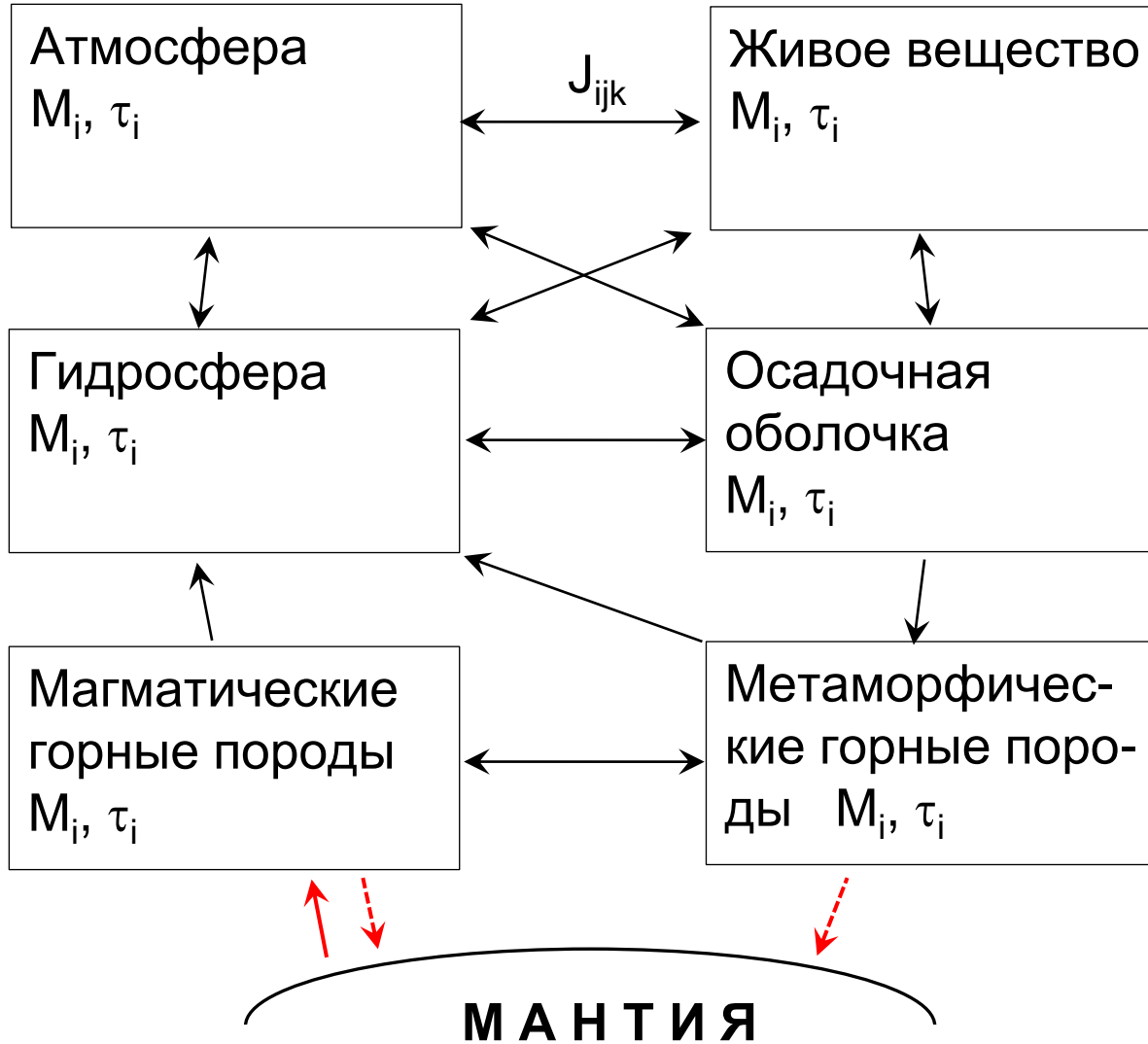


Тема 13. Геохимия атмосферы

Геохимические циклы



Круговорот химических элементов в природе – геохимический цикл в современной геохимии генерализуется в виде «боксовой модели» – совокупности резервуаров, представляющих в модели оболочки Земли.

Каждый такой резервуар (j) характеризуется общей массой (M_j), средним химическим составом (M_{ij}) и временами пребывания химических элементов в резервуаре (τ_{ij}), а обмен веществом между резервуарами – потоками элементов из данного резервуара в остальные (J_{ijk}).

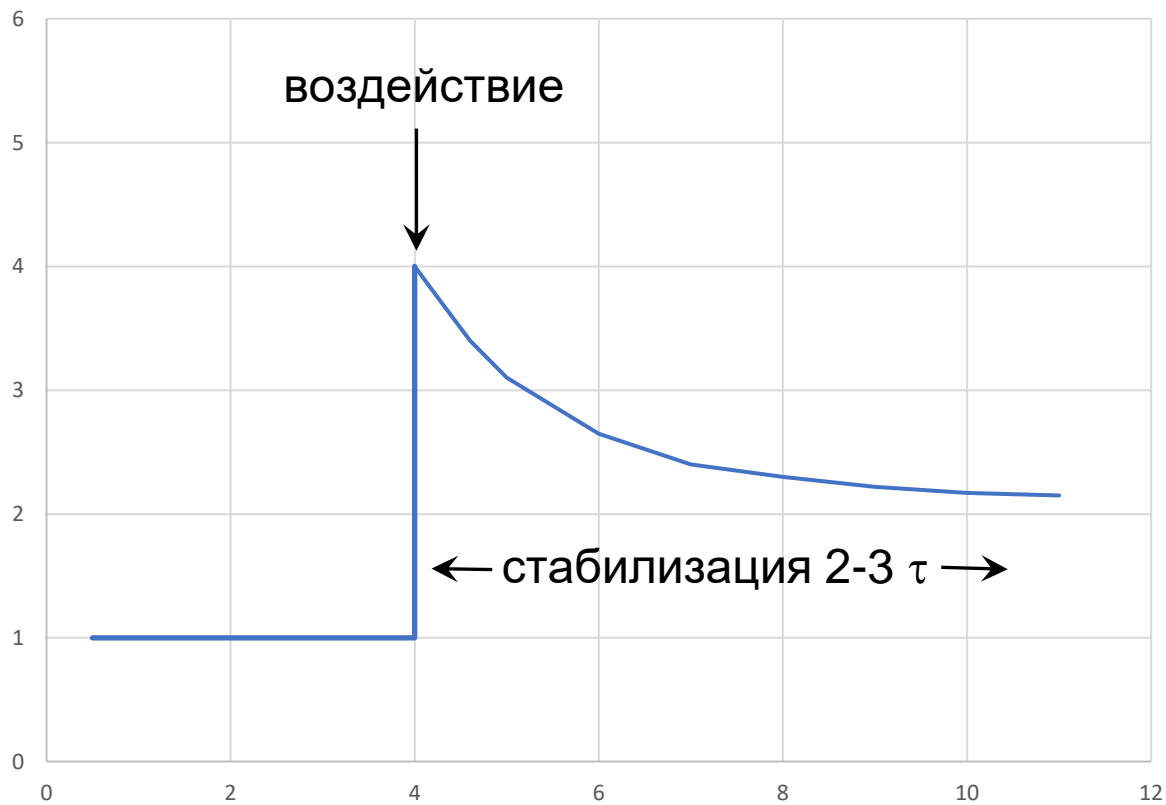
Время пребывания τ определяется как:

$$\tau_{ij} = \frac{M_{ij}}{\sum_k J_{ijk}}$$

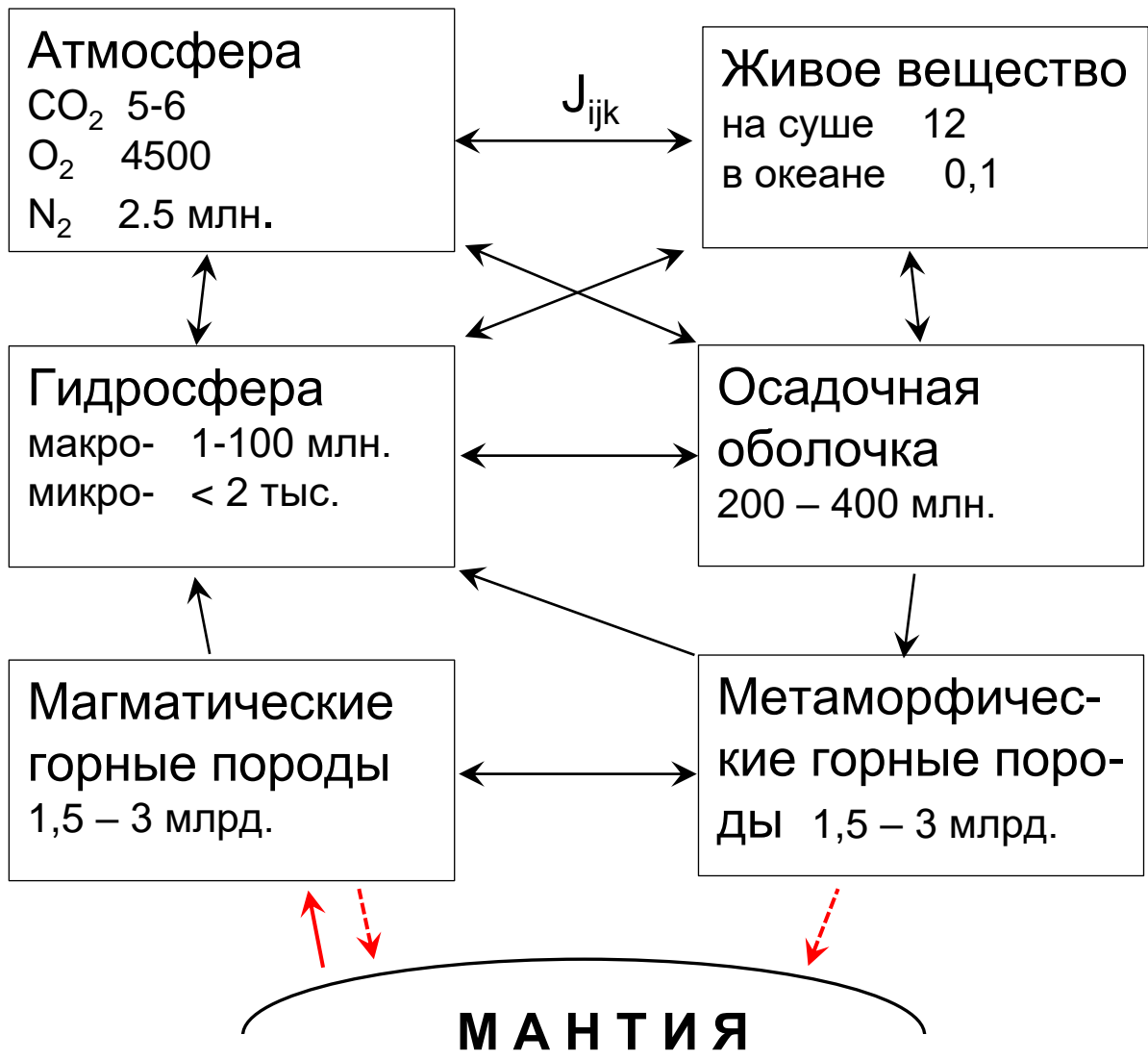
Определения понятия «время пребывания»

$$\tau_{ij} = \frac{M_{ij}}{\sum_k J_{ijk}}$$

- среднее время нахождения атомов данного компонента в резервуаре;
- время, за которое в резервуар поступит такое же количество данного компонента, которое там сейчас находится;
- отношение массы компонента в резервуаре к сумме потоков, поставляющих данный компонент в данный резервуар из других резервуаров.



Динамика систем с отрицательными обратными связями первого порядка ($J_i^- = k_i M_i$)



Характерные времена пребывания компонентов в оболочках (лет)

Сопоставление времен пребывания позволяет определить, какие оболочки Земли находятся в состоянии, близком к стационарному, а какие продолжают эволюционировать.

При этом необходимо учитывать, что биологическая эволюция способна принципиально изменять состав и потоки в биосфере.

Наибольшая неопределенность в модели геохимического цикла – это оценка потока вещества, возвращающегося из коры в мантию в зонах субдукции.

Строение и состав атмосферы

Атмосфера – самая маленькая оболочка Земли. Ее масса составляет 5×10^{18} г, что соответствует примерно 0,0001% от массы Земной коры.

В составе воздуха выделяют три группы веществ:

Макрокомпоненты:

Компоненты	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂
% (объемн.)	78,08	20,94	0,93	0,04

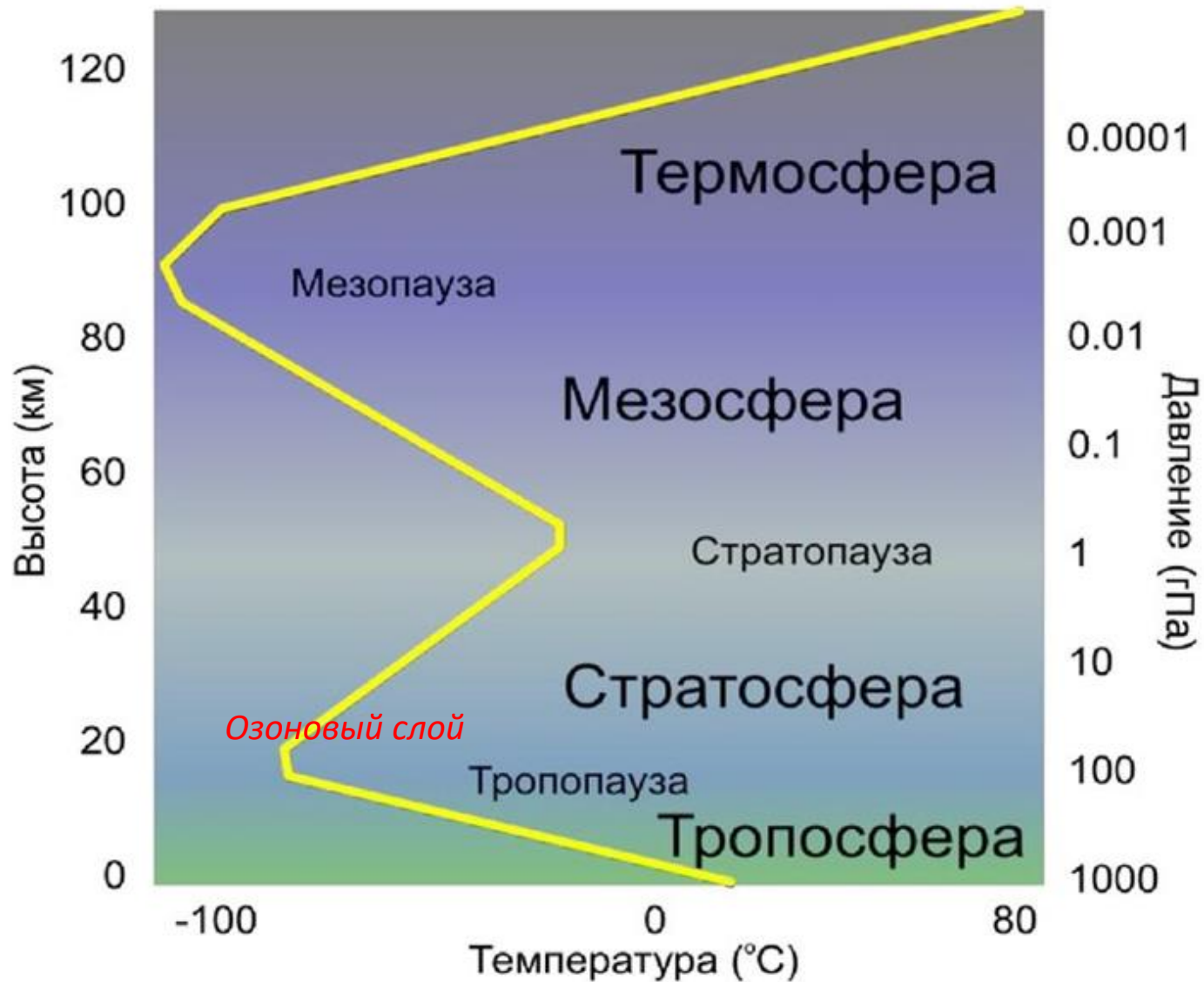
Микрокомпоненты постоянные:

Компоненты	He	Ne	Kr	Xe
$n \times 10^{-4}$ %	5,2	18,2	1,1	0,09

Микрокомпоненты переменные:

H₂O (0.1 – 2%, в зависимости от температуры)

H₂, CH₄, CO, SO₂, H₂S, NH₃, NO_x - от 0 до 2×10^{-4} %. Общее свойство этих газов – способность быстро реагировать с кислородом, из-за чего они исчезают из воздуха. Чтобы эти газы оказались в воздухе, необходимы их источники. Поэтому по переменным микрокомпонентам состав воздуха неоднороден во времени и пространстве.



