

# Химия окружающей среды

Возникновение жизни. Земля.  
Природные циклы.

# Возникновение жизни

Возникновение биосферы относится к самым ранним периодам развития планеты. Первые известные окаменелые остатки живых организмов (возраст – 3,55 млрд. лет), были обнаружены в Западной Австралии. Они чрезвычайно похожи по структуре на современных цианобактерий (иначе называемых сине-зелеными водорослями).

Геохимические данные свидетельствуют о том, что фотоавтотрофная жизнь (использующая процесс фотосинтеза) на планете существовала 4 млрд. лет тому назад. С биологической точки зрения ей должна была бы предшествовать жизнь гетеротрофная (использующая органические вещества).

# Теории биогенеза

Теории биогенеза – это теории, постулирующие самозарождение жизни в результате спонтанных химических реакций. Очевидно, что «сборка» организма должна пройти следующие стадии:

- эволюция малых молекул;
- образование из них полимеров;
- возникновение у них каталитических функций;
- самосборка молекул;
- возникновение мембран и создание доклеточной организации;
- возникновение механизма наследственности;
- образование клетки.

# Теории биогенеза

А. И. Опарин в 1924 г., а затем Дж. Холдейн в 1929 г. выдвинули гипотезы биогенеза – возможности самопроизвольного зарождения жизни на Земле, экспериментальной базой которых послужила возможность синтеза простейших органических соединений в условиях древней Земли, как мы их себе сейчас представляем.

Толчком к этому послужило открытие Миллером легкости образования аминокислот из 23 неорганических предшественников. Этот подход породил множество работ, доказывавших возможность синтеза достаточно сложных органических веществ в условиях древней Земли (см. работы Горовица (Horowitz, 1962), Понампернума (Ponnamperuma, 1968), Фокса (1975), очерк Н. Л. Добрецова (2005) и др.).

Вместе с тем, «данные космохимии метеоритов, астероидов и комет свидетельствуют, что образование органических соединений в Солнечной системе на ранних стадиях ее развития было типичным и массовым явлением» (Войткевич, 1988).

# Недостатки теории биогенеза

Осуществление каждого определенного этапа на пути к появлению клетки обладало определенной вероятностью:

- возникновение аминокислот в первичном океане под действием электрических разрядов вполне вероятно,
- образование из них пептидов – немного менее вероятно, но осуществимо;
- спонтанный синтез ферментов – явление с точки зрения теории вероятности и термодинамики – крайне маловероятное.

Зарождение жизни, в результате, доказывается лишь «простым фактом, что мы существуем и, стало быть, сами являемся косвенным аргументом в пользу биогенеза» (Лем, 2002).

«Сам факт того, что мы находимся здесь, обязательно означает, что жизнь действительно зародилась» (Крик, 2002)

# Недостатки теории биогенеза

«Должны оставаться без рассмотрения все вопросы о начале жизни на Земле... Эти вопросы вошли в науку извне, зародились вне ее – в религиозных или философских исканиях человечества... Все нам известные, точно установленные факты ни в чем не изменятся, если даже все эти проблемы получат отрицательное решение, т. е. если бы мы признали, что жизнь всегда была и не имела начала, что живое – живой организм – никогда и нигде не происходил из косной материи и что в истории Земли не было вообще геологических эпох, лишенных жизни» (Вернадский, 2004, с. 53).

# Критические уровни содержания кислорода

- До тех пор, пока кислород образовывался за счет фотодиссоциации молекул воды, его содержание в атмосфере не превышало 0,1%. В таких условиях не мог образовываться озоновый слой, и жизнь была возможна в водоемах на глубине 12 метров.
- По достижении уровня содержания кислорода 1 % от современного создавалась возможность поглощения ультрафиолета. Область жизни значительно расширилась, поскольку стало достаточно 30 см воды для задержания ультрафиолета. Это произошло 600 млн. лет назад.

# Критические уровни содержания кислорода

- Всего за 20 млн. лет возникло множество новых видов, ускорилось накопление кислорода в атмосфере. 400–420 млн. лет назад содержание кислорода достигло 10 % от современного. Озоновый экран стал настолько мощен, что жизнь смогла выйти на сушу. Это привело к новому взрыву эволюции.

# Эволюция биосферы

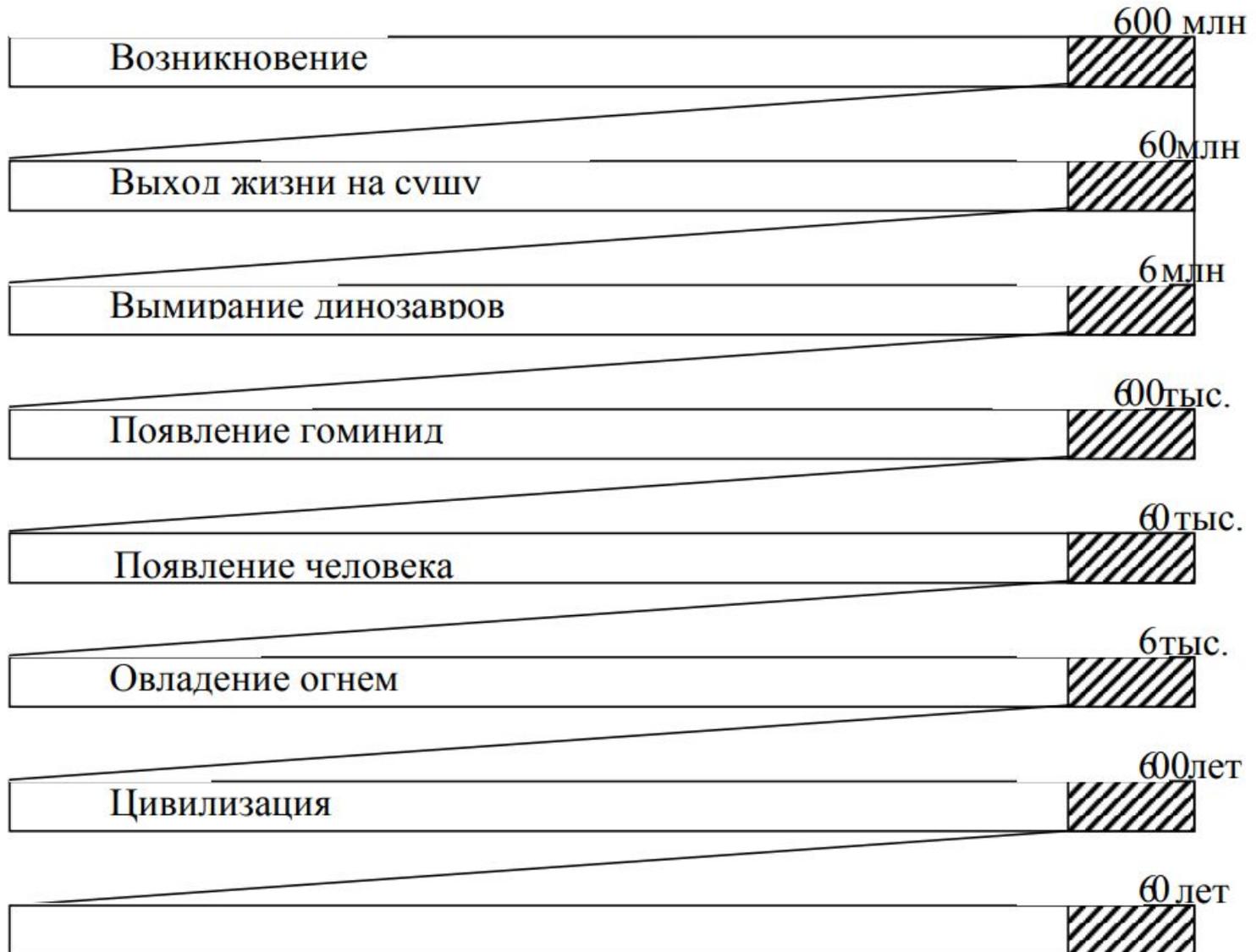
Уровни содержания кислорода в атмосфере, рассмотренные выше, используются как границы этапов развития биосферы Земли. С этой точки зрения биосфера прошла три этапа:

