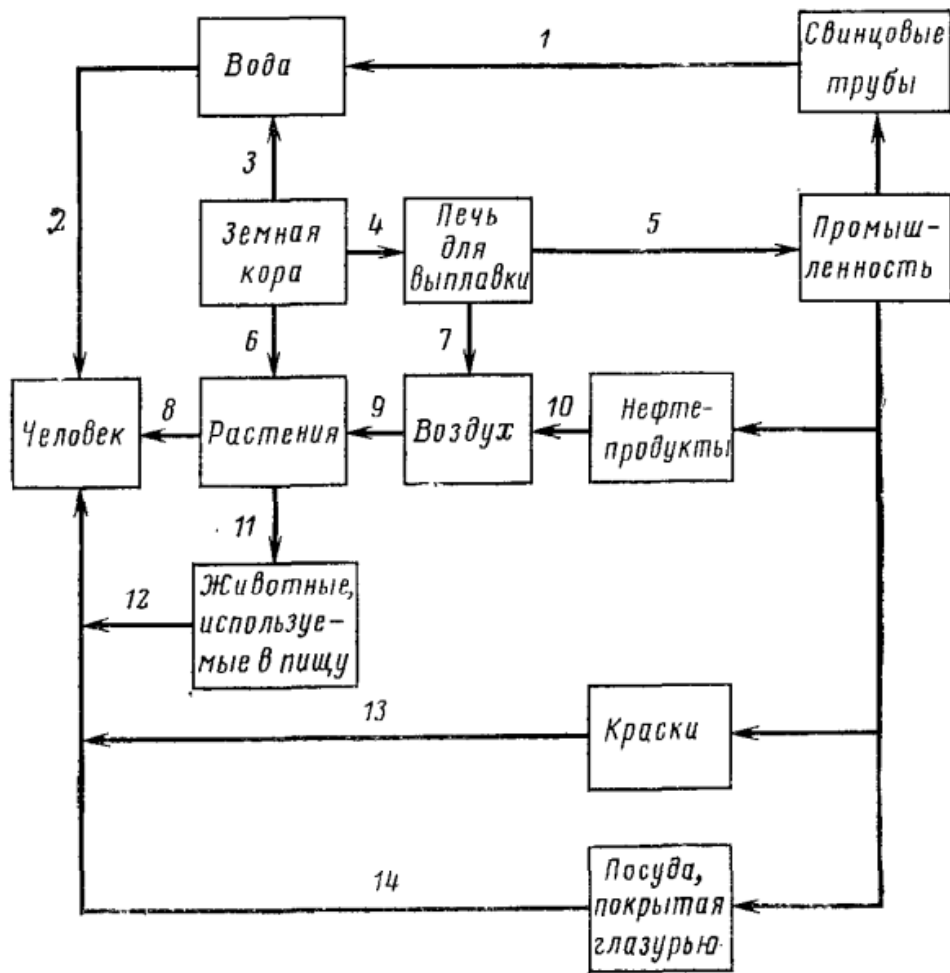


Тема 8. Антропобиогеохимические циклы элементов (АБГХ-циклы)

Биогеохимические циклы элементов – эффективный метод изучения глобального круговорота элементов в биосфере, получивший широкое развитие в конце XX века.

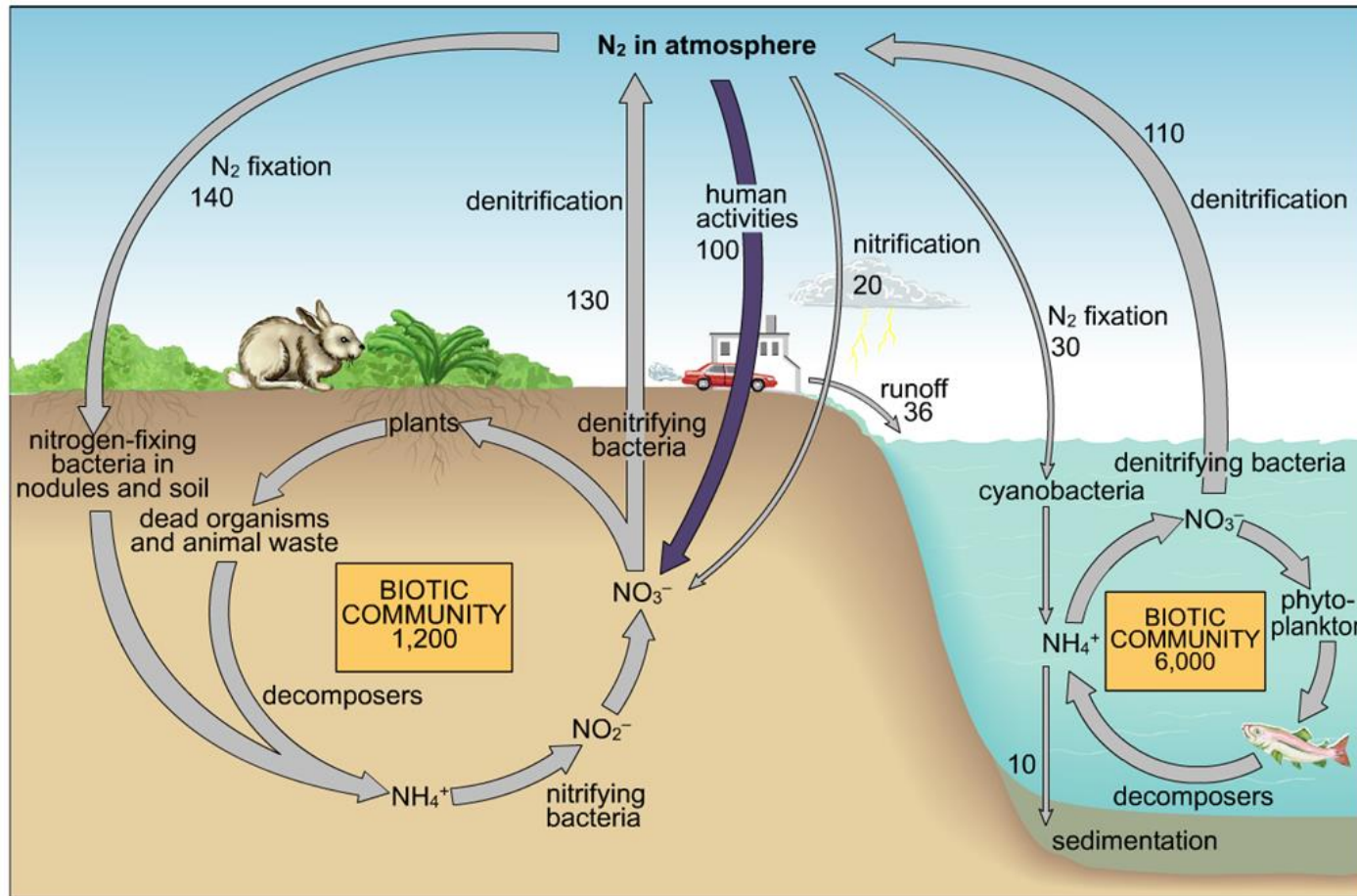
Актуальная задача современности – определение степени измененности циклов элементов в результате вмешательства человека. Решение этой задачи потребовало изменения структуры (модели) циклов элементов – перехода к антропо-био-геохимическим циклам (АБГХ-циклам), учитывающим специфику вмешательства человека в процессы в биосфере.

Биогеохимические циклы элементов



Цикл свинца (слева – схема цикла по [Р.Р.Брукс, 1982], справа – ее художественное изображение).

