт.

В гидросфере содержится  $2 \cdot 10^4$  Гт растворенного  $N_2$  (0,5 % от общего количества  $N_2$  в атмосфере), 700 Гт N в виде ионов, 300 Гт N в составе органического вещества морей и океанов («мертвой органики», дисперсного органического вещества), около 0,5 Гт N содержат живые организмы.

Азот является элементом, необходимым для жизни, он входит в состав молекул белков, нуклеиновых кислот и других биомолекул. Однако молекула атмосферного  $N_2$  химически инертна и усвоение из нее N невозможно для зеленых растений суши (основных продуцентов) без процессов фиксации азота – перевода его в биологически усвояемые ионные формы.

В атмосфере во время грозных электрических разрядов образуются оксиды азота  $N_2O$ , NO,  $NO_2$ . Впоследствии они взаимодействуют с водяными парами и другими компонентами атмосферы:



Так происходит абиотическая фиксация азота. Биологически усвояемые формы азота ( $\text{NO}_3^-$  и содержащийся в атмосфере  $\text{NH}_4^+$ ) выпадают на сушу с дождями и снегом в количестве около  $10 \cdot 10^6$  т N в год (3...30 кгN/га в год, что немаловажно для некоторых организмов, таких как лишайники на скалах, мхи верховых болот.

Однако гораздо большее количество азота – на суше ( $44 \dots 200$ )  $\cdot 10^6$  т N/год, в океане ( $1 \dots 120$ )  $\cdot 10^6$  т N/год – поступает из атмосферы в результате его фиксации микроорганизмами. Реакцию осуществляют почвенные бактерии родов *Azotobacter*, *Clostridium*, *Frankia* и других. Среди них встречаются свободноживущие и симбиотические формы. Хорошо известны бактерии рода *Rhizobium*, образующие клубеньки на корнях бобовых растений; благодаря этому около 95% фиксированного атмосферного азота (в форме иона аммония) переходит в цитоплазму растения-хозяина. Деревья и кустарники (облепиха, ольха, восковик) живут в симбиозе с азотфиксирующими грибами-актиномицетами. Свободноживущие азотфиксирующие микроорганизмы дают 5...15 кг N/га, симбиотические клубеньковые бактерии 70...300 кг N/га в год.

Фиксировать азот могут также сине-зеленые водоросли, что играет важную роль в обогащении азотом рисовых полей. Эти цианобактерии живут изолированно или в симбиозе с грибами (образуя лишайники) или с папоротниками.

В цитоплазме клетки ион  $\text{NH}_4^+$  реагирует с кетокислотами, образуя аминокислоты, используемые впоследствии для построения белков и других биомолекул (происходит ассимиляция аммония).

В процессе жизнедеятельности организма происходит постоянное образование и разрушение (деградация) азотсодержащих органических веществ. Продукты распада этих веществ различны у разных организмов – аммоний (рыбы), мочевины (млекопитающие, земноводные), мочевая кислота (насекомые, птицы). Однако наибольший вклад в возвращение минеральных компонентов азота в окружающую среду вносят микроорганизмы, разлагающие органические вещества.

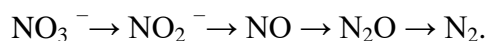
Аммонификация (гниение) происходит после гибели растений и животных в результате деятельности различных микроорганизмов. В результате азотсодержащие вещества (аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты, мочевины) подвергаются

микробиологическому разложению с выделением аммиака, сероводорода, углекислого газа и других продуктов (в том числе токсичных и дурно пахнущих). Аммиак поступает в атмосферу (откуда после вымывается дождями). В отличие от процессов микробиологического брожения, сопровождающихся закислением среды, процессы гниения происходят с подщелачиванием среды, так что в природе существует антагонизм между этими анаэробными процессами (развивается либо гнилостная, либо бродильная микрофлора).