- Восстановительный, завершившийся появлением фотосинтеза
- Слабоокислительный этапу.
- Этап окислительной фотоавтотрофной биосферы.

# Эволюция биосферы

- 600 млн. лет назад жизнь овладела мелководьями и относительно быстро после этого вышла на сушу.
- 60 млн. лет назад, наступило царство млекопитающих и покрытосеменных растений, т.е., биосфера приобрела облик близкий современному.
- 6 млн. лет назад возникла группа приматов, являющихся предками современного человека, – гоминиды.
- 600 тыс. лет тому назад появился человек разумный.
- 60 тыс. лет назад предки человека овладели огнем и, таким образом, резко выделились из природы.
- 6 тыс. лет тому назад возникла современная цивилизация,
- 600 лет назад были созданы новые методы промышленного производства.
- Глобальных масштабов антропогенное воздействие на окружающую среду достигло к середине XX века.

# Эволюция биосферы



# Земля

Земля имеет массу  $6 \cdot 10^{21}$  тонн и состоит из 88 различных химических элементов.

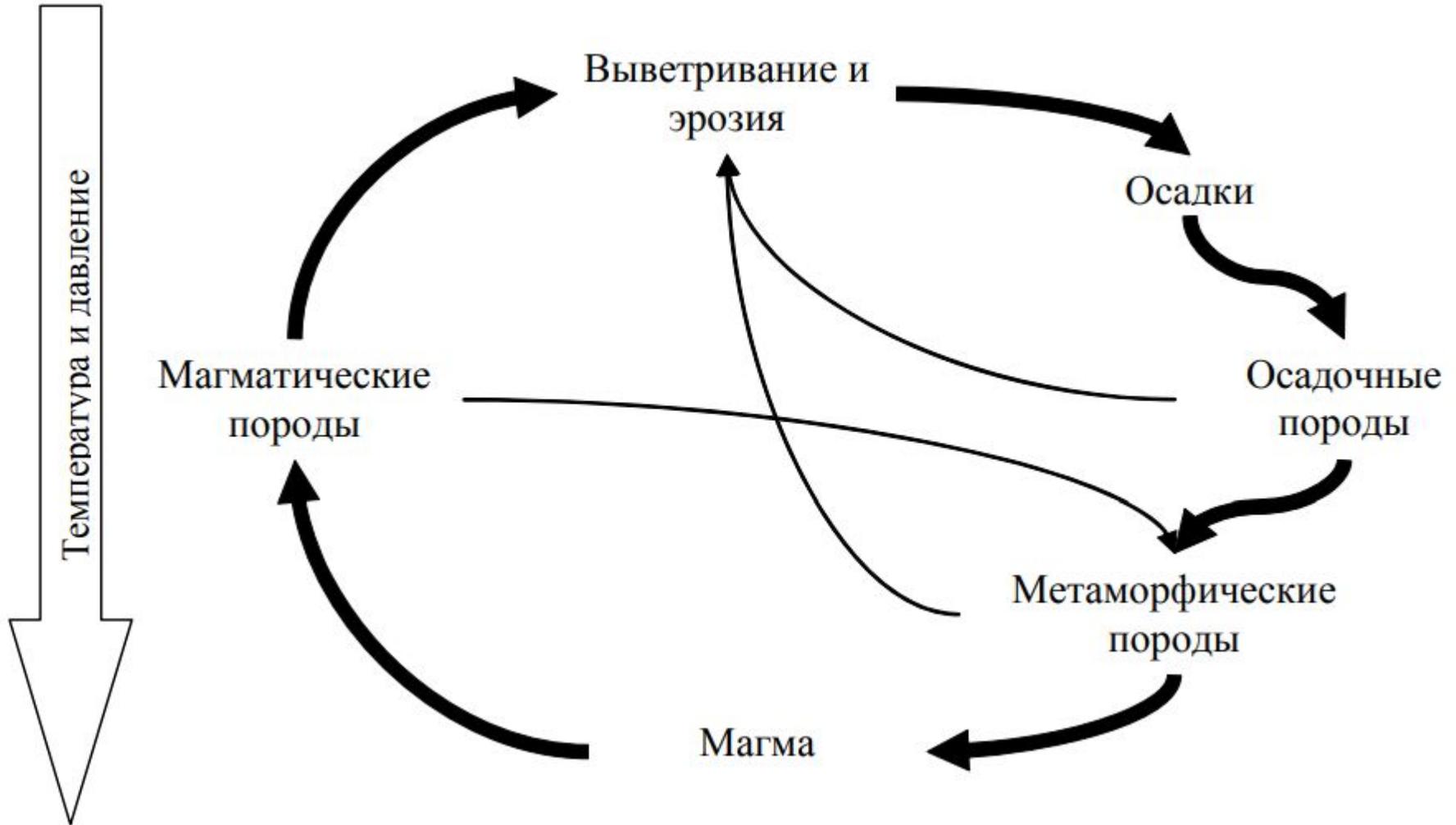
Несмотря на все изменения, наблюдаемые в самых разных масштабах времени и пространства, Земля в целом остается постоянной. Крупные составные части земного шара, такие, как ядро, мантия, кора, океаны, атмосфера и биосфера могут рассматриваться как сложная, взаимодействующая система. В ней циклично происходит передача вещества от одного резервуара к другому.