Биогеохимический цикл азота

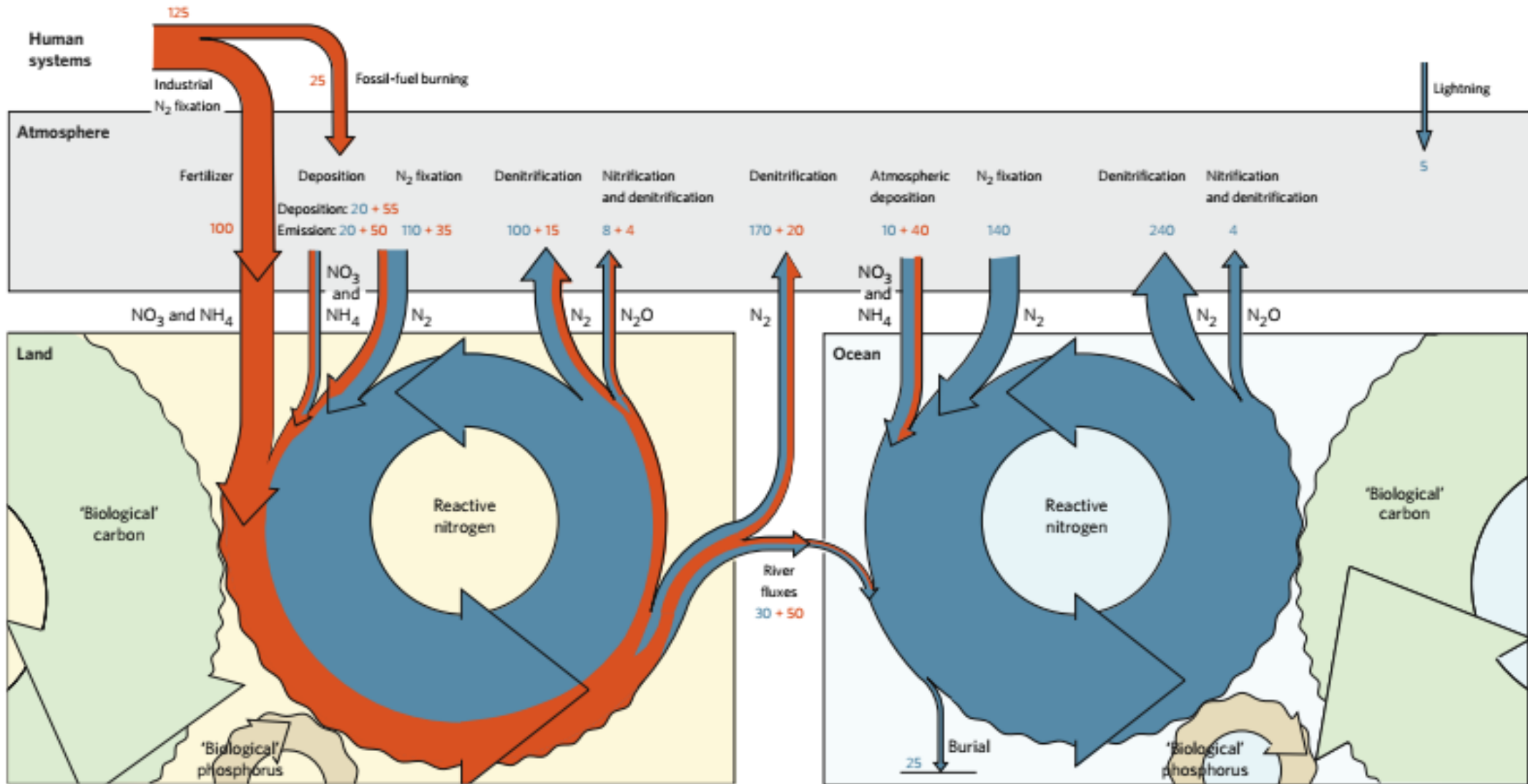


Участие человека в биогеохимическом цикле азота путем связывания атмосферного азота (синтез аммиака, нитратов и карбамида; агротехнические мероприятия) – **необходимое условие выживания человечества.**

[Источник данных: Make Sense of Biology. <https://mrexham.wordpress.com/>]

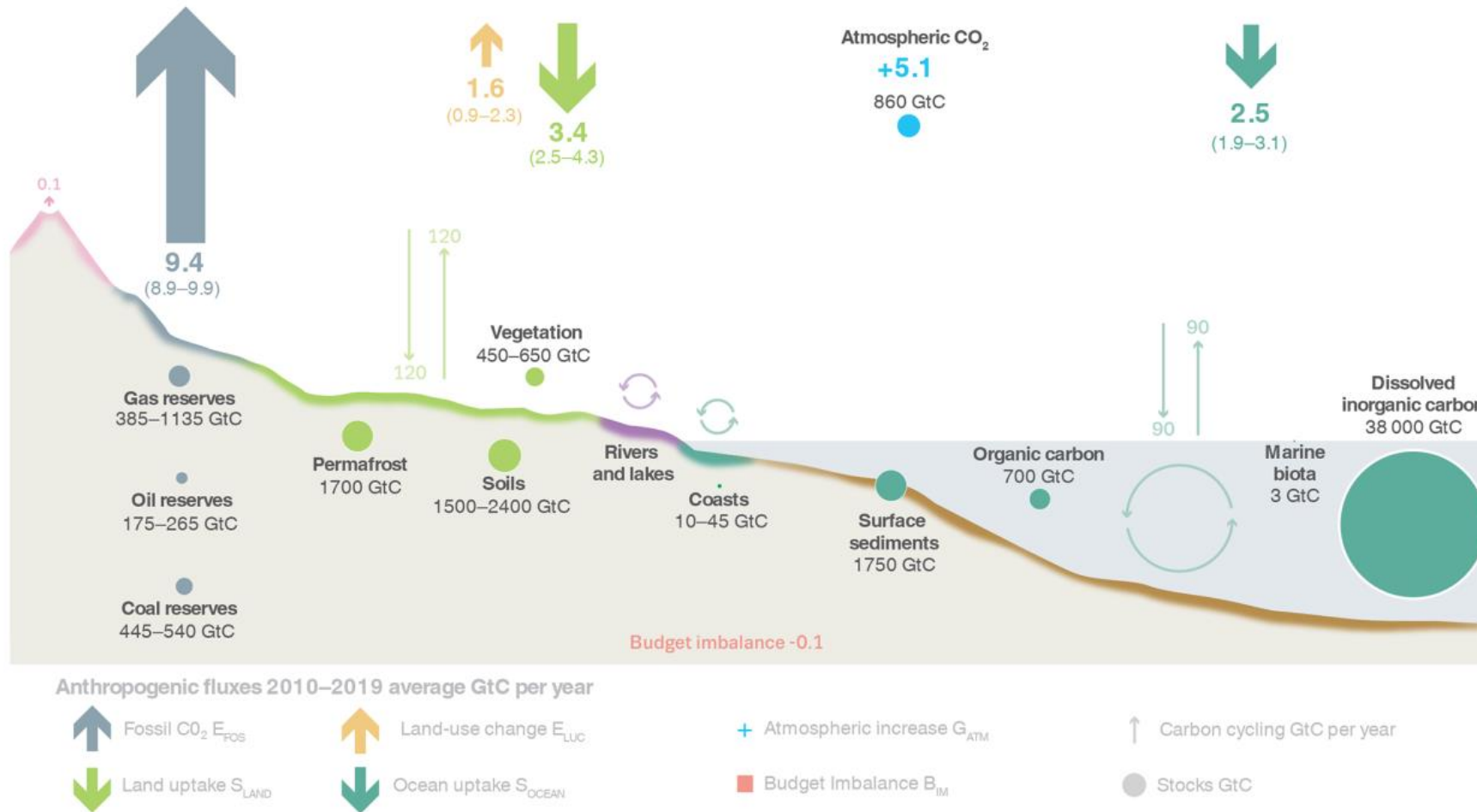
(Внимание! Величины потоков в цикле не были согласованы!!!)

Биогеохимический цикл азота



[По Gruber, Galloway, 2008.] Синим цветом показаны природные потоки, красным – антропогенные.

Биогеохимический цикл углерода



Увеличение содержания CO₂ в атмосфере – следствие дисбаланса:

антропогенный поток в атмосферу (сжигание топлива + сведение лесов – карбонизация цемента), всего 11 млрд. т С/год

и увеличения связывания CO₂ в биосфере (рост биомассы на суше + усиление растворения в океане), всего 5,9 млрд. т С/год.

Схематическое изображение возмущения глобального углеродного цикла, вызванного антропогенной деятельностью (2010–2019 гг). [По: Friedlingstein et al.: Global Carbon Budget 2020.]

The Human–Nature Elemental Dominance Index (HN-Index)
[Klee, Graedel, 2004; Rauch, 2010, 2012]

$$HNIndex = \log_{10} \left(\frac{\sum(Anthropogenic)}{\sum(Natural)} \right)$$

Учтенные потоки.

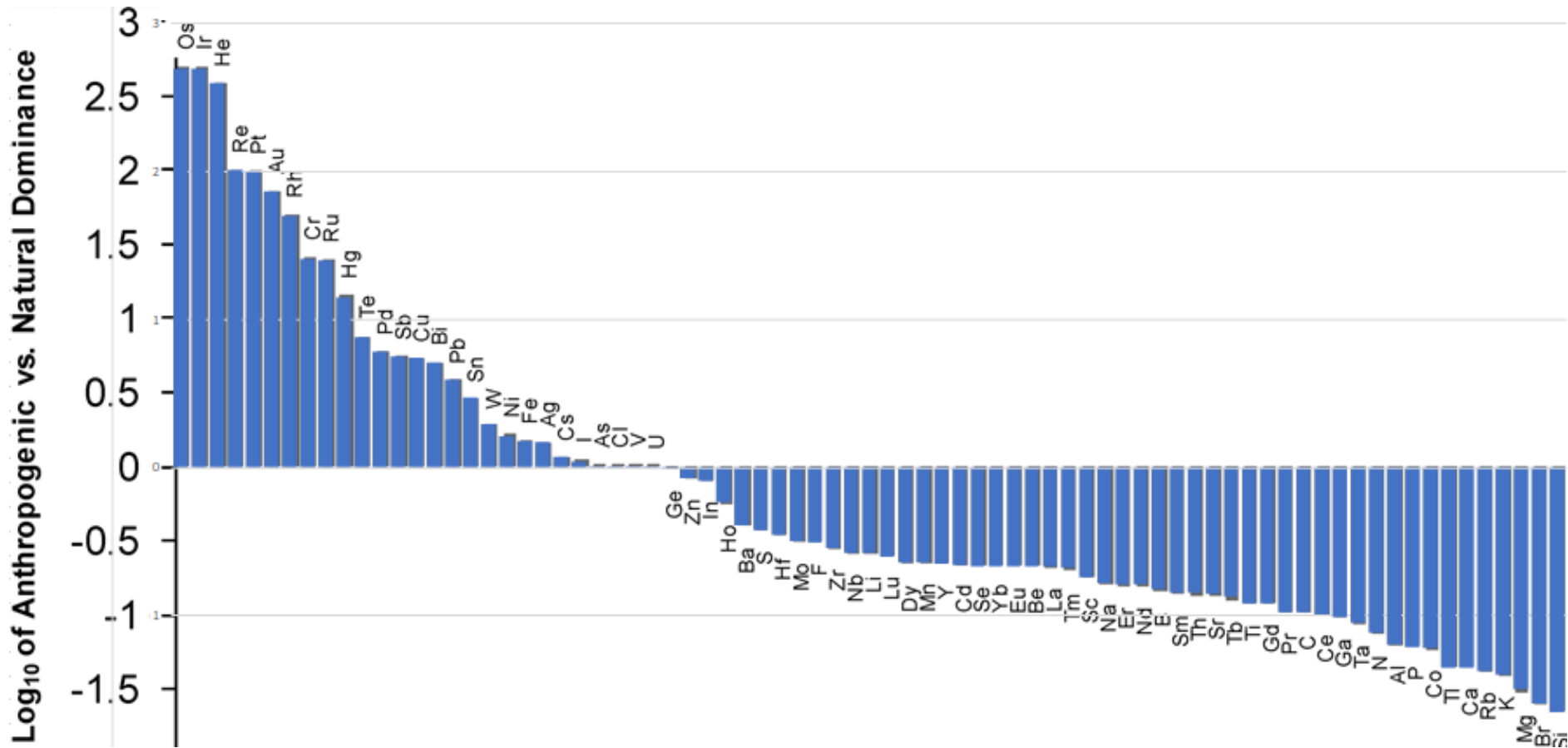
Природные:

- денудация осадков;
- первичная биологическая продукция;
- аэрозольный вынос солей из океана.