Процесс микробной нитрификации быстро идет в почвах и водных экосистемах при доступе воздуха (оптимальный диапазон рН от 7 до 8). В результате из аммиака или ионов аммония образуются более доступные для всасывания растворимые соединения – нитриты и нитраты. Впоследствии в клетках растения или микроорганизма с затратами энергии нитраты восстанавливаются до нитритов, и затем нитриты – до иона аммония, который необходим для образования аминокислот (происходит ассимиляция нитрата).

В не возмущенной человеком биосфере азотфиксация и нитрификация в масштабах планеты почти полностью уравниваются противоположным процессом, называемым денитрификацией. Денитрификация – это образование молекулярного азота из органических соединений, нитратов и нитритов в почвах и водных экосистемах в аэробных и анаэробных условиях.

Денитрификация протекает в несколько стадий:



Денитрификация не всегда приводит к выделению молекул  $\text{N}_2$ . Она может также завершаться образованием оксидов азота.

Денитрификаторами являются аэробные бактерии и грибы, однако процесс осуществляется в анаэробных условиях, т.к. молекулярный кислород подавляет необходимые для процесса ферменты. Поэтому потери почвенного азота в виде газов, поступающих в атмосферу, возрастают при застойном переувлажнении почвы, когда происходит закупорка ее пор водой. По той же причине в нитратсодержащих сточных водах или на удобренных нитратами рисовых полях при отсутствии доступа кислорода может происходить накопление нитритов.

Существует обмен азотом между сушей и океаном. В составе растворимых солей с континентов в океан поступает  $30 \dots 60 \cdot 10^6$  т N/год. Органическое вещество суши также смывается в океан ( $700 \cdot 10^6$  т/год), в его составе поступает около  $7 \cdot 10^6$  т N/год. Это вещество входит в состав дисперсного органического вещества океана, которое содержит  $120 \cdot 10^6$  т N. Частицы органического вещества постепенно опускаются на дно и входят в осадки Мирового океана в количестве  $20 \cdot 10^6$  т/год. Однако основная масса азота



подвергается денитрификации и возвращается в круговорот, а в осадок входит небольшая часть N органического. Полагают, что его убыль компенсируется поступлением из вулканических газов  $(1...9) \cdot 10^6$  т N/год.

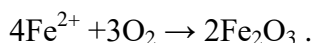
Денитрификации принадлежит решающая роль в сохранении жизни на суше – если бы эти процессы не происходили, атмосферный азот полностью превратился бы в нитраты, накапливавшиеся в океанской воде, так что организмы суши лишились бы источника азота.

### Цикл кислорода

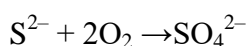
Элемент кислород содержится во всех геосферах Земли: в литосфере  $18500 \cdot 10^6$  Гт, в гидросфере  $1200 \cdot 10^6$  Гт, в атмосфере  $1,18 \cdot 10^6$  Гт, в живом веществе планеты около  $0,009 \cdot 10^6$  Гт.

Литосферный кислород находится только в составе сложных соединений, 95% которых приходится на силикаты, алюмосиликаты и карбонаты (например,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}[\text{AlO}_2(\text{SiO}_2)_3]$ ,  $\text{CaCO}_3$ ). Эти атомные группировки сохраняются преимущественно химически неизменными при выветривании горных пород и в этих формах переходят в океаны и в донные осадки.

Атмосферный  $\text{O}_2$  тоже участвует в геохимических процессах. Многие металлы при окислении их ионов переходят в нерастворимое состояние:



Напротив, окисление восстановленных форм ряда других элементов (например, сульфидной серы) приводит к образованию более растворимых и подвижных соединений:



Основную роль в биогеохимическом цикле кислорода играют процессы фотосинтеза зеленых растений и водорослей, дыхания растений и гетеротрофных организмов (микроорганизмов, грибов и животных). Потоки, связанные с образованием кислорода за счет фотолиза паров воды и оксидов азота, потреблением кислорода на атмосферную фиксацию азота и окисление вулканических газов не превышают  $0,1$  Гт $\text{O}_2$ /год и не оказывают заметного влияния на круговорот кислорода. Окисление восстановленных компонентов осуществляется в атмосфере в основном не молекулярным кислородом, а озоном и свободными радикалами

$\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  и другими.