---

Мантия	$4 \cdot 10^{21}$ т
Ядро	$1,9 \cdot 10^{21}$ т
Кора	$24 \cdot 10^{18}$ т
Гидросфера	$2,4 \cdot 10^{18}$ т
Атмосфера	$5 \cdot 10^{15}$ т

---

# Геологический цикл



# Геологический цикл

- Горные породы выветриваются с образованием осадка, который потом заборанивается.
- При погружении на глубину породы испытывают метаморфизм и/или плавление.
- Позже они деформируются и перемещаются в горных цепях вверх, чтобы снова подвергнуться выветриванию и совершить новый цикл.

# Ядро и мантия

- Земля резко разделяется на две части – богатую железом (ядро) и силикатную (мантия и кора). Вместе они составляют более 99,6 % общей массы Земли.
- Температура ядра оценивается в 4–5 тыс. °С, давление – на этих глубинах 1,5–3,5 млн. атм. Ядро Земли состоит из сплавов железа, находящихся в твердом состоянии в центральной и в жидком состоянии в остальной части ядра. Турбулентные течения жидкости и генерируют магнитное поле Земли.

# Конвекция

Огромная силикатная оболочка разогревается за счет распада радиоактивных изотопов. Подвод тепла возбуждает мощные конвективные течения в верхних слоях оболочки, сложенных пластичными породами.

Крупномасштабные движения в мантии принимают вид течений плотного, твердого и пластичного вещества. Считается, что глубина конвектирующего слоя Земли составляет примерно 700 км.

Кора (и океаническая, и континентальная) лежит на плитах толщиной примерно 100 км.

# Земная кора

- Составляет 0,375 % земной массы. Она построена в основном из минералов, образующих горные породы. Химические элементы распределены в земной коре неравномерно, иногда скапливаясь в рудные месторождения. Земная кора с верхней частью мантии называется литосферой, лежащей на астеносфере.

# Океаническая кора

- Океаническая кора состоит из минералов, богатых Ca, Mg, Fe, Al и Si, составляющих базальты. Океаническая кора в среднем имеет толщину около 6 км (от 5 до 8 км) и она на порядок моложе континентальной. Кора этого типа создается и вновь уничтожается на пути от срединно-океанических хребтов к зонам субдукции, где она погружается обратно в мантию.
- На гребнях срединно-океанических хребтов (общая протяженность 59 000 км) ежегодно образуется несколько квадратных километров новой океанической коры.

# Континентальная кора

- Континентальная кора составляет более половины массы коры в целом или 0,29 % массы всей Земли. Толщина континентальной коры находится в интервале от 10 до 70 км. Она содержит меньше Fe, Ca и Mg, нежели океаническая кора, но сравнительно больше Si, Al, Na и K, т. е. более легких элементов.
- Континенты плавают в астеносфере. Континентальная кора покрывает около 45 % поверхности Земли. В гидросфере больше воды, чем могут вместить углубления, образованные плотной океанической корой, поэтому края континентов погружены в воду (континентальный шельф и континентальный склон).
- Континентальная кора древнее океанической. Она подвержена постоянным тектоническим движениям, эрозии, вулканизму, осадконакоплению проходя собственный цикл развития, сопровождающийся ее разрушением и новым созданием.

# Геологический цикл

Ежегодно около  $10^{10}$  тонн твердого и растворенного вещества, образовавшегося при эрозии земной поверхности, удаляется реками, ветром и ледниками.

Выделяют два основных типа пород:

- изверженные или вулканические горные породы, образованные магмой, формирующейся в глубоких частях земной коры или в верхней мантии;
- осадочные горные породы, образующиеся при уплотнении материала, получающегося при эрозии континентальных пород и отлагающегося в депрессиях на континентах или на шельфе.

Со временем слои этих отложений погружаются на все большую глубину, подвергаясь действию высоких давлений и температур. Образуются метаморфические горные породы. Расплавляясь, они формируют магму вновь.

# Гидросфера

Водная оболочка составляет 0,025% ( $0,25 \cdot 10^{-3}$ ) массы Земли. Объем гидросферы  $1375 \cdot 10^6$  км<sup>3</sup>. В каждом кубическом километре морской воды растворено 36 миллионов тонн твердых веществ. Средний химический состав растворенных в морской воде веществ

Массовая доля растворенных элементов	
Cl – 55,07 %	K – 1,10 %
Na – 30,62 %	Br – 0,19 %
Mg – 3,68 %	C – 0,08 %
S – 2,73 %	Sr – 0,02 %
Ca – 1,18 %	B – 0,01 %

# Доля вод в гидросфере

Подавляющая часть воды на Земле сосредоточена в Мировом Океане.

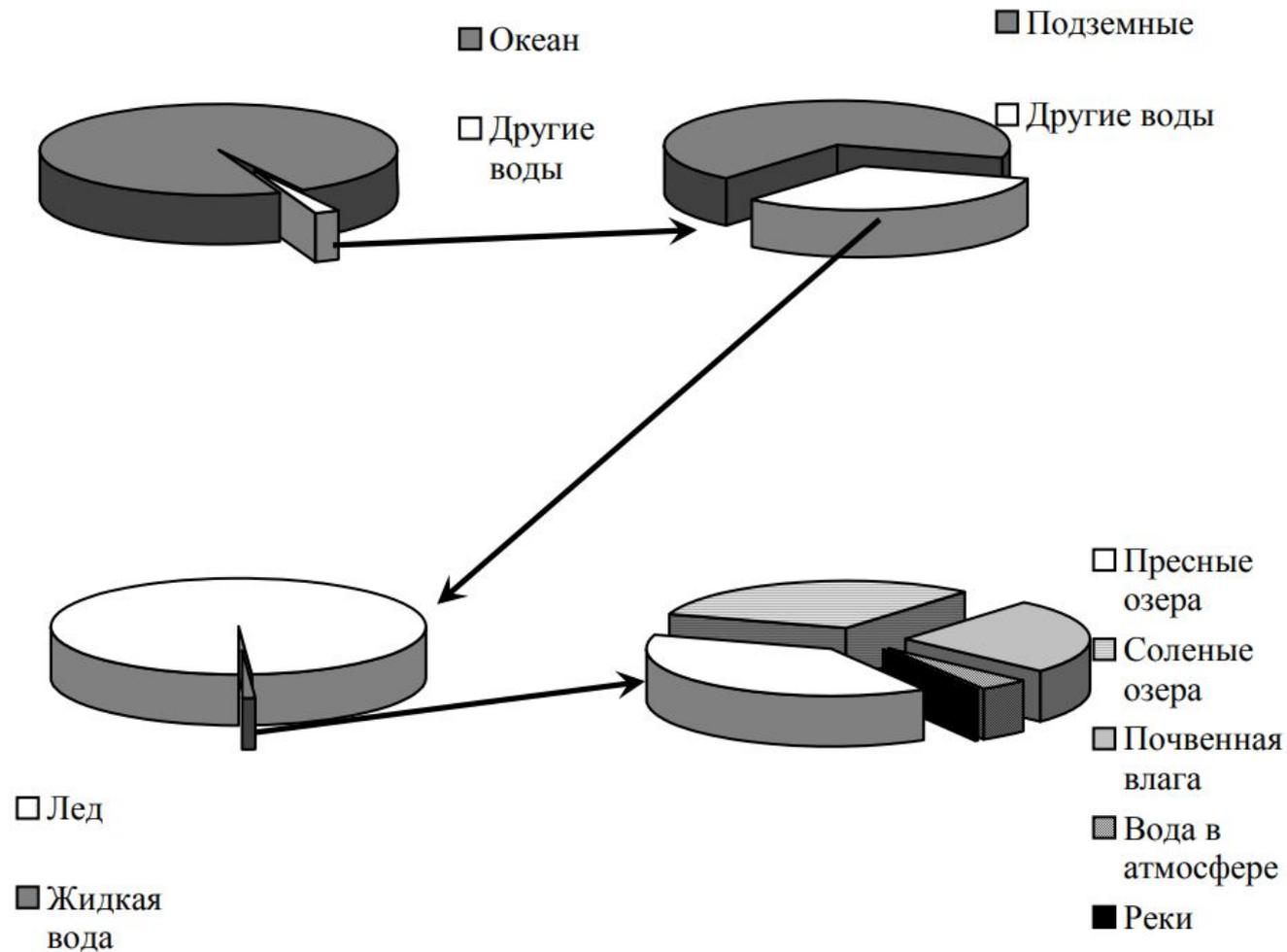
Если гипотетически распределить всю воду планеты на поверхности шара с площадью равной земной, то мы получим слой воды мощностью 2,6 км.