Антропогенные:

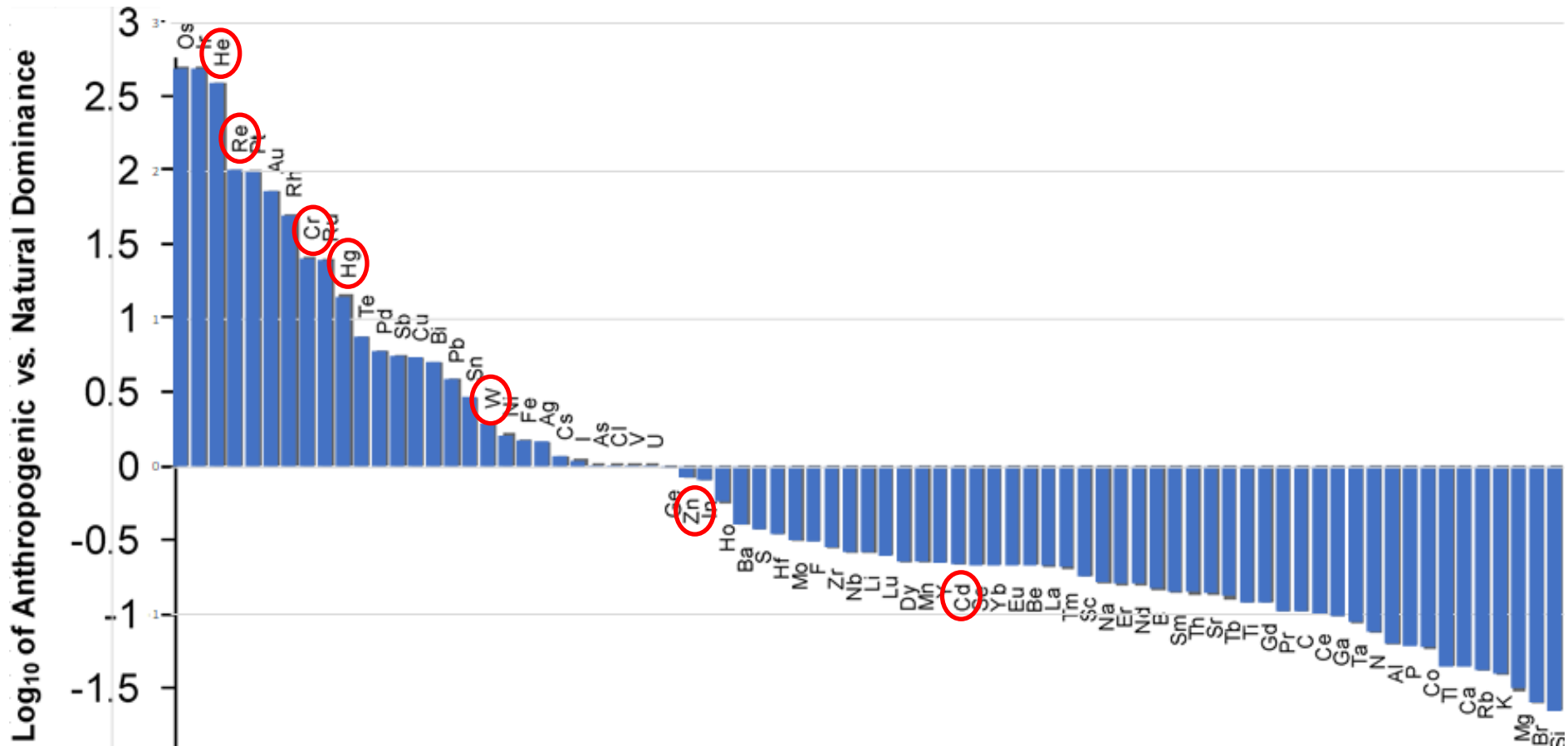
- добыча руды;
- сжигание ископаемого топлива;
- сжигание биомассы.

Соотношение антропогенного и природного потоков.



The Human–Nature Elemental Dominance Index (HN-Index)
[Klee, Graedel, 2004; Rauch, 2010, 2012]

Соотношение антропогенного и природного потоков.



The Human–Nature Elemental Dominance Index (HN-Index)
[Klee, Graedel, 2004; Rauch, 2010, 2012]

Недостатки концепции HN-Index с позиций оценки эколого-геохимической опасности вмешательства человека в биосферу.

Принципиальные недостатки:

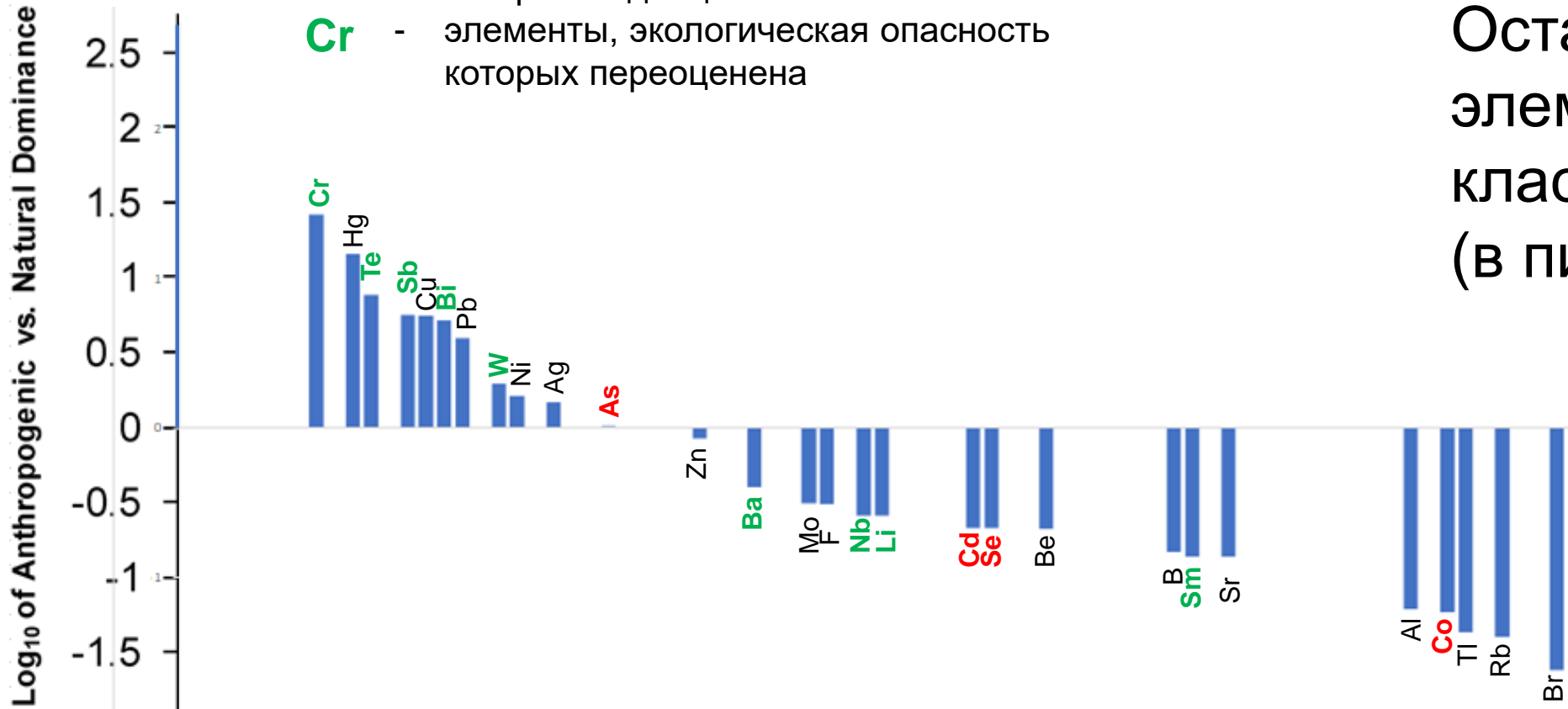
1. Не учитывается токсикологическая опасность элементов (например, для Hg и платиноидов ее нет).
2. Не учитывается популяционная экспозиция (например, Re).
3. Не учитывается вовлечение добываемых элементов в циркуляцию в биосфере (через эмиссию в атмосферу и гидросферу) (например, относительно малая эмиссия Cr).

Недостатки реализации в данных исследованиях:

4. Не учитывается попутное извлечение токсичных элементов в составе руд главных металлов (например, для Cd и As).
5. Не все источники элементов учтены (например, холодная эмиссия Hg и Hg из литосферы).

Соотношение антропогенного и природного потоков.