Вертикальная структура атмосферы

В верхней части тропосферы существуют струйные течения, направленные с запада на восток.

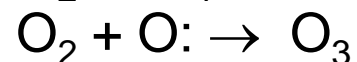
В пределах стратосферы, на высоте 20-25 км находится *озоновый слой*, поглощающий почти полностью ультрафиолетовое излучение в диапазоне 100-280 нм.

Биосфера Земли приспособлена к наличию такого экрана, и без него подверглась бы губительному действию УФ-света Солнца.

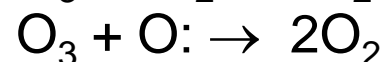
Образование и разрушение озона.

Основной процесс образования и разрушения озона – цикл Чапмена.

Реакции образования: $O_2 + hv_1 \rightarrow 2O:$



Реакции разрушения: $O_3 + hv_2 \rightarrow O_2 + O:$

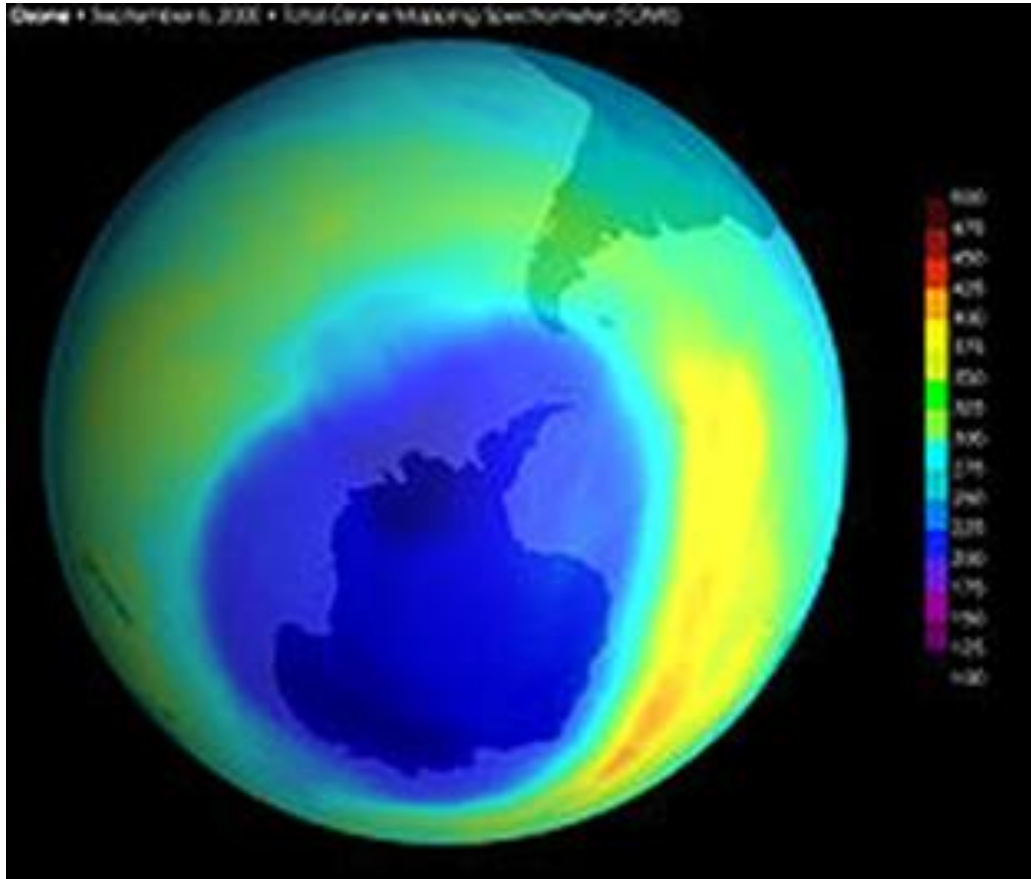


Оба процесса идут с поглощением ультрафиолетового излучения, но в разных полосах спектра.

Озон разрушается, помимо цикла Чапмена, в циклических процессах, катализируемых окислами азота, перекисью водорода, фтор-хлор-углеродом (фреонами), а также – менее эффективно – метаном, водородом и другими веществами.

Обнаружение американскими химиками Ш.Роуландом и М.Молиной (1974) возможности каталитического разрушения озона некоторыми фреонами имело большие социально-политические последствия (*проблема «озоновых дыр»*, Монреальский протокол 1986 г.).

Проблема «озоновых дыр».



Изображение антарктической озоновой дыры. Сентябрь 2000 г.

Впервые область пониженных содержаний озона зафиксирована над Антарктидой в 1985 г. Она существует там сезонно с августа по январь («антарктическая» зима-весна). Аналогичные дыры меньшего размера, короткоживущие, и не с таким низким содержанием озона образуются в Арктике осенью и зимой.

Гипотеза Роуланда и Молины о техногенной природе разрушения озонового слоя после длительной кампании в СМИ привела к подписанию Венской конвенции об охране озонового слоя (1985) и Монреальского протокола по веществам, разрушающим озоновый слой (1987).

Ш.Роуланд, М.Молина и П.Крутцен в 1995 г. получили Нобелевскую премию за экспериментальное доказательство каталитического разрушения озона фреонами.

Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой (*The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer*)

Монреальский протокол – международный документ, реализующий положения Венской конвенции об охране озонового слоя. Вступил в силу 01.01.1989 г. Ратифицирован 191 государством, в том числе РФ.

Первоначальный текст Монреальского протокола регулировал постепенное сокращение производства ограниченного набора соединений из группы фреонов (8 веществ). В последующих дополнениях к Монреальскому протоколу, принятых в 1990-1999 гг., перечень регулируемых соединений был сильно расширен.

Российская федерация выполняет свои обязательства по Монреальскому протоколу – в 1991 – 2003 гг. прекращено производство регулируемых озон-разрушающих веществ (ОРВ).

Необходимо отметить, что регулирующая деятельность Монреальского протокола привела к весьма противоречивым практическим результатам. Запрет производства фтор-хлор-углеводородов, которые принято считать наиболее активными ОРВ, привел к бурному росту производства гидро-фторо-хлор-углеводородов (регулирование которых отнесено на 2010-2030 гг.) в развивающихся странах, в т.ч. – в Индии и Китае.

Критика «фреоновой» гипотезы

Гипотеза о техногенных фреонах, разрушающих озоновый экран, подвергается критике на протяжении всего времени ее существования.

Главные ее основания:

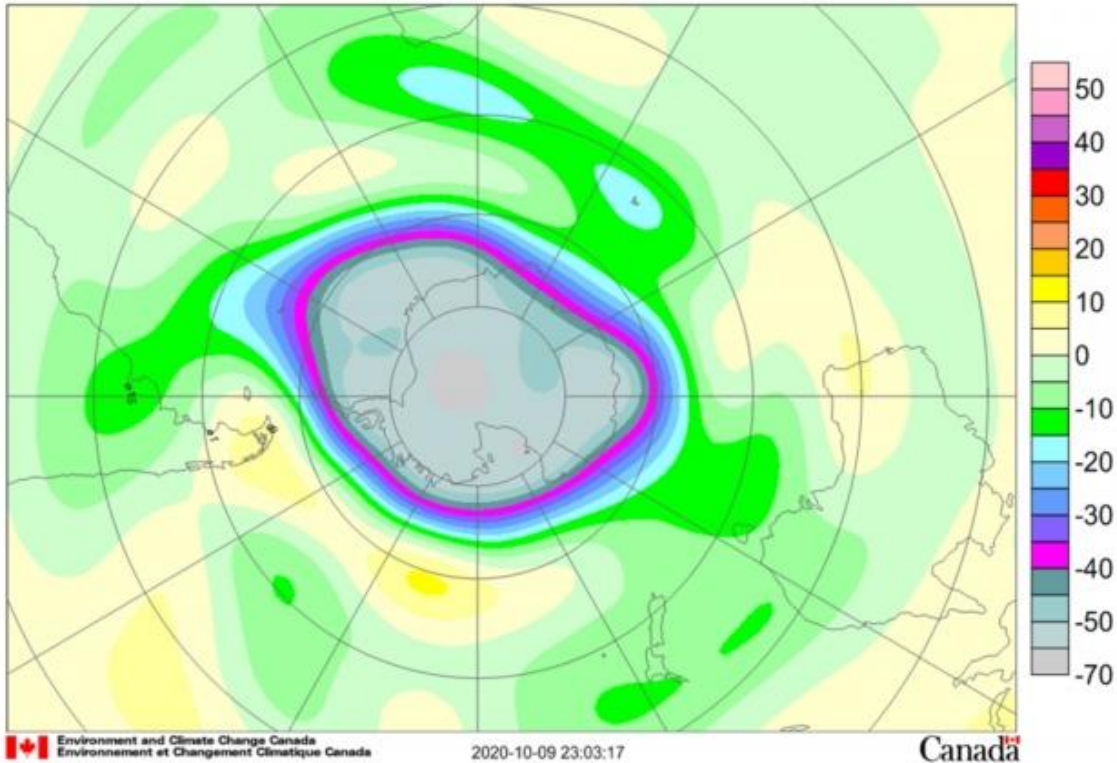
1. Отсутствие временной и пространственной корреляции между наблюдаемыми минимумами озона и центрами техногенной эмиссии фреонов. Главные озоновые дыры наблюдаются над практически необитаемыми районами Земли.
2. Отсутствие доказательств возможности переноса фреонов в атмосфере от центров техногенной эмиссии к полярным «озоновым дырам».
3. Доказанная в последние годы переоценка времени жизни фреонов в атмосфере от десятков-сотен лет (концепция Роуланда-Молины) до менее 2 лет (Межправительственная группа экспертов по климату).
4. Отсутствие доказательств эффективности Монреальского протокола по данным мониторинга озона в течение 30 лет.