Толина слоя пресной воды при этом составила бы 50 м.

Из них 49,5 м – вода, сосредоточенная в полярных льдах и ледниках

Только 0,5 м – вода, находящаяся в озерах и водохранилищах, т.е., доступная для использования человечеством.

# Доля вод в гидросфере



# Атмосфера

Воздушная оболочка составляет 0,0001 % ( $10^{-6}$ ) массы Земли, сильно перемешана, состоит из азота, кислорода и аргона на 99,9 %. За счет динамической активности земной атмосферы перераспределяется получаемая Землей солнечная энергия. Атмосфера Земли – это рабочее тело «тепловой машины» планеты.

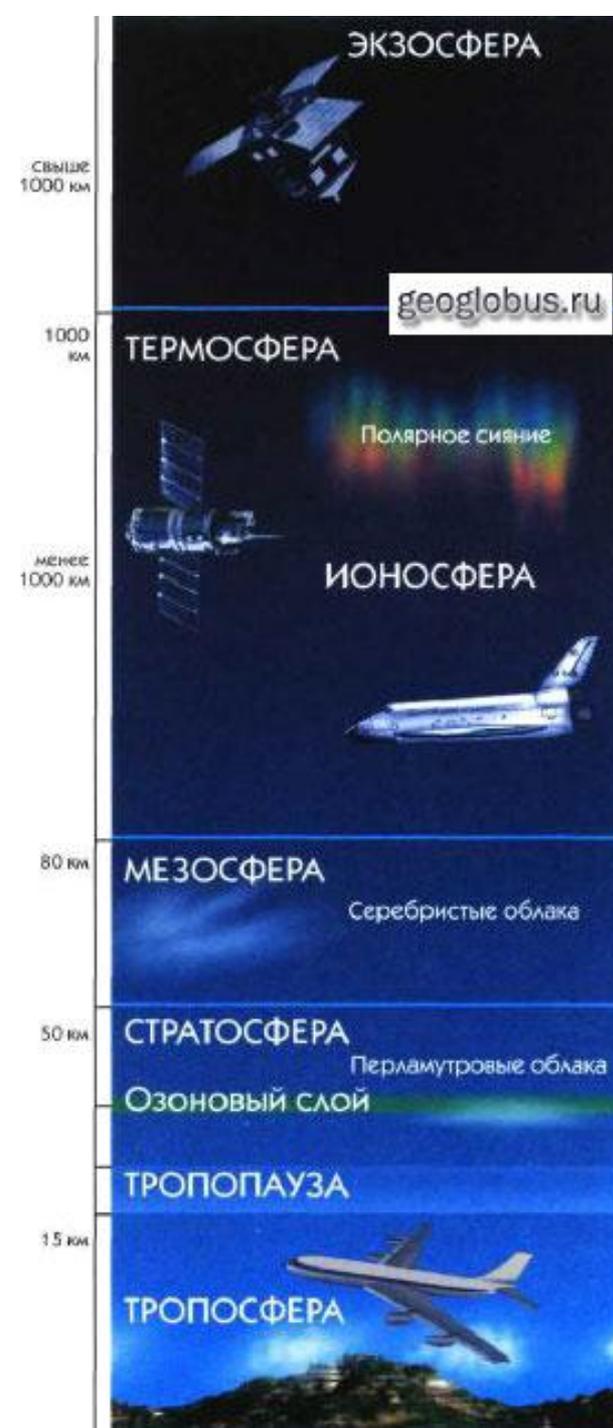
Азот практически не участвует в геохимических процессах и поэтому накапливается в атмосфере, как и аргон.

Кислород циркулирует в ионосфере, океане, биосфере и осадочных породах. Количество его в атмосфере определяется скоростью химических реакций и фотосинтеза, которые связывают свободный кислород атмосферы с восстановленным углеродом и частично депонируют его в осадочных породах.

По количеству молекул в атмосфере 79 %  $N_2$ , 20 %  $O_2$ , 1 % Ar.

# Строение атмосферы

- Над ней находится экзосфера, простирающаяся до 10 000 км.
- Следующие за стратопазой 800–1300 км занимает **ионосфера** (0,9 % массы атмосферы).
- Выше тропопаузы расположены 40 км **стратосферы**, на которую приходится примерно 19 % массы атмосферы.
- Затем на высоте от 20 до 40 км лежит **тонкий озоновый слой**.
- Нижняя часть атмосферы – **тропосфера** мощностью 12–15 км, составляющая 80 % массы атмосферы.



# Биосфера

- Живая оболочка составляет  $3 \cdot 10^{-9}$  массы Земли. Биохимические процессы, происходящие в биосфере, влияют и подвергаются влиянию со стороны гидросферы, атмосферы и наружных слоев земной коры.
- Приблизительно  $1/3$  химических элементов Земли вовлечена в круговороты с участием биосферы.
- Благодаря биологическим процессам в земной коре образовались массивные скопления Si, Fe, Mn, S и C.
- «Все минералы верхних частей земной коры – свободные алюмокремниевые кислоты (глины), карбонаты (известняки и доломиты), гидраты окиси железа и алюминия (бурые железняки и доломиты) и многие сотни других – непрерывно создаются в ней только под влиянием жизни» (Вернадский, 2004).