- As** - элементы, экологическая опасность которых недооценена
- Cr** - элементы, экологическая опасность которых переоценена



Оставлены только элементы 1 и 2 классов опасности (в питьевой воде)

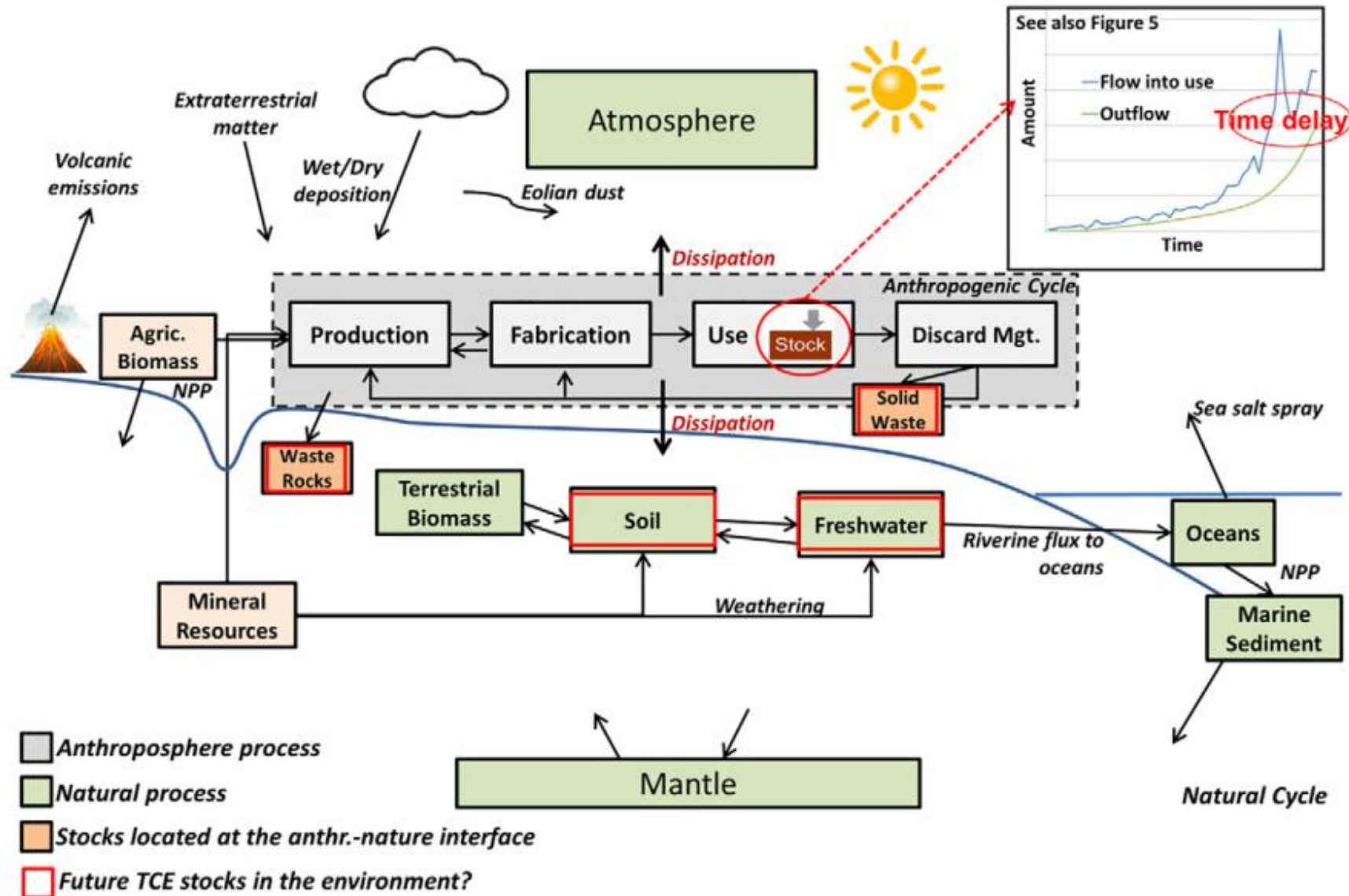
The Human–Nature Elemental Dominance Index
[Klee, Graedel, 2004; Rauch, 2010, 2012]

Причина несоответствия – воздействие на биосферу определяется не величиной **добычи** элемента, а масштабами его **эмиссии** в активные части биосферы.

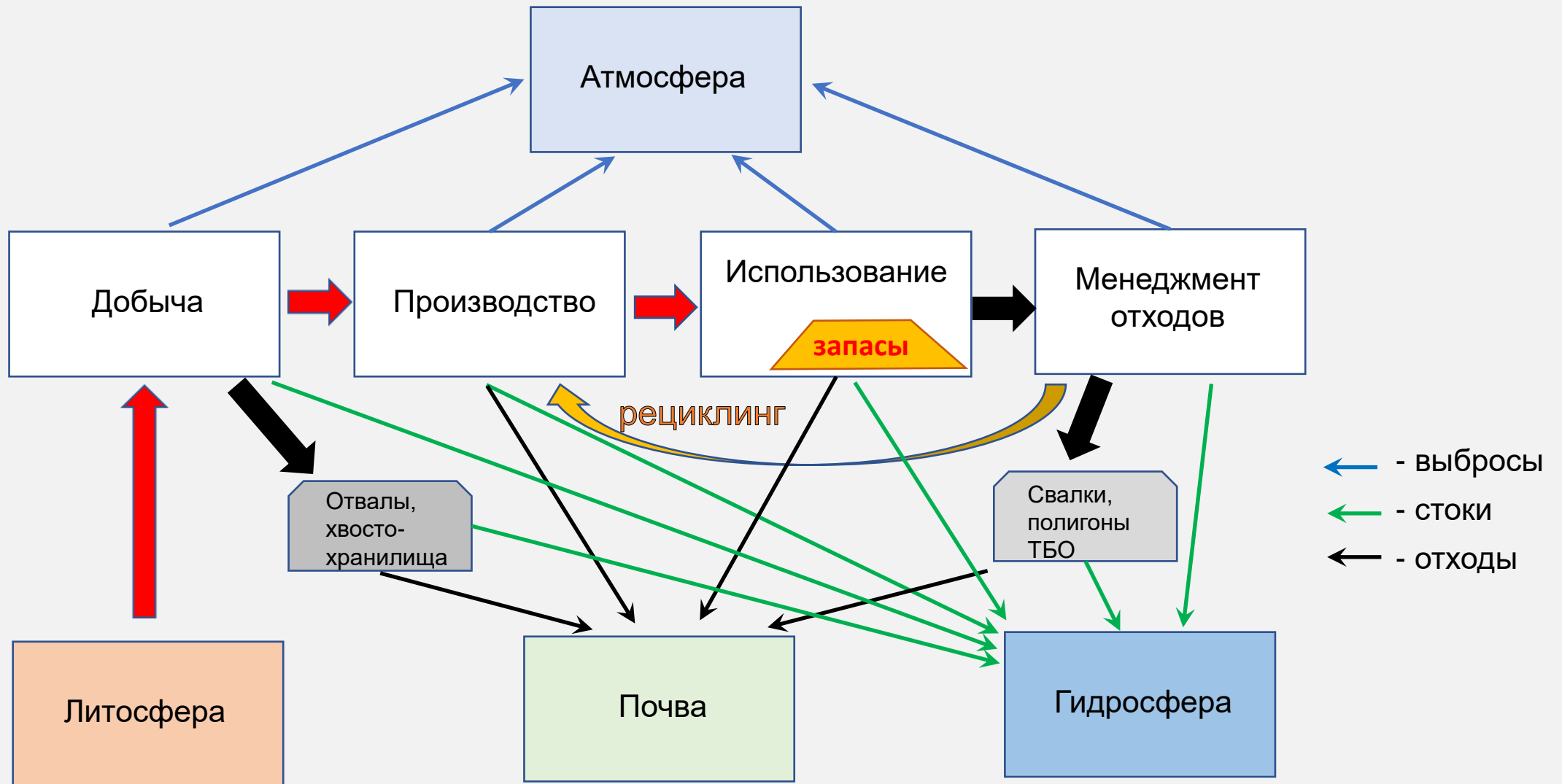
Соотношение между добычей и эмиссией существенно различно для разных элементов.

Более точно определить масштабы эмиссии можно при использовании антропо-био-гео-химических циклов (АБГХ-циклов)

Интеграция антропогенного (промышленного) цикла в природный цикл. [по работам Rauch, Pacina, 2009; Nuss, Blengini, 2018; и др.]