Альтернативная концепция естественной природы «озоновых дыр» основана на пространственной корреляции между «озоновыми дырами» и тектонически и вулканически активными центрами естественной эмиссии веществ, разрушающих озон (водорода, метана и др.).

По некоторым оценкам, основным источником фреонов в атмосфере являются вулканические газы, а производство фреонов человеком составляет всего около 0,3 % от природных выбросов.

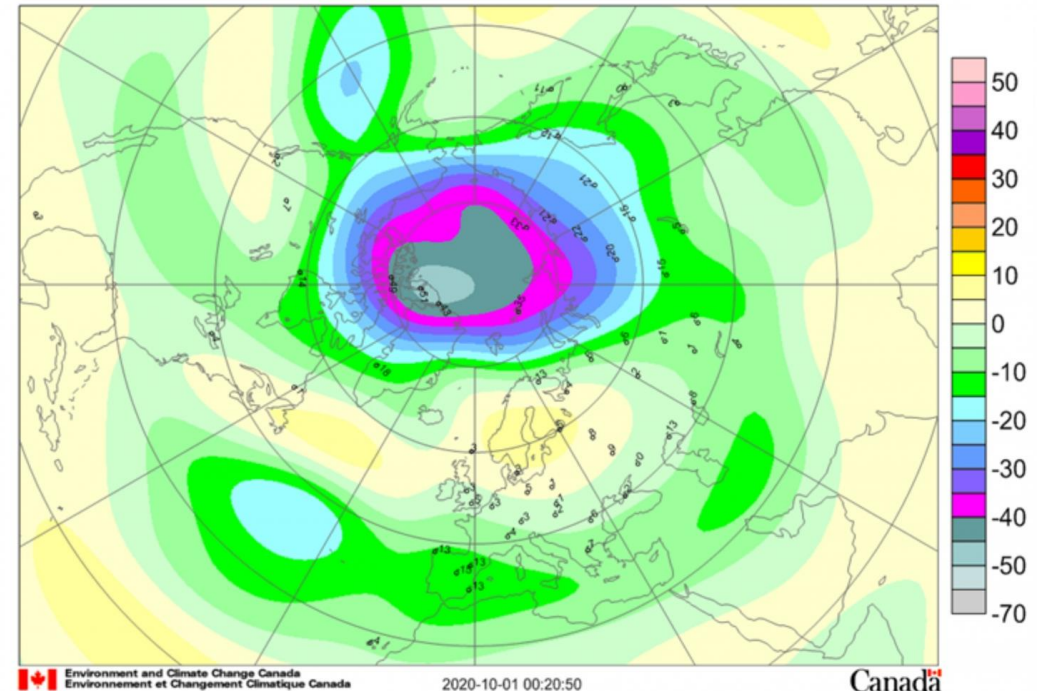
Эффективность Монреальского протокола, как механизма восстановления «озоновых дыр», остается неясной.

Deviations (%) / Ecart (%) , 2020/10/06



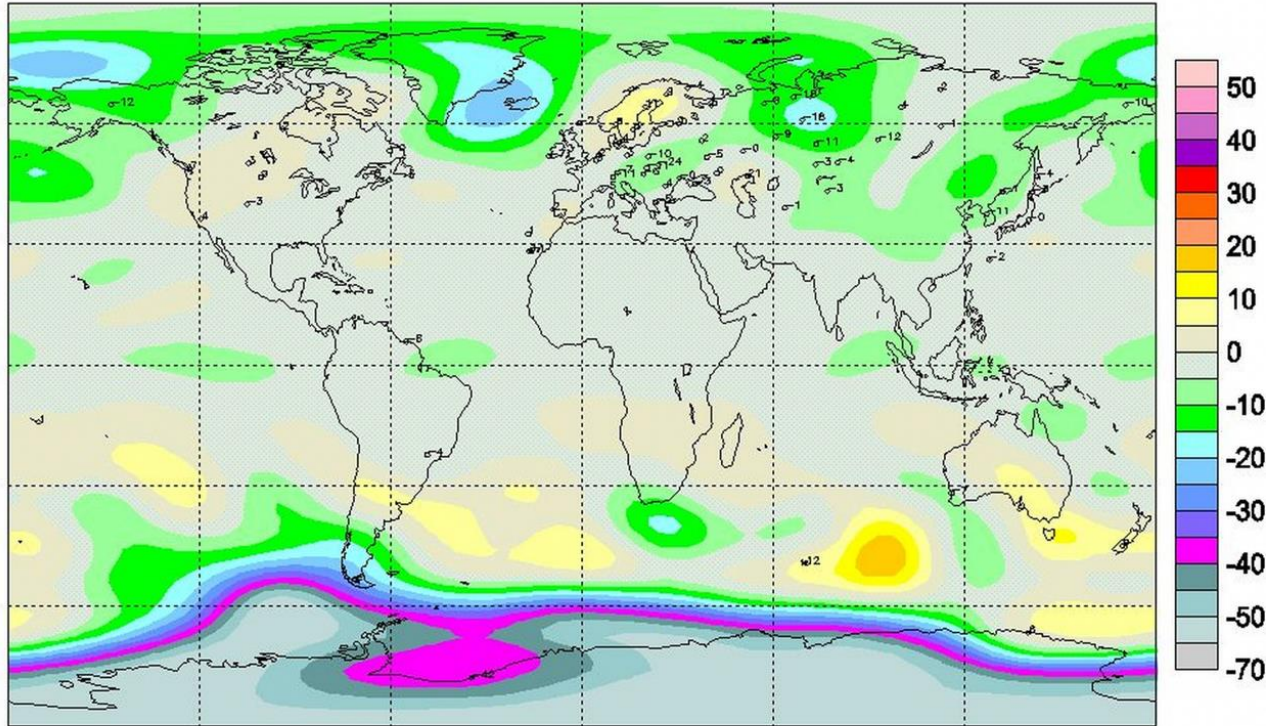
Несмотря на выполнение мер по сокращению производства фреонов, периодичность и размеры озоновых минимумов не меняются. Проводимый мониторинг показывает, что регулярные озоновые минимумы формируются в полярных областях без какой-либо тенденции к уменьшению со временем.

Mean deviation (%), 2020/03/01-2020/03/31



Вверху - изображение антарктической озоновой дыры. 6 октября 2020 г.
Справа – аномалия озона в Северном полушарии – март 2020 г.