# Роль биосферы

Несмотря на ничтожную, по сравнению с другими геосферами массу, биосфера – наиболее могущественная по своей трансформирующей силе оболочка Земли.

- **Кислород атмосферы – продукт фотосинтеза зеленых растений.**
- **Наличие биосферы в миллионы раз ускоряет геохимические циклы.**

Геосферы	Масса, Тг	Разнообразие состава	Время оборота состава, лет
Литосфера	$2,5 \cdot 10^6$	1,85	$5 \cdot 10^7$
Гидросфера	$1,4 \cdot 10^6$	0,12	$2 \cdot 10^4$
Атмосфера	$5,2 \cdot 10^3$	0,38	$3 \cdot 10^4$
Биота биосферы	2,1	4,50	10

# Роль микроорганизмов

Главными элементами функционирования биосферы являются микроскопические одноклеточные организмы, в первую очередь – прокариоты:

Экосистемы	Биомасса (сухого вещества)	
	Гт	%
	Континенты	
Растения	2 125	99,53
Животные	3	0,14
	Океан	
Растения	3	0,14
Животные	4	0,19
Всего	2 135	100,00

Биомасса микроорганизмов океана составляет около трети всей биомассы биоты планеты, биомасса бактерий суши сравнима с биомассой растений. Таким образом, биомасса прокариот составляет от 50 до 90% всего живого вещества биосферы.

# Роль микроорганизмов

Существует мнение, что биосфера всегда состояла, главным образом, из бактерий, тогда как остальные организмы – не более, чем добавление к бактериям.

Бактериальные сообщества, в отличие от сообществ эукариотов, могут обеспечивать работу автономных, т.е., замкнутых полностью по всем элементам биогеохимических циклов.

Человечество оказалось способно влиять на планету за последние 60 лет. Микроорганизмы влияли на планету 4 000 000 000 лет.

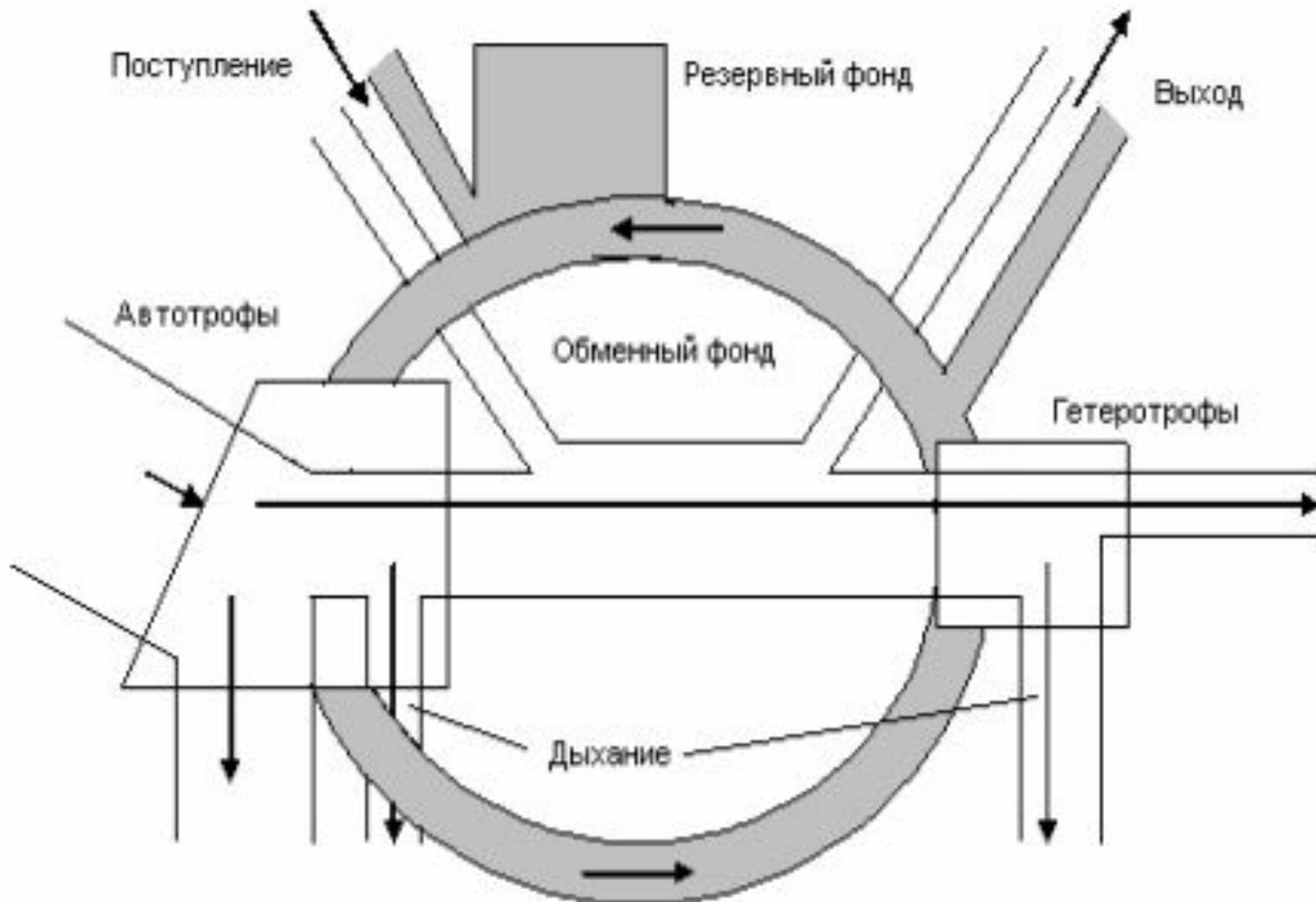
# Природные циклы

Весь взаимообмен между отдельными резервуарами – оболочками планеты имеет циклический характер. Более подробное рассмотрение геологического цикла позволяет выделить в нем два цикла, называемые в англоязычных источниках **экзогенный** и **эндогенный**.

Циклы, в функционировании которых участвует биота, называются **биогеохимическими**.



# Биогеохимический цикл



# Биогеохимический цикл

- Вещество извлекается из других геосфер автотрофами (первая стрелка).
- Часть вещества выводится автотрофами вместе с процессами дыхания и выделения (стрелки вниз).
- Автотрофы создают либо сами являются источником органики для гетеротрофов (стрелка слева направо и нижняя часть круговорота).
- Гетеротрофы аналогично участвуют в процессах дыхания и выделения, которые выводят вещество из биоты в другие геосферы (стрелки вниз и направо).
- При этом часть вещества и энергии теряются (стрелка «выход»)

# Биогеохимический цикл

- Тела гетеротрофов после смерти становятся источником веществ для автотрофов (верхняя часть круговорота).