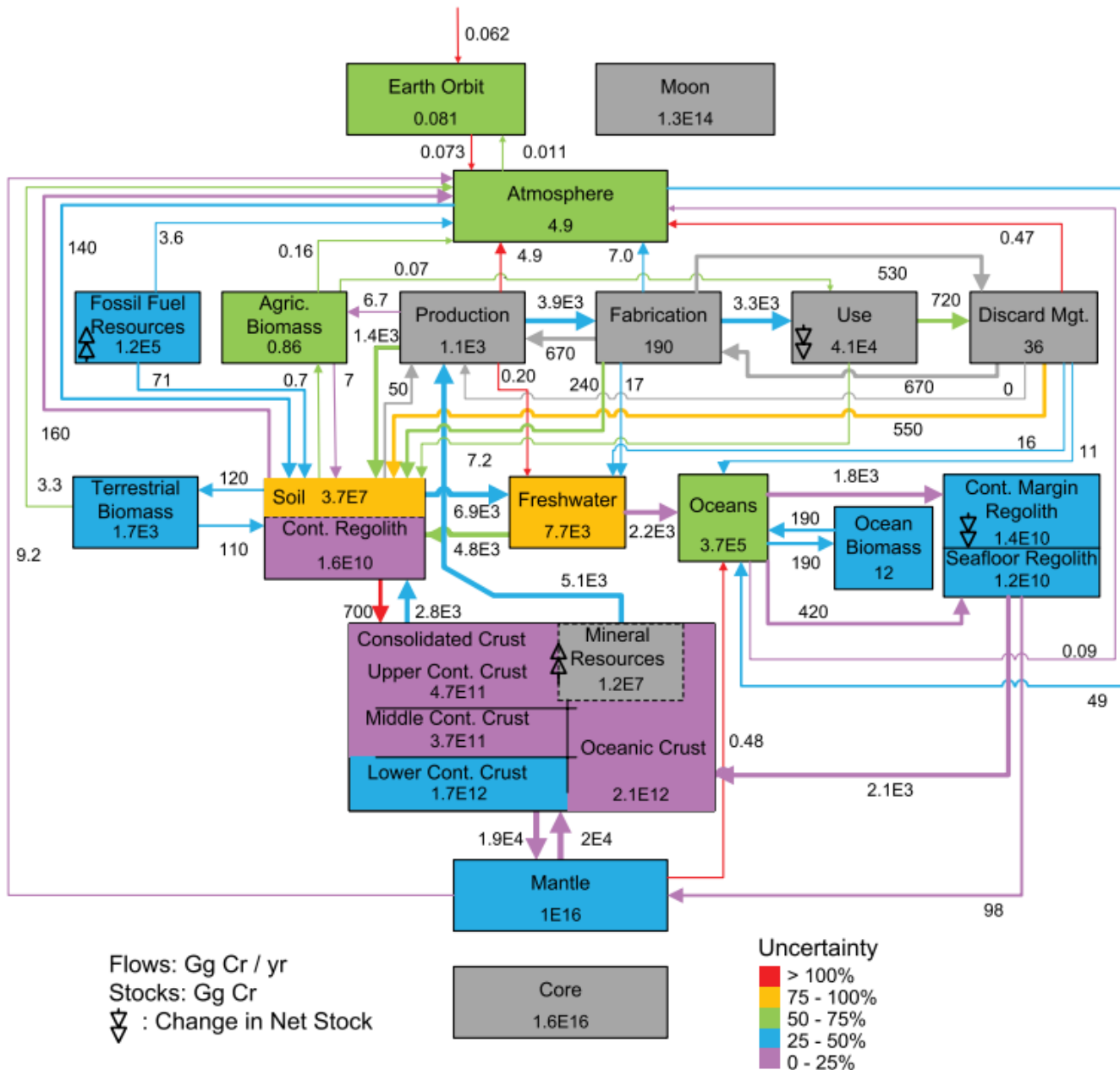
Структура промышленных блоков цикла



Не показаны: природные потоки – атмосферные осадки, речной сток, выветривание и др., образование переходящих промышленных запасов в блоках «Добыча» и «Производство».

АБГХ-цикл хрома.

[Rauch, Расуна, 2009]
(данные на 2000 г.)



Антропогенное извлечение хрома из литосферы (добыча) в настоящее время в несколько раз превышает скорость выветривания и речной сток.

Степень использования добываемого Cr велика (до 65%). Значительная доля хрома возвращается в литосферу (хвосты обогащения – 28%, отходы производства – 5%, золоотвалы – 1%, складирование и захоронение мусора – 11%). На долю рассеяния в атмосфере, гидросфере и на поверхности почвы приходится около 1% добычи, что в сравнении с естественным глобальным речным стоком составляет примерно 1/30 долю.

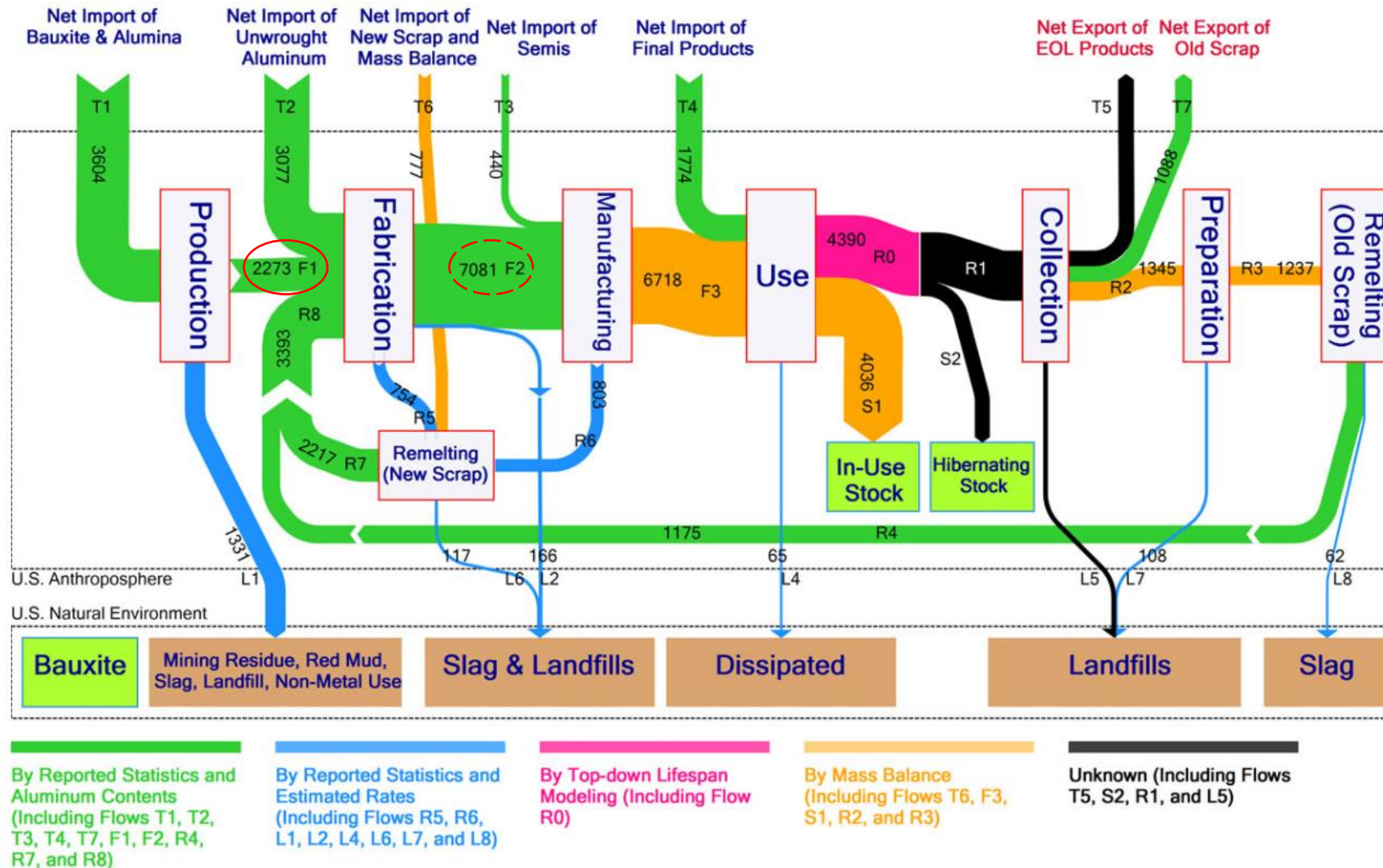
Таким образом, на глобальном уровне антропогенное влияние на круговорот Cr в биосфере невелико, и может проявляться только локально.

Высокое значение HNIndex для Cr – иллюзия, обязанная неправильной оценке антропогенной эмиссии Cr в биосферу.

Новые возможности в АБГХ-циклах

1. Для количественной оценки потоков в промышленном блоке АБГХ-цикла широко используется экономическая и технологическая информация.
2. Масштабы образования отходов и эмиссии в атмосферу и гидросферу оцениваются через коэффициенты производственных потерь на разных этапах производственного цикла, по которым имеется обширная отраслевая и региональная статистика.
3. Это позволяет привязать эмиссию в окружающую среду к производству данного металла/элемента – экономическому показателю, для которого есть хорошие глобальные оценки.
4. Такой способ позволяет также учесть и региональные особенности развития производств.

Детализация промышленных блоков (на примере цикла AI)



- F1 - производство первичного AI
- F2 - суммарное потребление AI (с учетом переработки скрапа)

Выполненные количественные оценки антропогенного цикла AI показывают, что только от 6% до 7% переработанного AI было достоверно потеряно в окружающую среду. Судьба еще 25% остается неизвестной. Эта доля включает, в т.ч.; экспорт с продукцией, неучтенные переходящие запасы, потери при сборе отходов.

[По Chen W.-Q. Recycling rates of aluminum in the United States. // Journal of Industrial Ecology, 2013, 17(6), 926-938.]

Для многих химических элементов в качестве дополнительных блоков вводятся:

- «Сжигание ископаемого топлива»,
- «Сжигание растительности» и
- «Внесение удобрений».

По этим блокам нет непосредственной привязки к производству, и оценка проводится по объему и составу исходного вещества (угля, нефти, растительности, удобрений).

Отметим, что именно в блок «Сжигание ископаемого топлива» попадает использование этилированного бензина.

Статические и динамические модели циклов. Проблема накопления запасов.

Две важных особенности АБГХ-циклов:

1. Быстрая **изменчивость потоков во времени**, как вследствие разрастания мирового хозяйства, так и вследствие изменения технологий. Поэтому все данные должны быть привязаны по времени.
2. **Нестационарность** резервуаров (нехарактерная для моделей биогеохимических циклов, в которых условие стационарности резервуаров обычно принимается «по умолчанию»).

Базовое соотношение резервуарных моделей:

$$\frac{dM_i}{dt} = \sum J^+ - \sum J^-$$

Если $\frac{dM_i}{dt} \neq 0$, масса компонента в резервуаре («запасы») меняется. Это особенно важно для блока «Использование», для которого характерен экспоненциальный рост запасов почти по всем элементам.