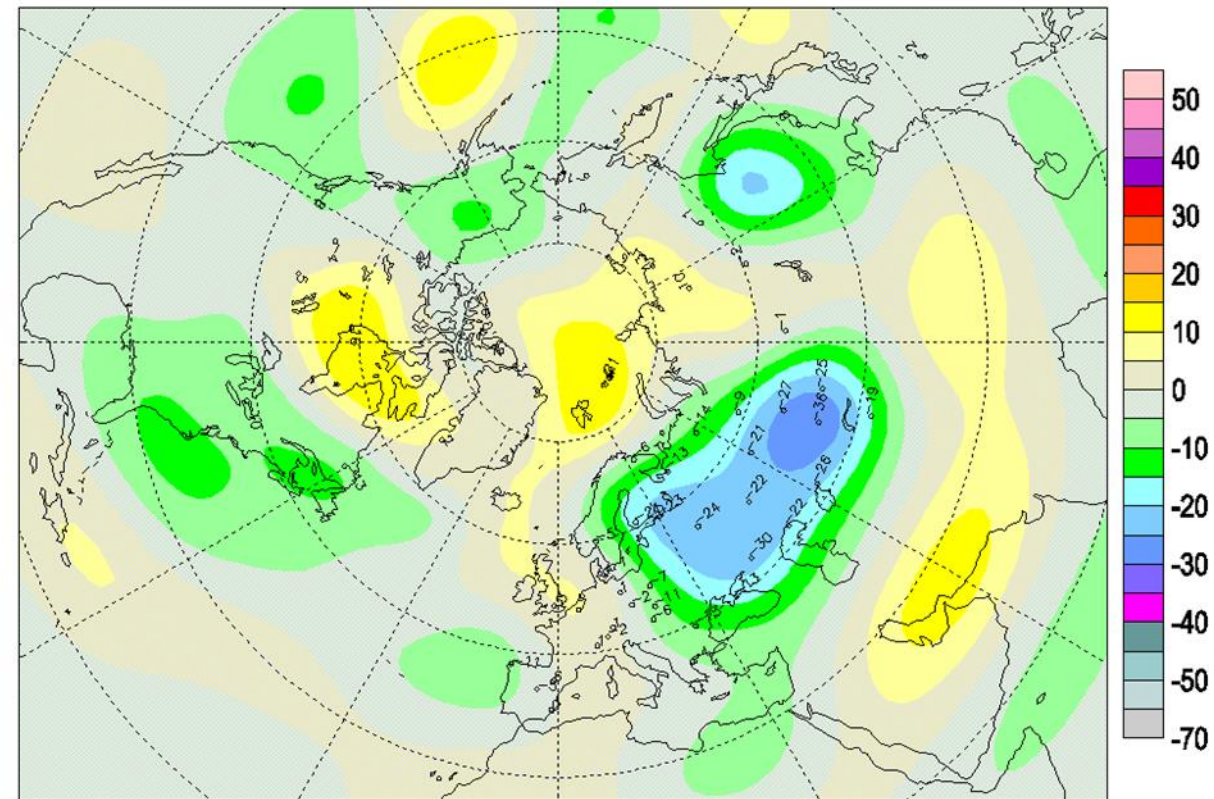
Deviations (%) / Ecart (%) , 2005/09/16



Вверху - аномалии озона по состоянию на 16 сентября 2005 г.
Справа – аномалии озона в Северном полушарии по состоянию на 19 апреля 2012 года.

В Северном полушарии озоновые дыры не обнаруживают никакой пространственной корреляции с плотностью населения и промышленности.

Deviations (%) / Ecart (%) , 2012/04/19



Происхождение атмосферы

Три возможных варианта происхождения атмосферы Земли:

1. «Первичная» атмосфера, образовавшаяся одновременно с планетой в ходе аккреции вещества протопланетного облака.
2. «Вторичная» атмосфера, образовавшаяся в результате дифференциации внутренних оболочек планеты и претерпевшая дальнейшие преобразования в ходе ее истории.
3. «Экзогенная» атмосфера, образовавшаяся при падении на Землю комет и астероидов.

Гипотезе «первичной» атмосферы противоречит малое количество благородных газов в составе атмосферы Земли, не соответствующее их космической распространенности.

Следует отметить, что спектр космогенных изотопов благородных газов (^3He , изотопы Ne, космогенные изотопы Ar и Kr) по относительной распространенности повторяет солнечный спектр. Расчеты показывают, что доля газов протопланетного облака в атмосфере Земли не превосходит 0,001%.

Контрастом для земной атмосферы служат планеты-гиганты, состав атмосфер которых в основном космогенный.

«Вторичная» атмосфера планеты должна была бы быть похожей на вулканические газы (H_2O , CO_2 , H_2 , SO_2 , H_2S , HCl ...). В значительной мере этому соответствует атмосфера Венеры (70 бар $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$).

Проведенные расчеты показали, что если перевести все карбонаты осадочной оболочки Земли, то получится 100 бар CO_2 .

Такой флюид после охлаждения и конденсации воды будет активно реагировать с породами Земной коры и нейтрализоваться. Однако он сохранит восстановительный характер.

По современным представлениями, атмосфера Земли по появления фотосинтезирующих организмов была именно такой. После появления биологического фотосинтеза атмосфера Земли приобрела современный состав.

Таким образом, атмосфера Земли является «вторичной», хемогенно и биогенно преобразованной. В современной геохимии отсутствуют данные, которые противоречили бы этой концепции.

Гипотеза «экзогенной» (кометной) атмосферы не опирается ни на какие геохимические данные. Она базируется на нескольких космохимических гипотезах, в свою очередь являющихся до сих пор дискуссионными (гипотеза глобального импакта, гипотеза «поздней метеоритной бомбардировки», гипотеза космогенного происхождения «ксенонового дефицита» и др.).

Данные по кометному веществу, полученные к настоящему времени, не подтверждают эту гипотезу. По нескольким главным элементам (H, N, Ar) вклад кометного вещества не может превышать 1%.

Процессы образования и расходования главных газов атмосферы

Газ	Источники	Потребители
O ₂	Фотосинтез Фотолиз + диссипация	Дыхание, <i>горение</i> Окисление горных пород
CO ₂	Вулканические газы <i>Дыхание, горение</i>	Фотосинтез Выветривание
N ₂	Вулканические газы Разложение органических веществ	Электрические разряды Клубеньковые бактерии <i>Производство удобрений</i>
Ar	Вулканические газы Рассеянная газовая эмиссия	нет

Фотолитический источник кислорода в атмосфере (фотолиз + диссипация)

В верхних слоях атмосферы происходит расщепление молекул воды под действием ультрафиолетового излучения:



Реакция идет направо эндотермически – с поглощением кванта света, в обратном направлении – самопроизвольно. Суммарный эффект должен быть нулевым.

Однако небольшая часть получающегося водорода успевает диссипировать из верхних слоев атмосферы в космическое пространство. В результате в атмосфере остается небольшой избыток кислорода.

По имеющимся оценкам, вклад этого процесса сейчас составляет несколько процентов (1 – 4 %) от биологического фотосинтеза. Однако до появления фотосинтезирующих организмов фотолиз+диссипация был главным (единственным) источником кислорода на Земле.

Неполная замкнутость биохимического цикла углерода

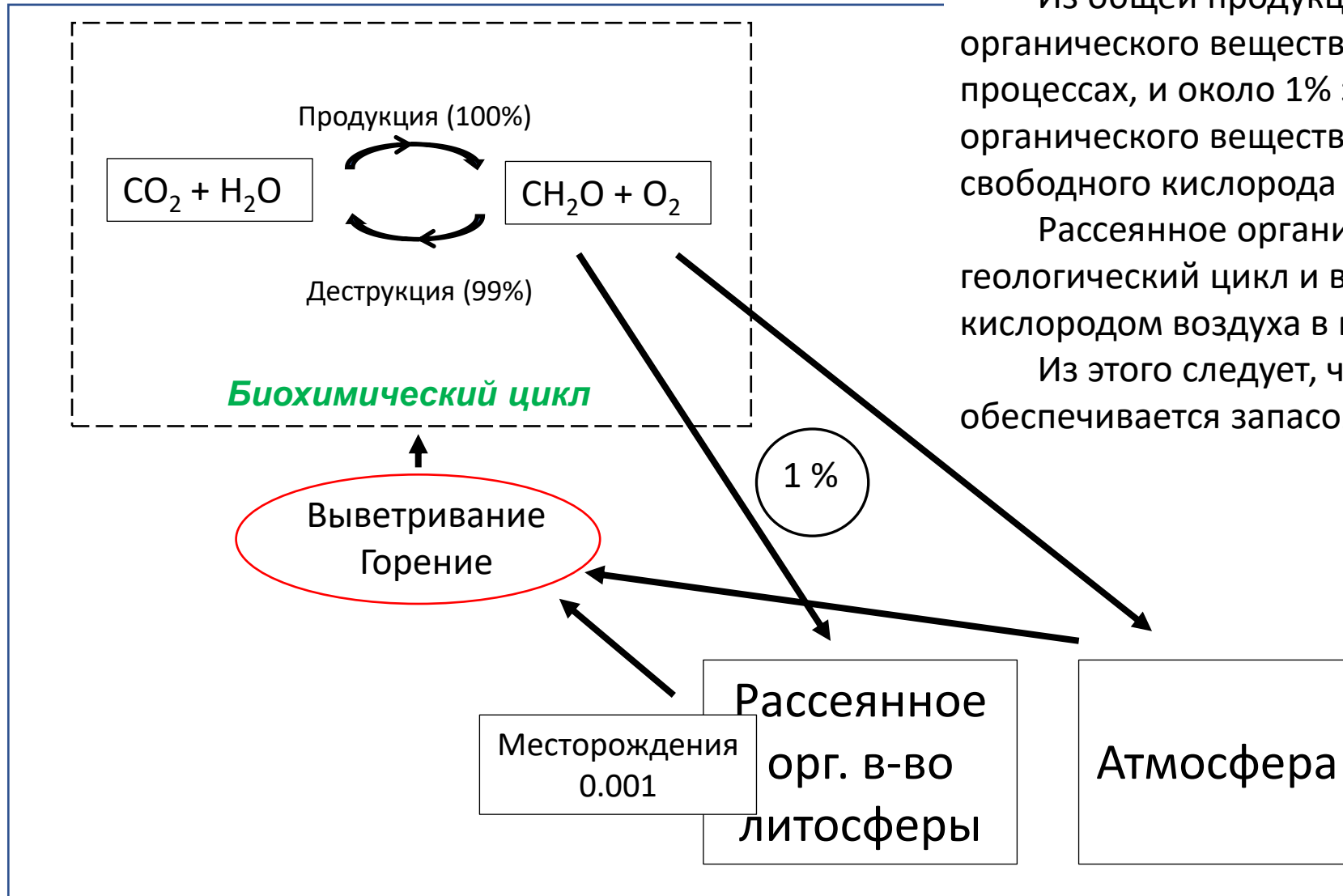
Из общей продукции фотосинтеза около 99% органического вещества расходуется в биологических процессах, и около 1% захороняется в виде рассеянного органического вещества осадков. Эквивалентное количество свободного кислорода остается в атмосфере.