Растения суши в процессе фотосинтеза ежегодно образуют  $336$  Гт  $\text{O}_2$ . Примерно половина этого количества расходуется на дыхание самих растений ( $168$  Гт  $\text{O}_2$ ). Органическое вещество, образовавшееся в результате фотосинтеза, составляет  $168$

кислородных эквивалентов (КЭ) – такое количество  $O_2$  требуется на его полное окисление. Это вещество входит в состав биомассы, детрита (остатков живых организмов) и органического вещества почвы.

Гетеротрофные организмы окисляют эти вещества, потребляя при этом 154 Гт  $O_2$ . Следует отметить, что вклад наземных животных в этот поток ничтожен. Наибольшее количество кислорода расходуется в процессах почвенного дыхания, причем животные (членистоногие, дождевые черви и т.д.) потребляют 3% кислорода, грибы 1/2...2/3, остальное количество приходится на долю микроорганизмов. Следует отметить, что к почвенному дыханию относится и корневое дыхание, которое необходимо при учете включать в дыхание растений.

Часть органических веществ окисляется при пожарах, что требует 11 Гт $O_2$ /год. В целом с учетом образования и потребления кислорода биота суши выделяет около 3 Гт $O_2$ /год.

Вклад человека в круговорот  $O_2$  в результате хозяйственной деятельности суммируется из сжигания ископаемого топлива и влияния на землепользование. На сжигание нефти, газа, угля затрачивается 20,8 Гт $O_2$ /год (по данным 1999 г.), причем распределение этого расхода по странам весьма неравномерно.

При сведении лесов, сельскохозяйственной обработке почвы, осушении болот и т.д. происходит окисление биомассы и органического вещества почвы (разложение растительных остатков, минерализация почвенного гумуса, пожары, палы на сельскохозяйственных землях). На это расходуется 4,5 Гт $O_2$ /год, учитываемые по статье расходов кислорода биотой суши.

Количество  $O_2$ , растворенного в мировом океане, оценивается в  $7,5 \cdot 10^{12}$  т (около 0,6% от содержания в атмосфере). Его концентрация в поверхностных водах составляет обычно 2...8 мг/л и зависит от скорости физических и химических процессов – газообмена между океаном и атмосферой, переноса кислорода водными массами, интенсивности процессов фотосинтеза и потребления кислорода.

Обмен кислородом между атмосферой и гидросферой основан на уменьшении его растворимости при повышении температуры воды. Холодные воды приполярных районов поглощают кислород, а теплые тропические воды отдают его в атмосферу. В такой обмен вовлечено около 4480 Гт  $O_2$ /год (по данным 1993 г), причем потоки растворения и выделения считались практически равными. Однако в связи с глобальным потеплением средняя температура океана повысилась, так что в 1990-2000 гг. запасы растворенного в морской воде кислорода уменьшались на 1 Гт/год.

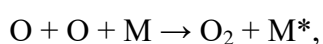
В поверхностных водах до глубин распространения дневного солнечного света (фотическая зона, в океане на глубине до 200м) фитопланктон осуществляет фотосинтез, при котором выделяется 288 Гт O<sub>2</sub>/год. Суммарное дыхание автотрофов (водорослей) и гетеротрофов (животных, микроорганизмов) фотической зоны приводит к поглощению 258 Гт O<sub>2</sub>. Часть органического вещества, образуемого в этой зоне, осаждается в глубинные воды (детритный дождь) и разлагается гетеротрофами. На их дыхание ежегодно расходуется 30 Гт кислорода, транспортирующегося из поверхностных слоев воды. Таким образом, годовые потоки кислорода в океане хорошо сбалансированы.