Вещество, которое постоянно циркулирует между геосферами и биотой составляет т.н. «**обменный фонд**» (цикл в диаграмме).

Вещество, которое в данный момент не вовлечено в цикл, но может быть в него вовлечено составляет «**резервный фонд**» (верхняя часть диаграммы).

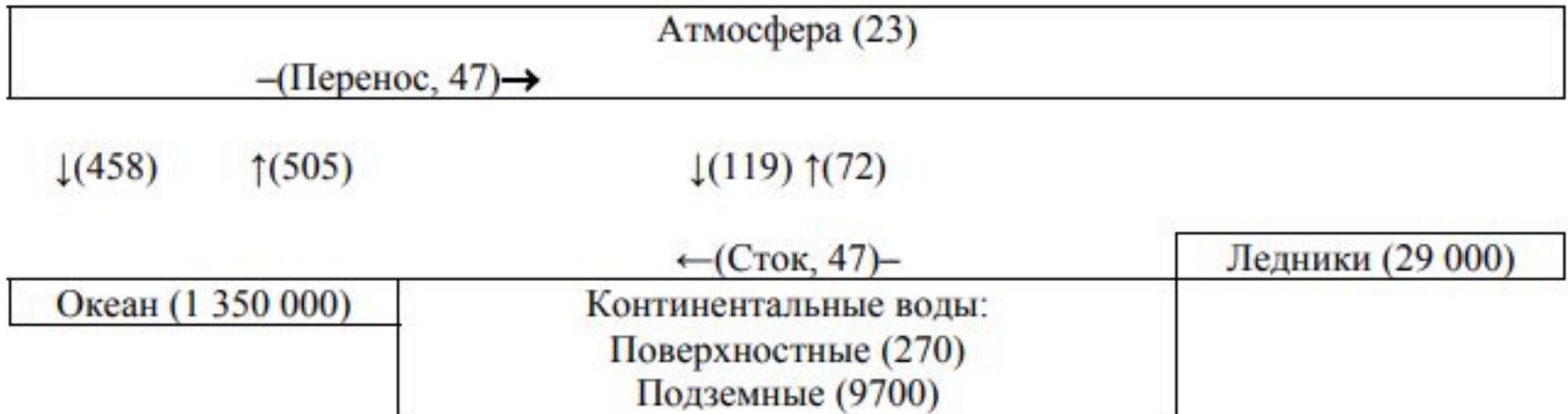
Данный упрощенный цикл отражает миграцию энергии, но так как и вещество и энергия являются формой материи, то этот цикл аналогичен и для вещества.

# Гидрологический цикл

Наиболее известен гидрологический цикл под названием «кругооборот воды в природе».

- Вода под действием энергии солнца постоянно испаряется, конденсируется в атмосфере и в виде осадков возвращается на поверхность океана и континентов.
- Вертикальные потоки испарения и осадков хорошо сбалансированы между собой, как и потоки горизонтального транспорта в атмосфере (с поверхности океана на сушу) и поверхностного стока (с суши в океан).

# Гидрологический цикл



Числа на диаграмме указывают объем соответствующего резервуара (в тысячах кубических километров – 1000 км<sup>3</sup>) и объем потоков в год (в тысячах кубических километров в год – 1000 км<sup>3</sup>/год)

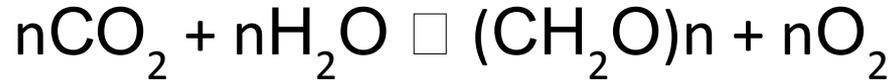
# Циклы биогенных элементов

Под биогенными элементами понимаются элементы, которые постоянно входят в состав организмов и выполняют определенные функции.

- Важнейшие биогенные элементы – О (70% массы организмов), С (18%), Н (10%), N, В, S, Са, Р, К, Na, Cl. Это т.н. **макроэлементы**.
- Биогенные элементы, необходимые организмам в ничтожных количествах, называются **микроэлементами**.

# Углеродный цикл

Главный резервный фонд составляет углерод, растворенный в Мировом океане (в виде  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$ ), оперативно доставляемый атмосферой в регионы, где происходит наиболее интенсивное связывание углекислоты в процессе фотосинтеза (прямая реакция):



Тесно связан с углеродным циклом цикл кислорода, резервный фонд которого в атмосфере, создан исключительно благодаря деятельности биоты.

Биотой – же осуществляется и разрушение органического вещества в процессах брожения и дыхания с высвобождением углекислого газа в резервный фонд (обратная реакция).



# АЗОТНЫЙ ЦИКЛ

Резервным фондом для азота является атмосфера.

Азотный цикл гораздо сложнее из-за особенностей химии азота. В отличие от других элементов азот может находиться в большем количестве неорганических форм ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_2$ ), причем, для его извлечения из резервного фонда нужно разрушить крайне прочную молекулу с тройной связью –  $\text{N}\equiv\text{N}$

20% вовлекаемого в цикл азота переводится в оксиды под воздействием электрических разрядов. Оксиды реагируют с водой и превращаются в нитриты и нитраты, становясь доступными для растений.