Рассеянное органическое вещество включается в геологический цикл и в конечном итоге окисляется кислородом воздуха в процессах выветривания и горения.

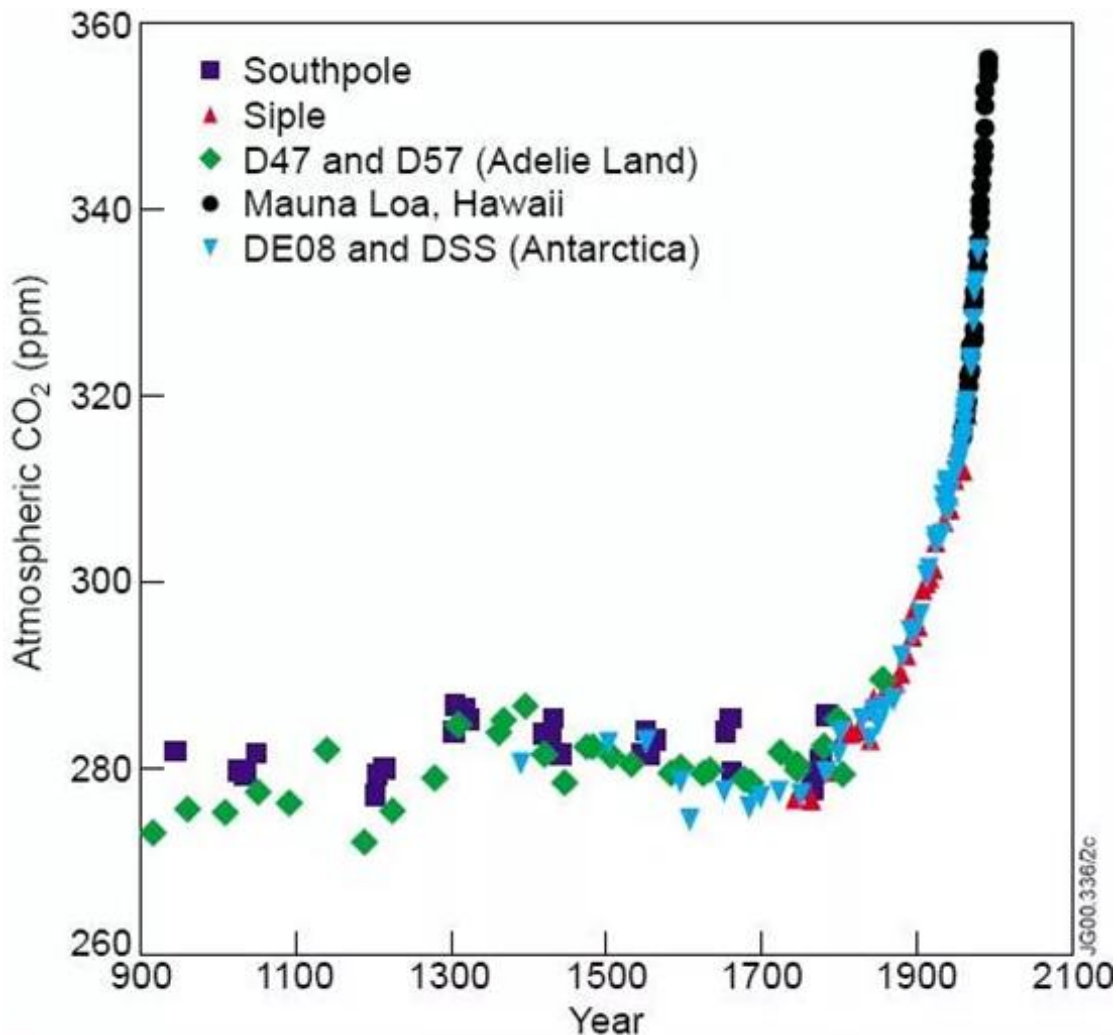
Из этого следует, что запас кислорода в воздухе обеспечивается запасом органического углерода в литосфере.

Даже полное сжигание всех месторождений горючих полезных ископаемых не приведет к заметному изменению содержания кислорода в атмосфере, а изменит только долю CO_2 .

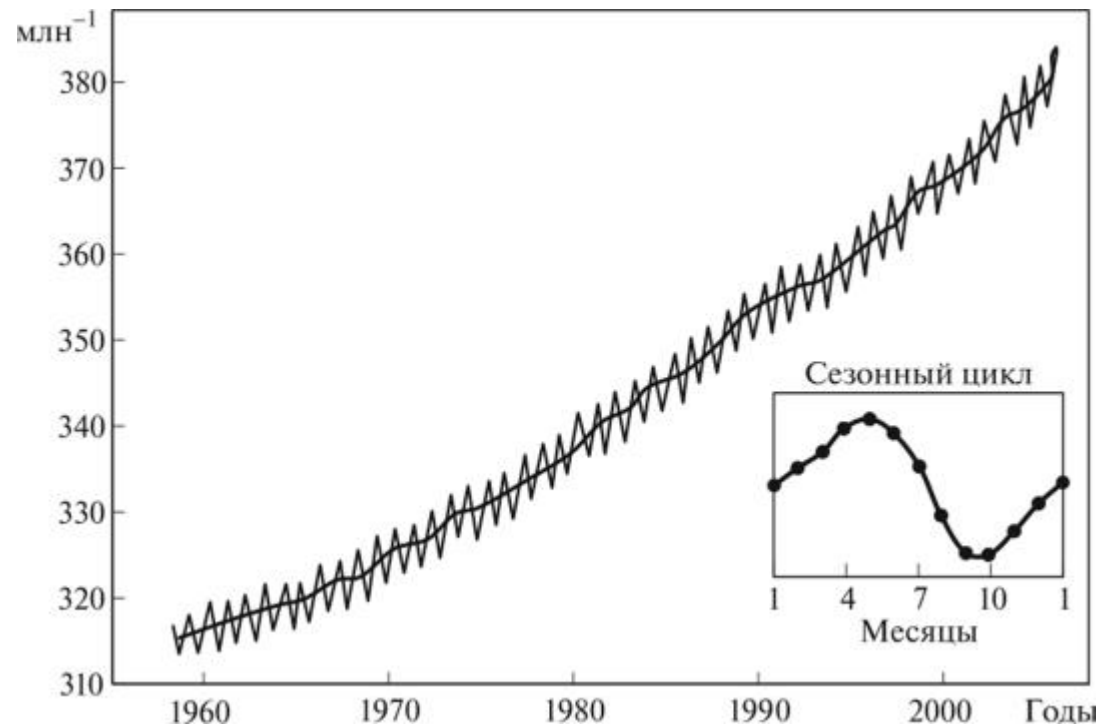
Однако, увеличение резервуара рассеянного органического углерода в осадочной оболочке непосредственно отразится на уровне кислорода в воздухе.