Например, в результате развития промышленного и жилищного строительства запасы Fe, Cr, Cu и других элементов (металлоконструкции, арматура, электропроводка и пр.) непрерывно растут из-за большого срока службы зданий и сооружений. Оценить темпы этого роста помогает расчет параметра

$$\tau_i = \frac{M_i}{dM_i/dt},$$

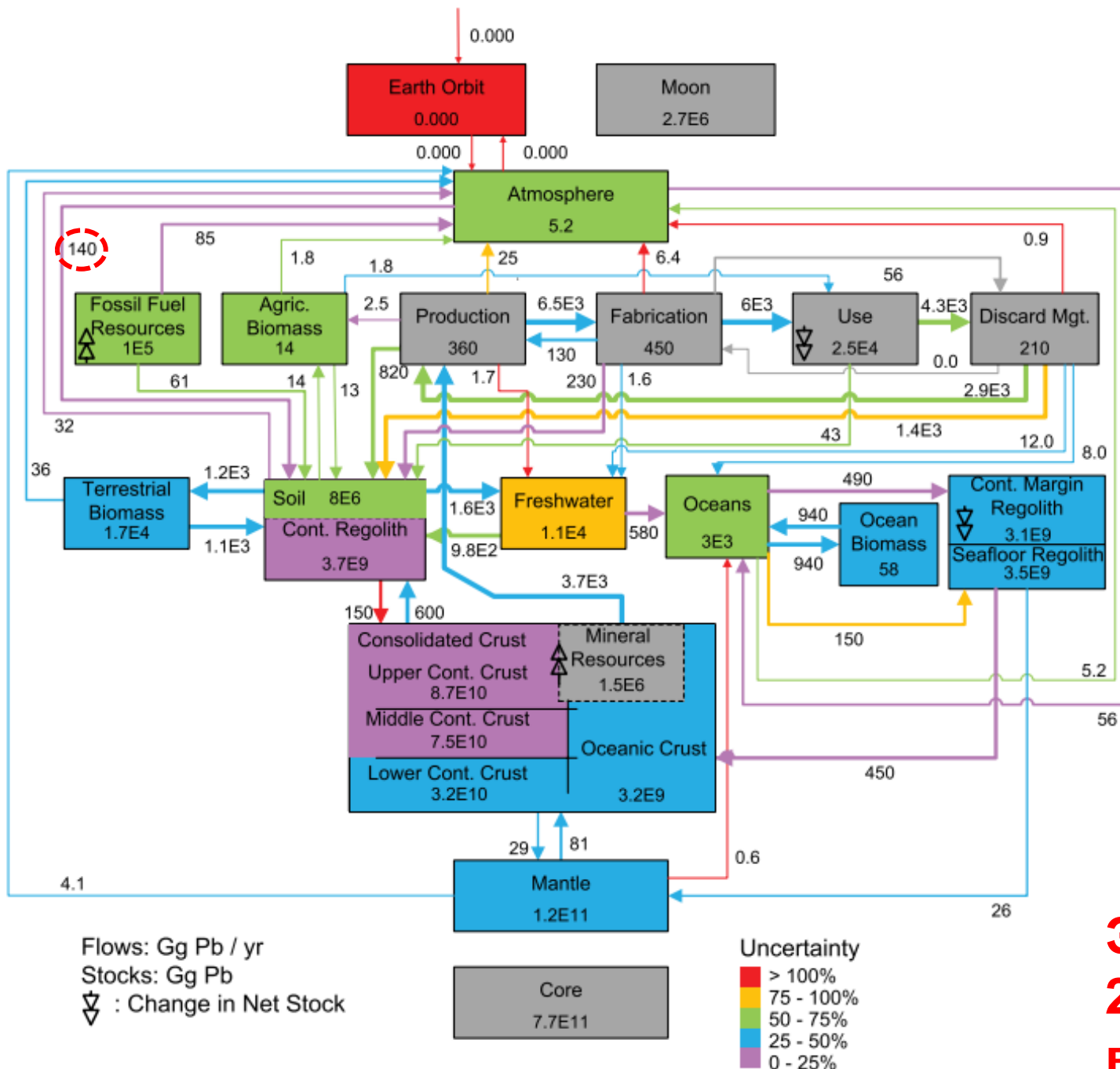
(τ – эквивалент понятия «время пребывания», используемого в моделях стационарных циклов.)

АБГХ-цикл свинца. [Rauch, Расуна, 2009] (данные на 2000 г.)

Общие пропорции цикла Pb

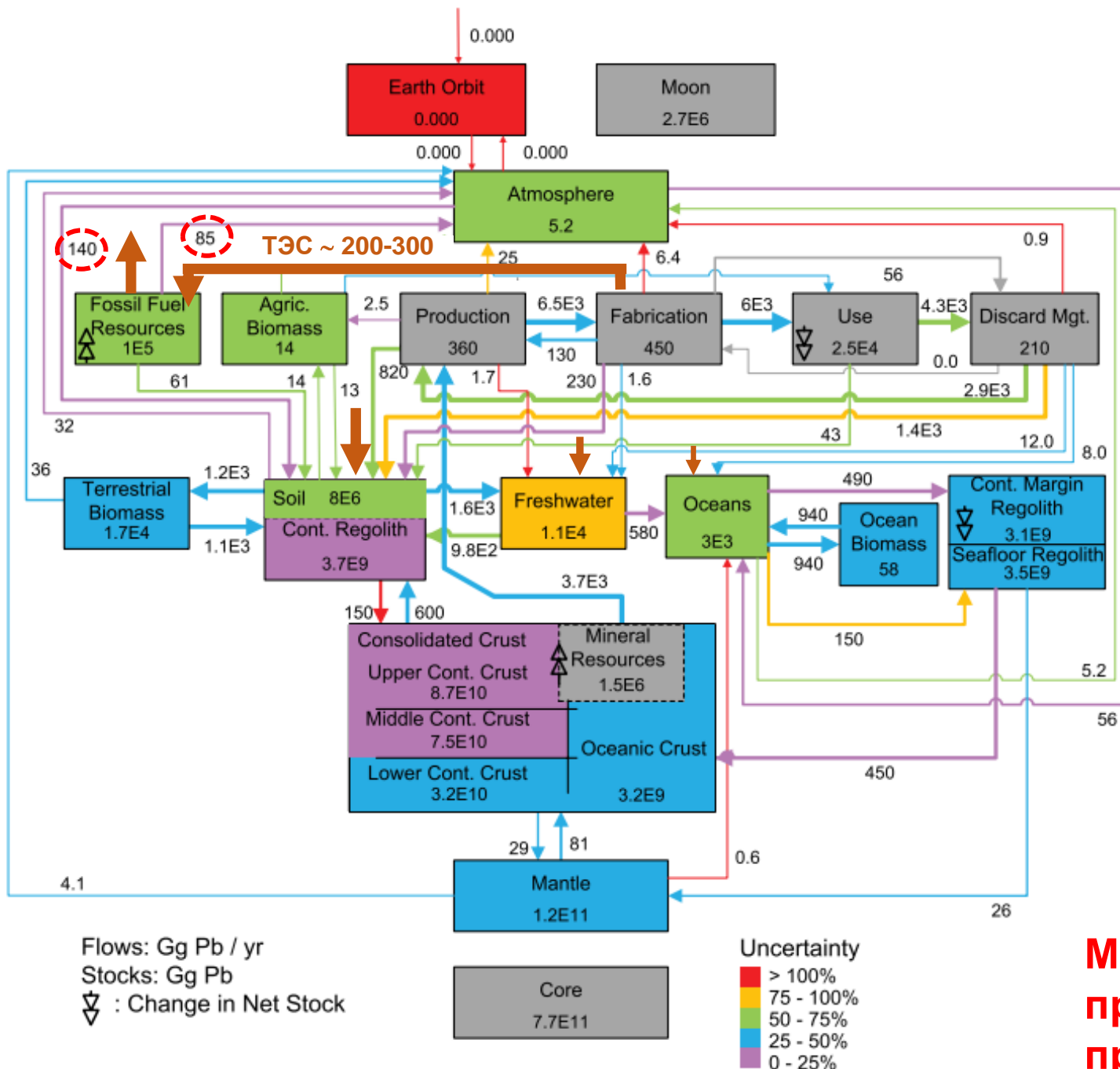
Поток	тонн/год	%
Полезная продукция	6 000 000	≅ 100
Добыча первичного Pb	3 700 000	62
Складирование на грунт (суммарно)	2 500 000	42
Техногенное рассеяние на почву	141 000	2,4
Техногенная эмиссия в атмосферу	119 000	2
Природная эмиссия в атмосферу	77 000	
Техногенная эмиссия в гидросферу	23 300	0,4
Речной сток (смешанный источник)	580 000	

60 % Pb в атмосферных осадках в 2000 г. имели антропогенное происхождение.

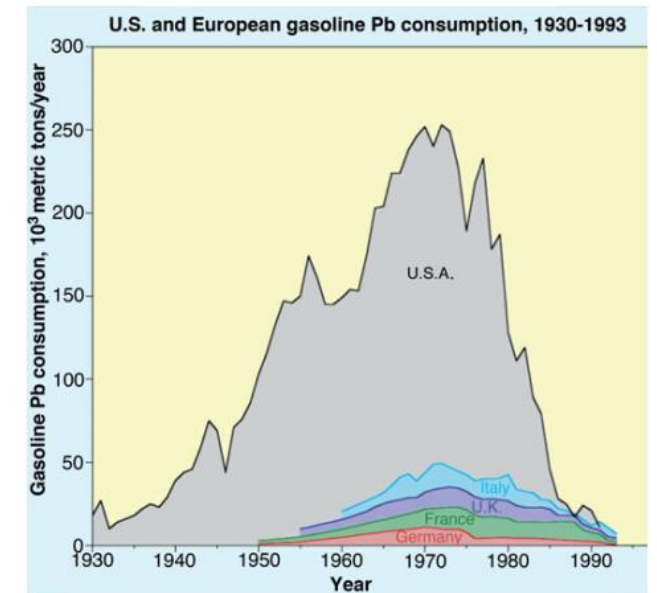


Эмиссия Pb в биосферу на 2000 г. составляла около 8% от величины добычи.