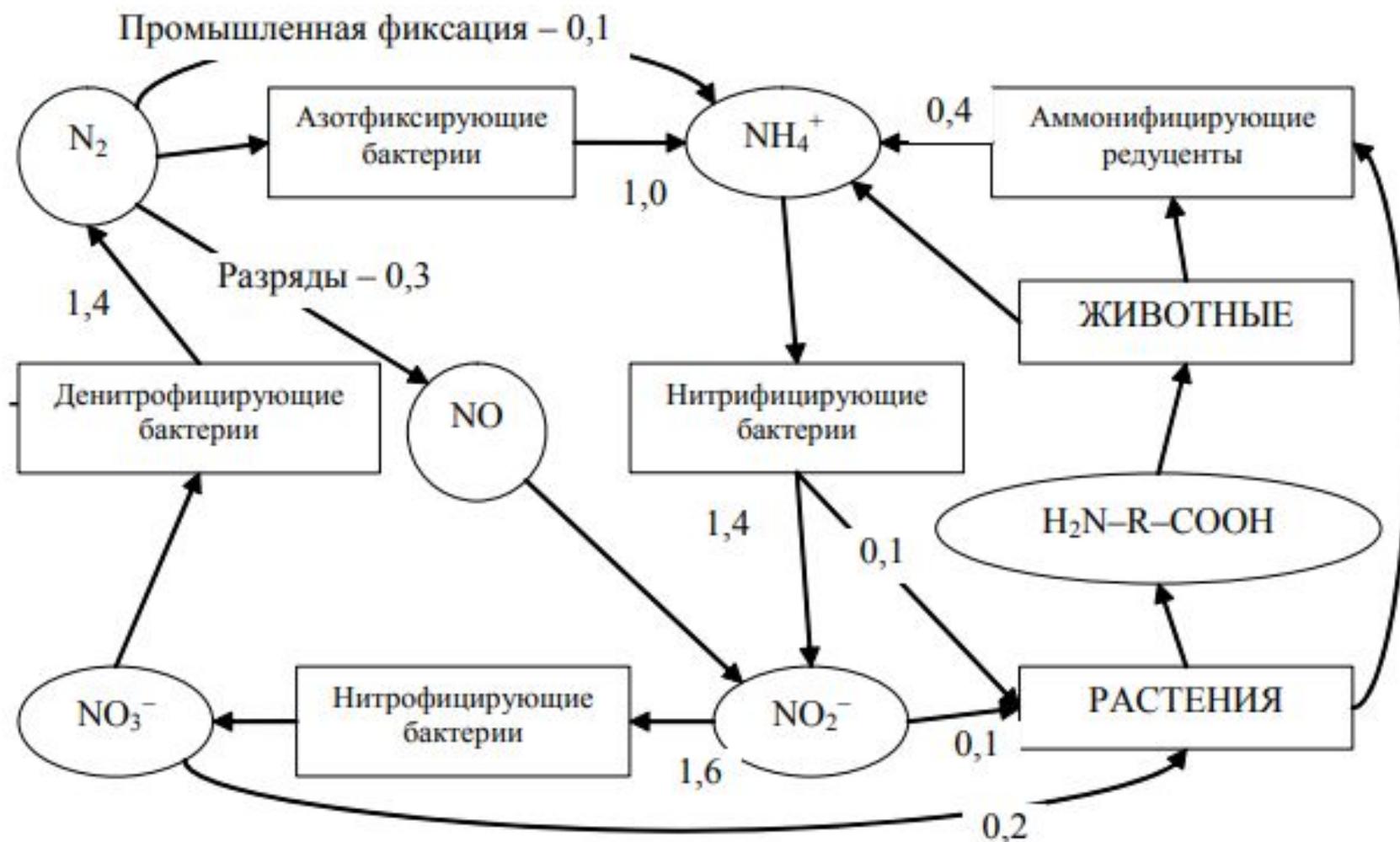
Оставшиеся 80% азота переводятся в аммоний только благодаря деятельности прокариотических микроорганизмов – бактерий, способных усваивать молекулярный азот, превращая его в ионы аммония:



# АЗОТНЫЙ ЦИКЛ

Образование из ионов аммония нитрит- и нитрат-анионов может происходить уже самопроизвольно в присутствии кислорода. Дальнейшее образование из неорганических веществ (аммония, нитритов, нитратов) аминокислот и нуклеотидов, белков и нуклеиновых кислот возможно только в результате биохимических реакций, осуществляющихся растениями. Организмы биоты, использовав азот, возвращают его в атмосферу.

# Азотный цикл (гигатонны/год)



# Фосфорный цикл

Резервом фосфора являются фосфатные минералы, и так как эта форма одна, то цикл фосфора намного проще азотного.

- В результате эрозии фосфаты вымываются из осадочных и вулканических пород;
- В растворенной форме усваиваются растениями, включаясь в состав живого вещества.
- В организмах фосфор используется для построения нуклеиновых кислот и АТФ;
- По использованию, фосфор выводится из биоты вновь в форме фосфатов и захоранивается в донных осадках.

# Фосфорный цикл

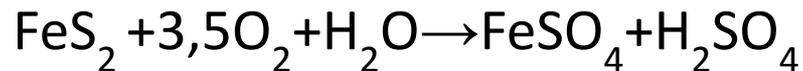


# Серный цикл

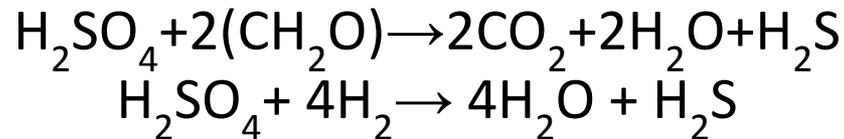
Еще одним важным элементом является сера. Как и в случае с фосфором её резервным фондом являются осадочные породы (сульфиды).

Серный цикл довольно прост и примечателен тем, что в нем ведущую роль играют микроорганизмы.

В результате выветривания сера вовлекается в кругооборот из своего осадочного резервного фонда:

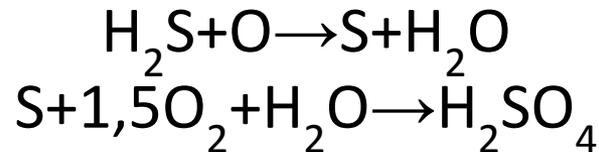


Сульфатредуцирующие бактерии, использующие серу в качестве окислителя для извлечения необходимой им энергии из органических веществ, образуют сероводород в отсутствие кислорода:



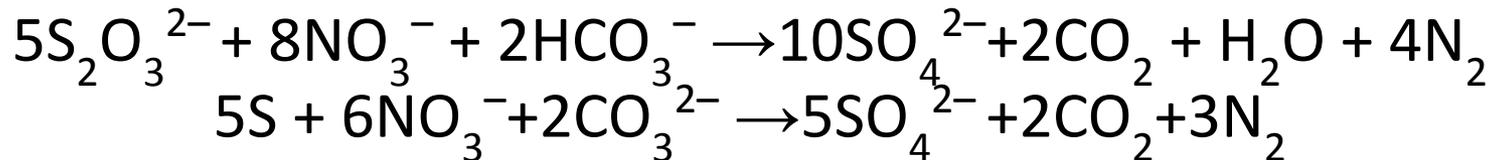
# Серный цикл

В присутствии кислорода целый ряд серных бактерий окисляет сероводород до серы и серной кислоты:

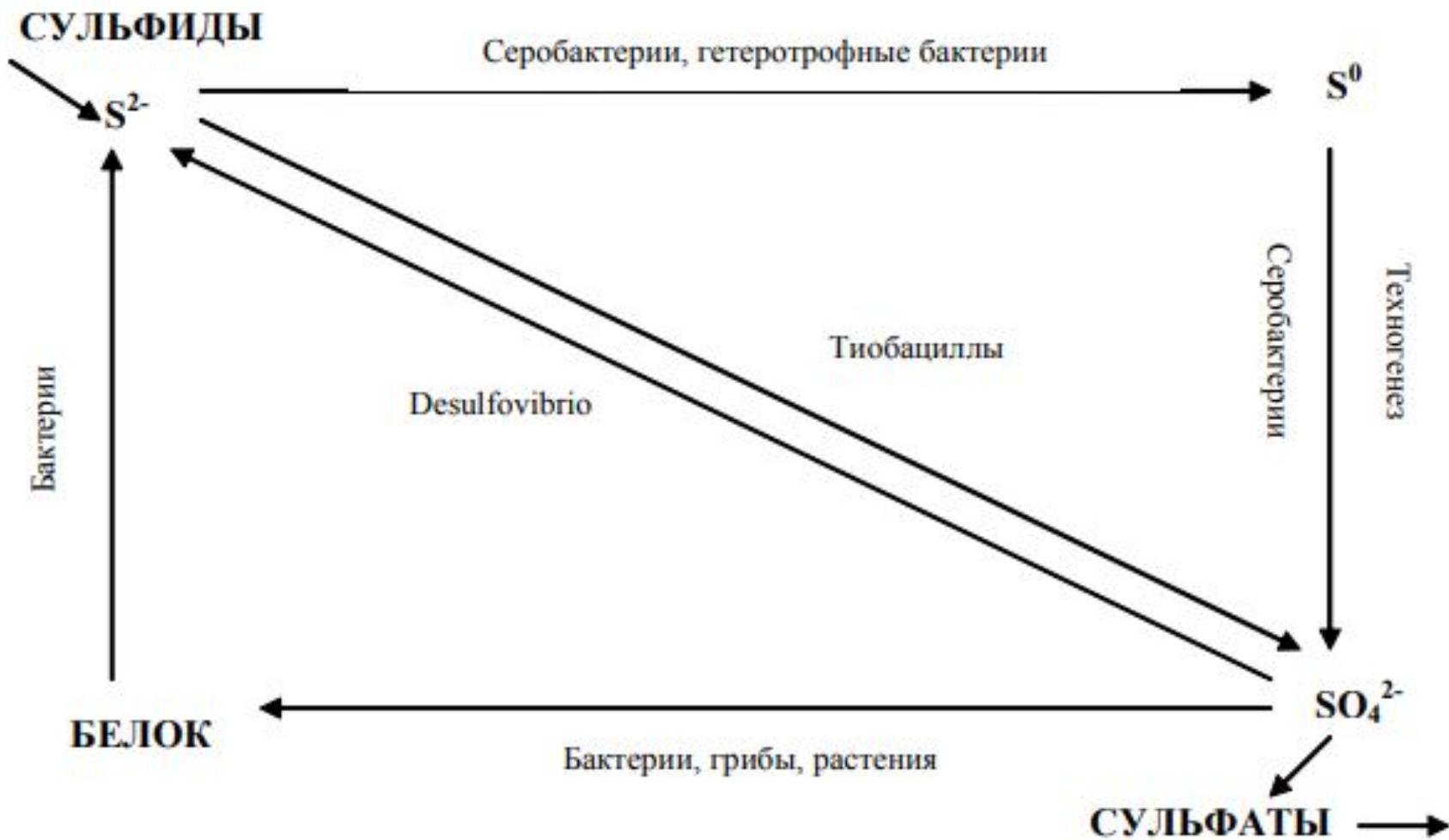


Главным образом, благодаря этим и подобным им бактериям и сформировались современные запасы самородной серы.

В отсутствие кислорода бактерия *Thiobacillus denitrificans* окисляет серу и сульфиты до сульфатов, используя нитраты. Это связь циклов азота и серы:

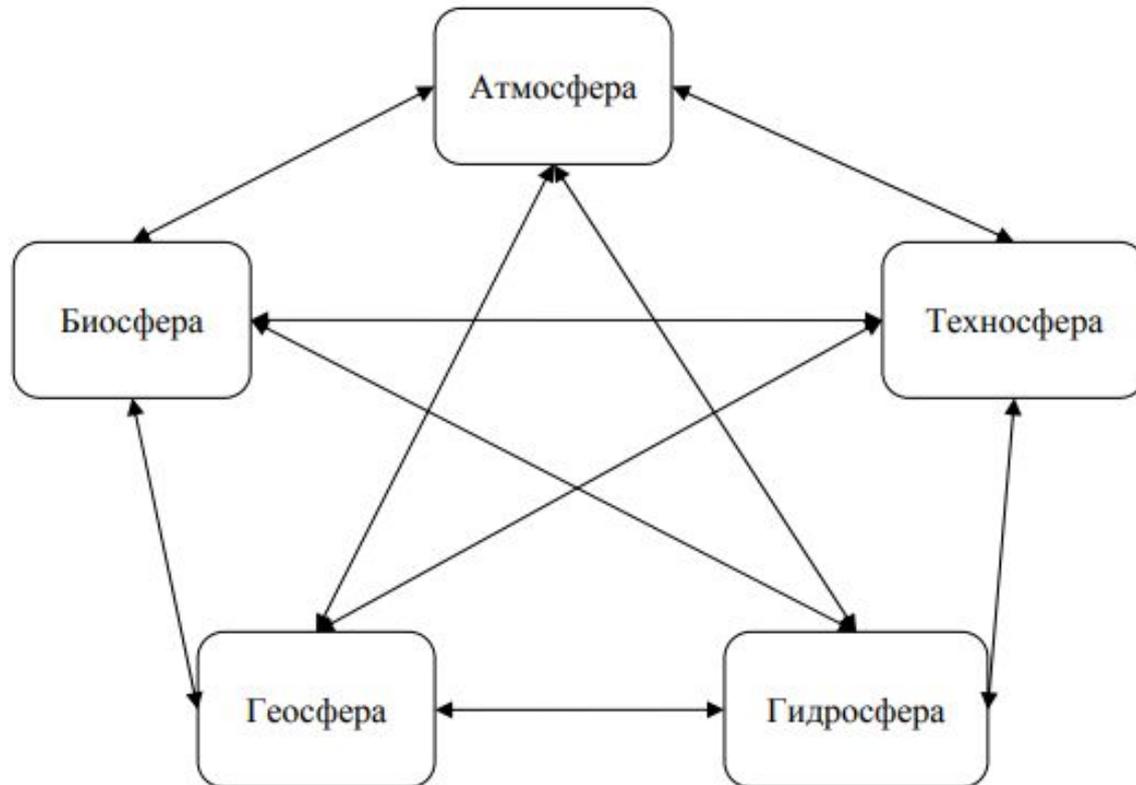


# Серный цикл



# Универсальная схема циркуляции

Транспорт любых веществ между оболочками Земли можно достаточно наглядно описать с помощью предложенной С. Манахэном универсальной схемы:



# Биогеохимический цикл углерода в сопряжении с другими циклами

Резервуары углерода (в гигатоннах), и потоки углерода (в гигатоннах/год), сопряженные с циклами других элементов.