Антропогенное влияние на атмосферу



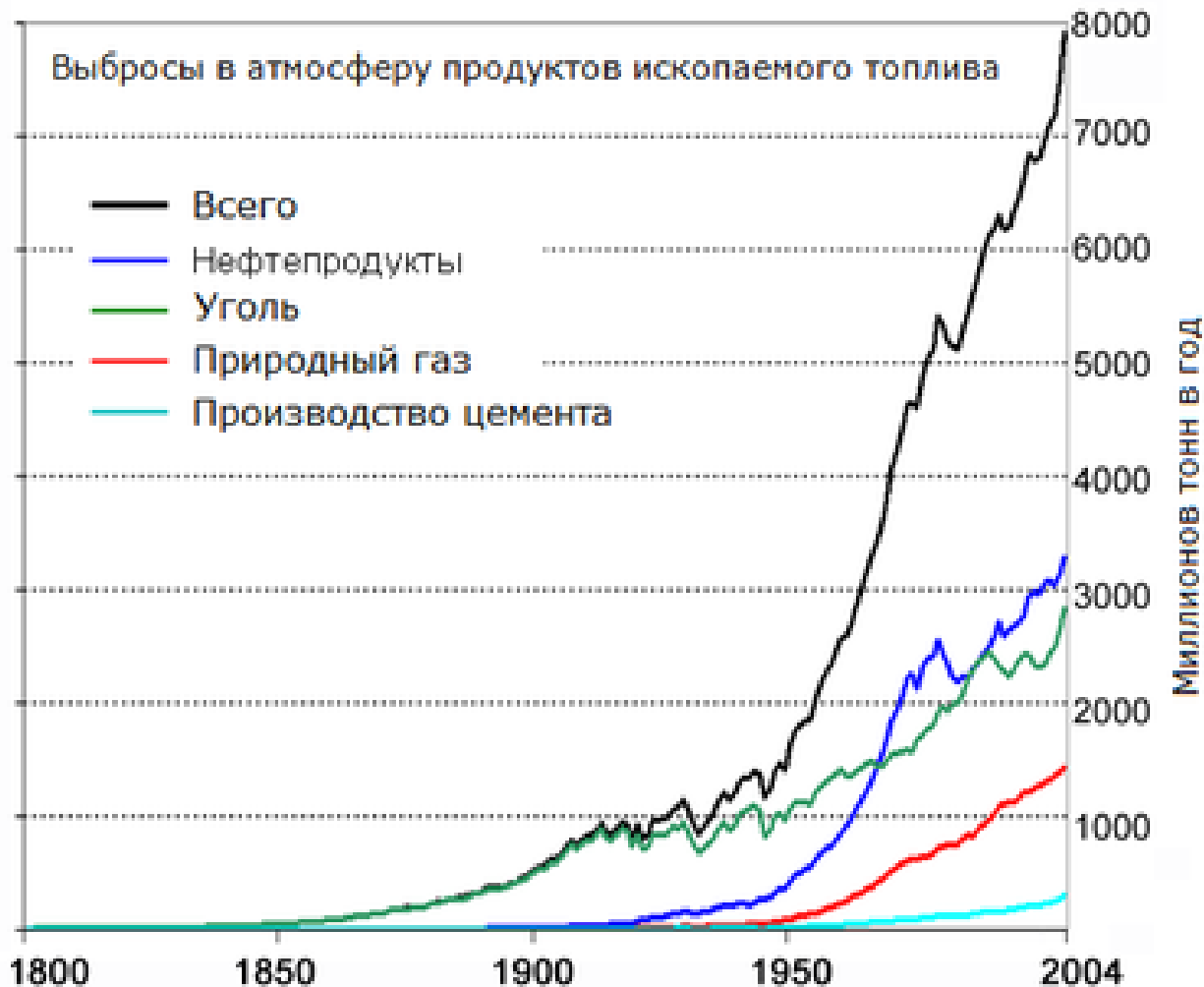
Накопление CO₂ в атмосфере Земли в настоящее время ускоряется. В мае 2022 г. его содержание в среднем воздухе достигло 421 ppm.



«Гавайская пила» – график содержания CO₂ в воздухе по данным наблюдений обсерватории Мауна-Лоа.

Годовая цикличность – следствие изменения в противофазе биомассы листопадных растений в Северном и Южном полушариях.

Антропогенная эмиссия CO₂



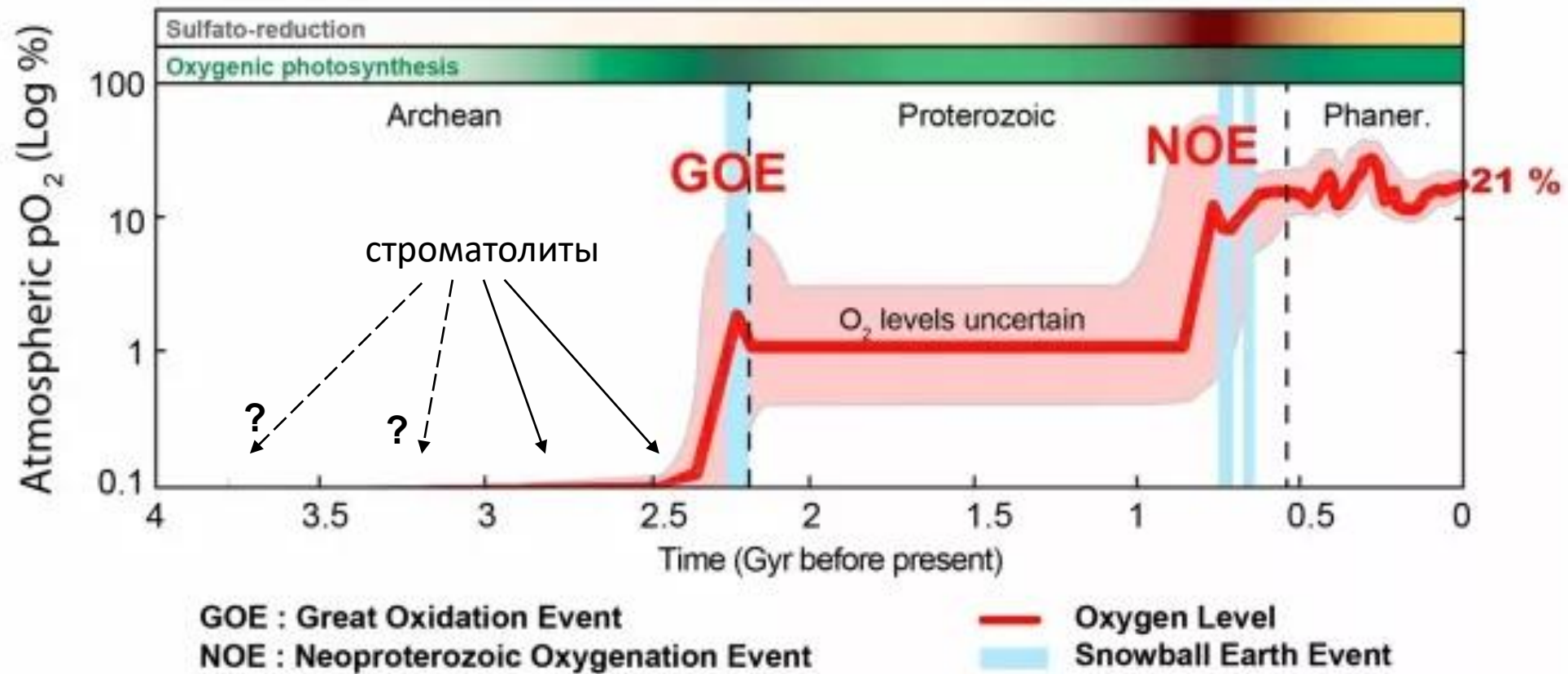
Сжигание ископаемых топлив является основной причиной антропогенного роста CO₂.

Второй по значимости причиной является вырубка лесов (11% прироста). Сведение лесов под землепользование (по состоянию на 2008 г.) привело к увеличению содержания CO₂ в атмосфере, эквивалентному сжиганию 1,2 млрд. т угля.