АБГХ-цикл свинца. [Rauch, Расуна, 2009]



Вклад этилированного бензина
 Потребление тетраэтилсвинца (ТЭС) в США и Зап. Европе (по Boyle et al., 2014).



Продукты сгорания ТЭС перераспределились через атмосферу на почву и водную поверхность

Максимум эмиссии Pb в биосферу пришелся на 1970-1980-е годы и сильно превышал более позднее время.²¹

АБГХ-цикл свинца. [Rauch, Расуна, 2009] (данные на 2000 г.)

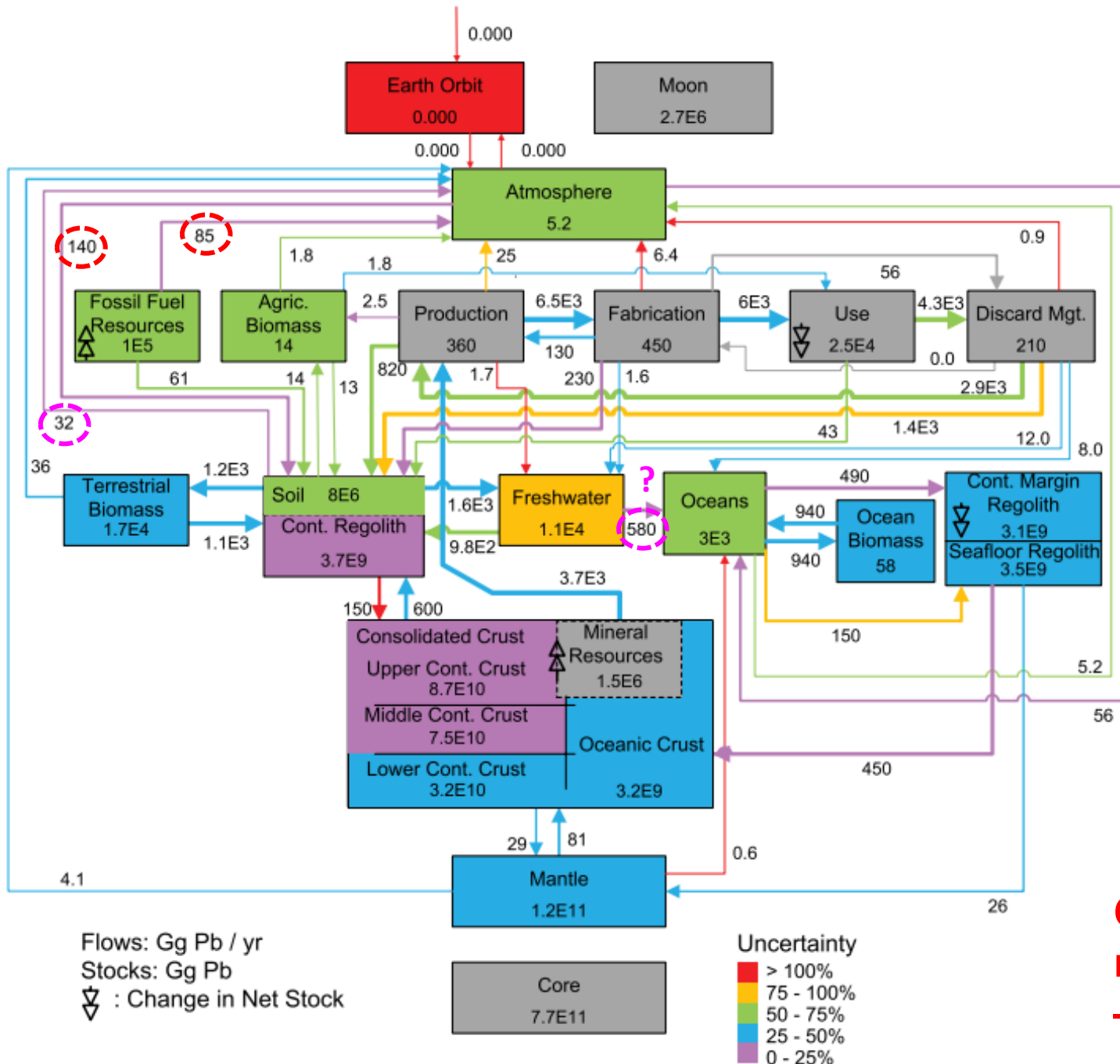
Вторичное свинцовое загрязнение

Поток Pb с поверхности почвы в атмосферу рассчитан по общему потоку пыли и среднему содержанию Pb в почве (27 г/т). Он, возможно, недооценен, поскольку аэротехногенное загрязнение почв сосредоточено в их самом верхнем слое.

Поток Pb в речном стоке (570 тыс.т/год) рассчитан по общему стоку взвешенного вещества и среднему содержанию Pb в континентальных осадках (17 г/т).

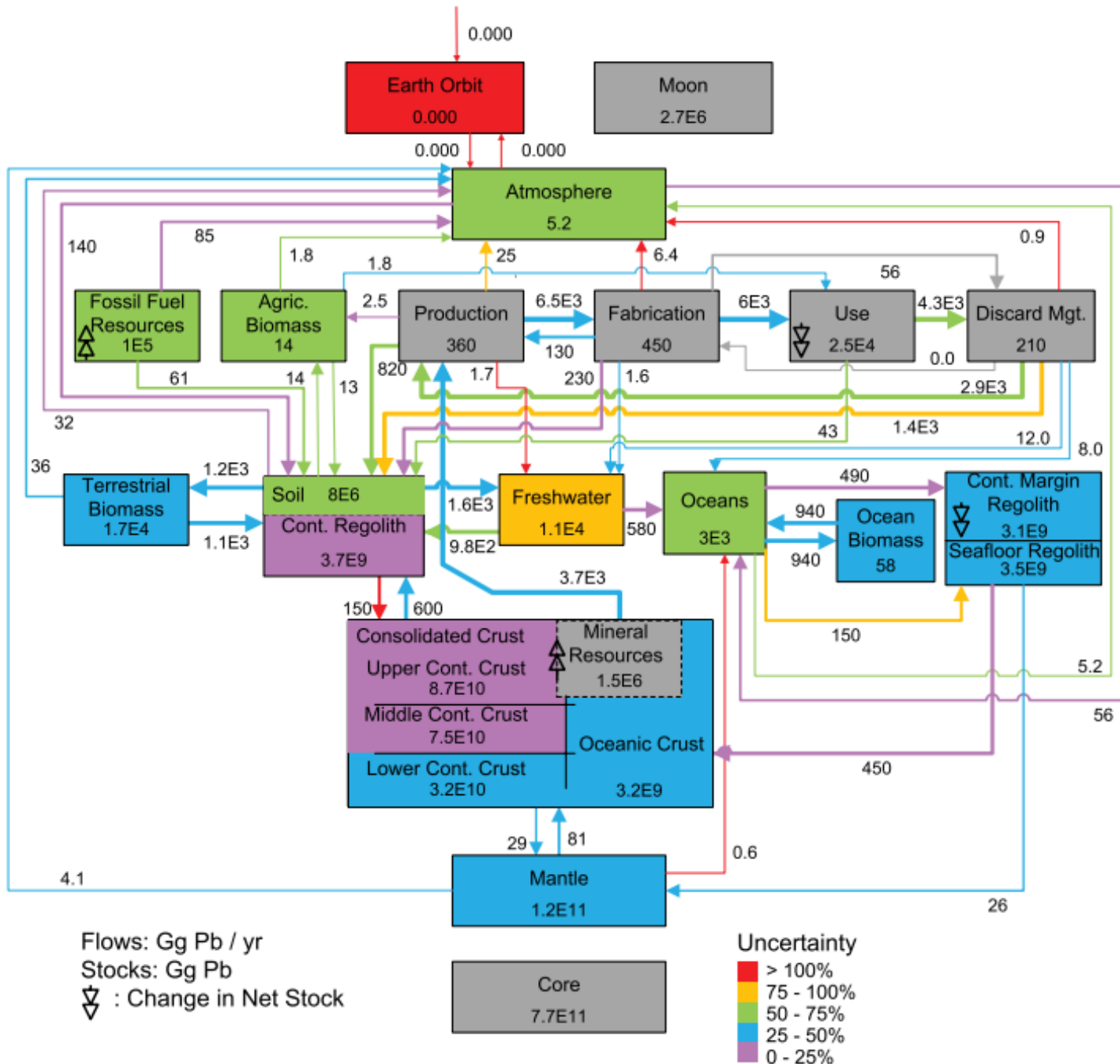
Фактические данные по речному стоку (Viers et al., 2009) дали существенно большую величину – 930 тыс.т/год.

Отношение $Pb/Al \times 10^3$ в речном стоке по данным (Viers et al., 2009) равно 0,7 при величине для верхней континентальной коры 0,41. Это показывает, что до 40% Pb в речном стоке имеют антропогенное происхождение.



**Современные почвы – это
вторичный источник загрязнения Pb
– «отложенный штраф» цивилизации.**

АБГХ-цикл свинца. [Rauch, Расуна, 2009]



Накопление запасов в блоке
«Использование»

Согласно приведенным данным, для Pb
 $\frac{dM_i}{dt} = \sum J^+ - \sum J^- > 0$

и запасы свинца удваиваются с периодом (τ) 15 лет.
 Для других элементов это время составляет:

- Fe – 43 года
- Al – 27 лет
- Cu – 32 года
- Zn – 56 лет.