Таким образом, в атмосферу выделяется ежегодно 3 Гт O<sub>2</sub> от наземной биоты и 1 Гт O<sub>2</sub> из океана. Это компенсирует только 13% антропогенного потребления кислорода, связанного с сжиганием топлива. Таким образом, общий баланс кислорода – отрицательный, в отличие от ситуации, имевшей место миллионы лет назад, когда происходило формирование кислородной атмосферы и биосферы современного типа. В настоящее время идет снижение запасов атмосферного кислорода (на 14...20 Гт/год). Но в относительном выражении это снижение незначительно и составляет 0,0019% от его запаса в атмосфере.

Концентрация озона в стратосфере не превышает десяти ppm, причем наименьшие значения наблюдаются над экватором. Максимумы содержания озона наблюдаются на 65...75° с.ш. и 60...65° ю.ш., причем в Северном полушарии содержится больше стратосферного озона, чем в Южном. В вертикальном направлении наибольшие концентрации O<sub>3</sub> приходятся на высоту 15...40 км с максимумами на 24...27 км над экватором и на 13...15 км над полярными областями обоих полушарий.

Общее содержание озона в столбе атмосферного воздуха составляет от 200 до 600 единиц Добсона. Одна единица Добсона соответствует количеству чистого озона, занимающему слой в 10 мкм высотой при давлении 1 атм. и температуре 0 °С.

Цикл Чепмена (1930 г.) описывает пять реакций образования и распада стратосферного озона под действием УФ-излучения.



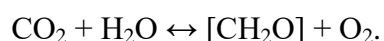
где  $h\nu$  – квант излучения, M – молекула O<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>, которая принимает на себя избыток колебательной энергии и переходит в возбужденное состояние M\*.

Взаимодействие излучения с  $O_2$  идет по всей атмосфере – в мезосфере, в стратосфере и верхней тропосфере. Скорость реакций образования  $O_3$  в цикле Чепмена слабо зависит от температуры, а скорость реакций разложения – довольно существенно.

### Цикл углерода

Углерод относится к числу элементов, поступающих в биосферу в результате дегазации мантии. В его цикле существенное значение имеют атмосферная и водная миграция. Потоки и резервуары цикла пересматриваются и уточняются, поэтому приводимые значения являются ориентировочными. В земной коре количество углерода оценивается в  $128 \cdot 10^{15}$  т. Средняя концентрация карбонатного углерода на порядок превышает концентрацию органического углерода; в осадочной толще (составляющей 1/10 от массы земной коры) сосредоточено 75% массы органического и неорганического углерода. Основная масса органического углерода ( $C_{орг}$ ) представлена рассеянным органическим веществом, а концентрированные скопления в виде залежей каменного угля, нефти и газа имеют подчиненное значение. В месторождениях нефти содержится  $0,2 \cdot 10^{12}$  т С, в месторождениях каменного угля –  $6 \cdot 10^{12}$  т С, что в сумме на три порядка меньше количества рассеянного органического вещества. Биота континентов содержит  $(560 \dots 830) \cdot 10^9$  т С, неживое органическое вещество –  $90 \cdot 10^9$  т С, гумус почв –  $(1600 \dots 2900) \cdot 10^9$  т С.

В атмосфере содержится  $750 \cdot 10^9$  т С преимущественно в виде углекислого газа. В гидросфере количество углерода оценивается в  $143 \ 40450 \cdot 10^9$  т. Пресные воды континентов содержат  $450 \cdot 10^9$  т С. Биота океанов содержит  $1,4 \cdot 10^9$  т С, органический углерод океанов –  $1000 \cdot 10^9$  т С, неорганический углерод океанов –  $39000 \cdot 10^9$  т С (из них  $34000 \cdot 10^9$  т С приходится на углерод в составе растворенного  $CO_2$ ). В океане углерод распределен неравномерно: в верхних слоях (до 100 м), где активно идет фотосинтез, фитопланктон активно захватывает растворенный  $CO_2$ , и его количество составляет  $580 \cdot 10^9$  т С; нижние слои воды содержат  $33 \ 420 \cdot 10^9$  т С. Глобальный цикл углерода можно разделить на два цикла низшего ранга. Первый цикл включает в себя потребление  $CO_2$  при фотосинтезе (прямая реакция) и выделение  $CO_2$  при деструкции органического вещества (обратная реакция):