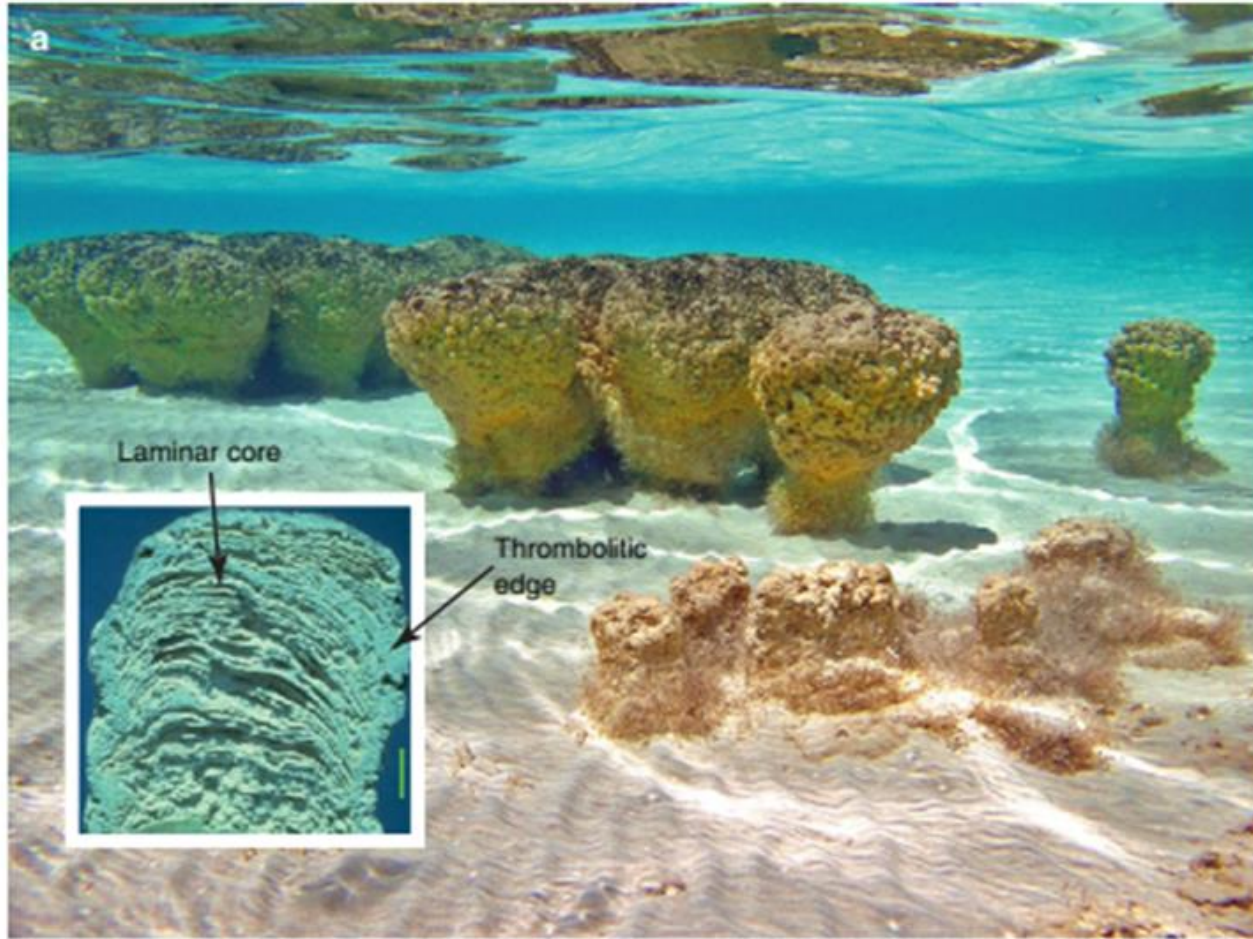
При современном состоянии биосферы около 42% добавочного антропогенного CO₂ переходит в атмосферу, а остальное поглощается растениями (32%) и океанами (26%).

Хотя суммарная антропогенная эмиссия CO₂ не превосходит 8 % от естественного биосферного потока, концентрация его в атмосфере Земли значимо растет.

Возникновение и эволюция кислородной атмосферы Земли. Great Oxygenation Event



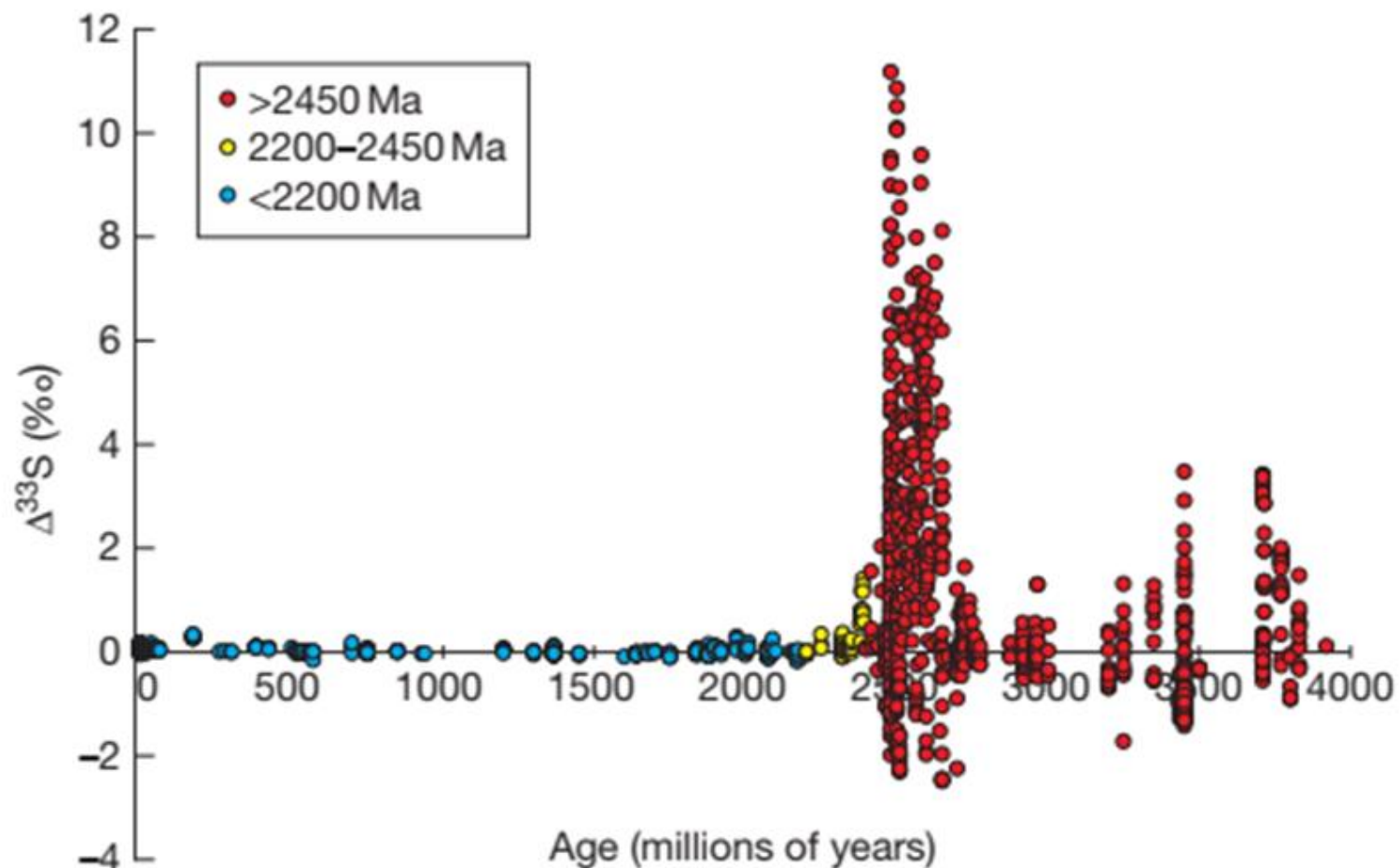
Строматолиты – признак появления фотосинтетических организмов.



Самые древние обнаруженные достоверные строматолиты имеют возраст около 2.8 млрд. лет.

Современные строматолиты заказника Hamelin Pool (Австралия). На врезке видна специфическая микрослоистая текстура карбонатного вещества строматолита.

Датирование Great Oxidation Event



Для определения момента перехода атмосферы в кислородное состояние в геохимии предлагались разные подходы, в большинстве оказавшиеся недостоверными.

Наиболее надежным индикатором GOE в настоящее время считают исчезновение масс-независимого фракционирования (MIF) изотопов S в осадочных сульфатах (Farkuhar et al., 2000).

Непосредственной причиной исчезновения MIF в осадочных сульфатах считают блокирование фотохимического фракционирования SO_2 в атмосфере из-за появления озонового слоя.

Этот эффект датируется интервалом 2,20 – 2,45 млрд. лет назад. (По Lowenstein et al., 2014)