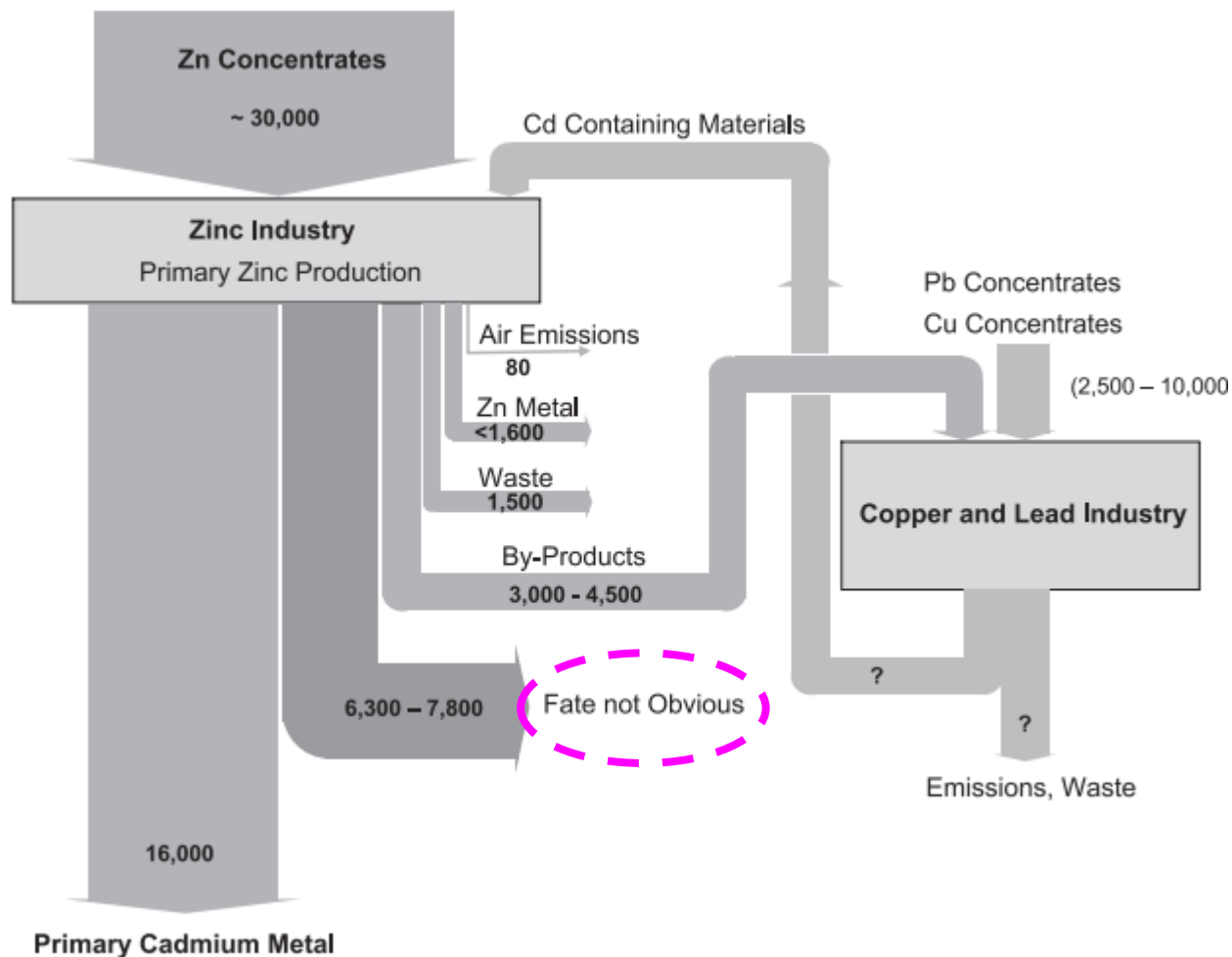
(Причина малого τ для Pb – он используется главным образом для автомобильных аккумуляторов.)

Повторное использование (рециклинг) увеличивает суммарные запасы в производственном цикле, при этом относительные темпы накопления снижаются.

Проблемы при разработке моделей АБГХ- циклов микроэлементов, используемых в техногенезе.

1. Для микроэлементов, в цикле которых участвуют летучие соединения (Hg, Se, I) оценки природных потоков недостаточно надежны.
2. Для микроэлементов, находящихся в добываемых рудах в примесном и рассеянном состоянии (As, Cd, Ga, Ge, In, ...) основная часть вещества, извлеченного из литосферы теряется на этапе добычи. Эти потери пока плохо поддаются оценке и анализу.
3. Технологические данные не всегда адекватно отражают фактические потери и возможную эмиссию элементов в окружающую среду (Cd, As, ...).

Технологические потери Cd при переработке Zn-руд. [По Achternbosch et al., 2009]



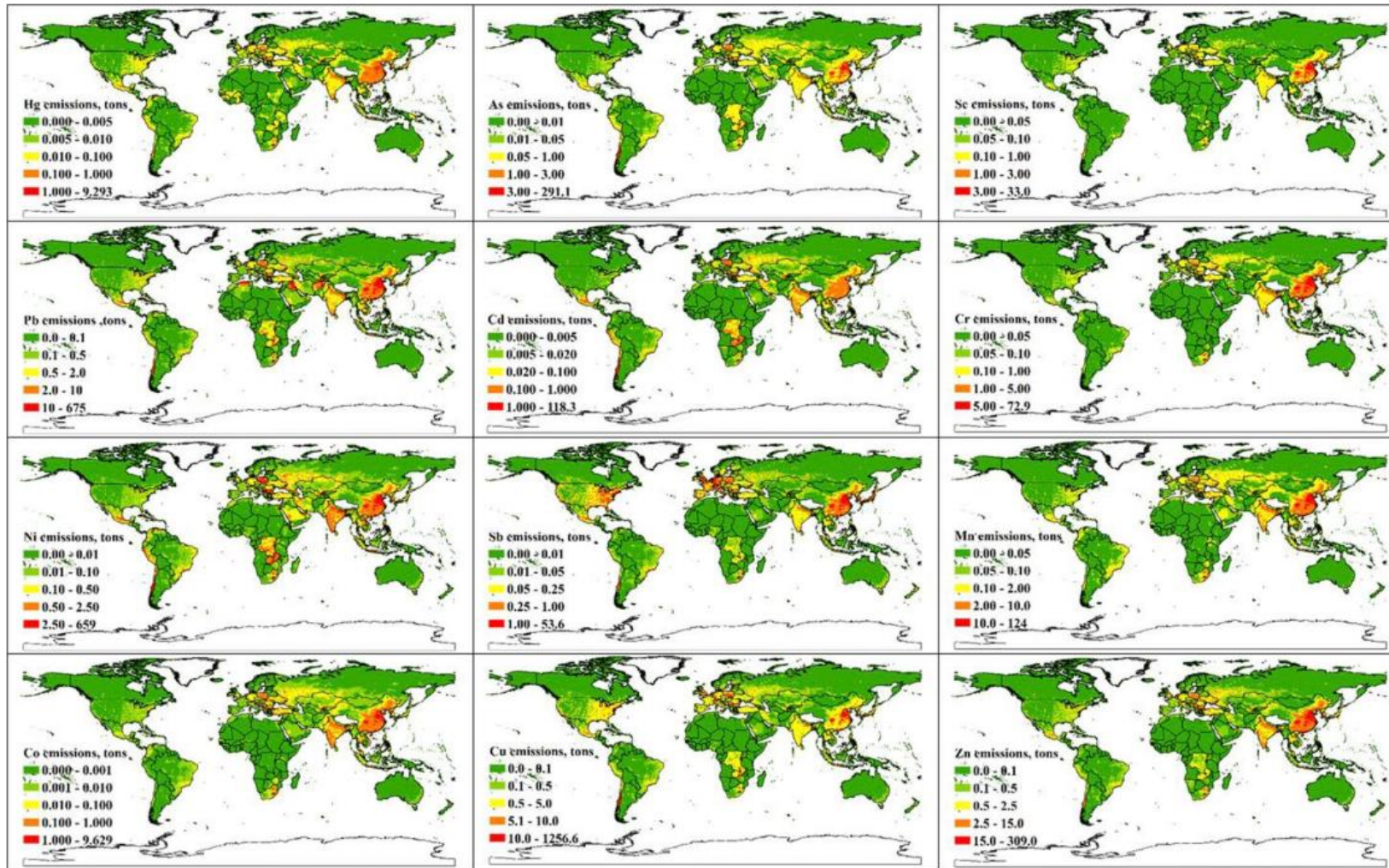
Главный источник Cd – переработка цинковых (сфалеритовых) руд.

Отношение Cd/Zn в исходном сфалерите $\geq 0,003$. При годовой добыче Zn 13 млн. т (2021 г.) это должно дать около 40 тыс. т Cd.

Фактическое производство Cd 23 тыс. т.

Где недостающий кадмий?

Ограничения моделей АБГХ- циклов



Не выполняется условие однородности глобальных резервуаров – атмосферы и гидросферы.

В динамических моделях для повышения надежности прогнозов требуется переход на региональный уровень, что на порядки увеличит трудоемкость исследований. Это ограничивает эффективность применения АБГХ-циклов.

[Данные Zhu et al., 2020: антропогенная эмиссия опасных элементов (Hg, As, Se, Pb, Cd, Cr, Ni, Sb, Mn, Co, Cu, Zn) в атмосферу].

Выводы:

1. Расчет АБГХ-циклов позволяет существенно приблизиться к реальной картине воздействия человека на миграцию элементов в биосфере.
2. Ограничение метода связано с пространственной неоднородностью человеческой деятельности. Переход в рассмотрении циклов на региональный уровень ведет к многократному увеличению объема исследований.

АБГХ- циклы могут быть использованы далеко не для всех эколого-геохимических проблем, например, таких, как:

- Загрязнение грунтовых вод мышьяком в тропических странах;
- Накопление суперэкотоксикантов в трофических цепях;
- и т.д.