Растения на суше связывают атмосферный  $CO_2$  и вовлекают его в состав  $C_{орг}$ ; первичная продукция составляет  $48 \cdot 10^{15}$  г  $C^{орг}$  в год. Морские организмы связывают  $51 \cdot 10^{15}$  г С в год (следует отметить, что скорость процесса в воде гораздо выше, поскольку биомасса наземных организмов составляет  $560 \cdot 10^{15}$  г С, а океанских  $1,8 \cdot 10^{15}$  г С).

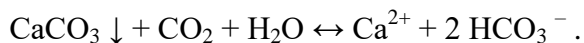
Часть органического углерода суши на начальных стадиях разложения поступает в океан с речным стоком. В результате окисления отмерших остатков организмов суши и моря высвобождается примерно такое же количество  $\text{CO}_2$ , какое было связано при фотосинтезе. Однако этот цикл замкнут не полностью. На суше и в океане происходит захоронение части  $\text{C}_{\text{орг}}$  (в составе почвенного гумуса, донных отложений) предположительно в количестве  $0,02 \cdot 10^9$  т С в год.

Интересно отметить, что причины замедления разложения  $\text{C}_{\text{орг}}$ , обеспечивающие выход его части из цикла, на суше и в воде различаются. На суше  $\text{C}_{\text{орг}}$  в форме гумуса (в почве) и керогена (в горных породах) не подвергается биохимическому разложению, поскольку эти вещества уже прошли многие стадии разложения микроорганизмами и в результате представляют собой труднорастворимые соединения. Океанский  $\text{C}_{\text{орг}}$  не разлагается по другой причине – он образован из легко биохимически окисляющихся соединений, но его концентрация невелика, так что микроорганизмам энергетически невыгодно ориентироваться на такой доступный, но небольшой источник углерода.

Второй цикл представляет собой газообмен между атмосферой и океаном. Растворение  $\text{CO}_2$  в воде приводит к образованию гидрокарбонат-ионов:



Кроме того,  $\text{CO}_2$  может входить в состав карбонатно-гидрокарбонатной буферной системы, образованной растворимыми гидрокарбонатами и нерастворимыми карбонатами:



На состояние равновесия этих реакций влияют парциальное давление  $\text{CO}_2$  в атмосфере и температура. Этот цикл также не полностью замкнут, поскольку часть карбонатов захоранивается в донных отложениях. В высоких широтах (то есть у полюсов)  $\text{CO}_2$  активно растворяется в холодной морской воде, и часть его вместе с массами холодной воды опускается на большие глубины. Подводные течения перемещают обогащенные  $\text{CO}_2$  воды к экватору. В низких широтах вода нагревается и отдает  $\text{CO}_2$  в атмосферу. В этот цикл вовлекается  $100$  Гт  $\text{CO}_2$  /год, что соответствует  $30$  Гт С /год. Поступление углерода на сушу с атмосферным переносом в составе аэрозолей существенного значения не имеет. Средняя концентрация  $\text{HCO}_3^-$  в атмосферных осадках над океаном составляет  $0,33$  мг/л. На сушу из океана в составе ионов  $\text{HCO}_3^-$  поступает ежегодно  $0,003$  Гт С. Благодаря частичной незамкнутости обоих циклов атмосферный углерод должен был исчерпаться за несколько тысячелетий. Запас  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  пополняется за счет вулканических газов и дегазации земной коры по глубинным разломам. Поступление из вулканов оценивается в  $0,13 \dots 0,18$  Гт С/г.