**Распространение кислорода.**

Кислород (лат. Oxygenium) – химический элемент VI группы периодической системы Менделеева: атомный номер 8, относительная атомная масса 15,9994.

Кислород был одновременно получен шведским ученым К. Шееле в 1773 г. и английским химиком Дж. Пристли в 1774 г. В 1777 г. А. Лавузье объяснил процессы дыхания и горения и дал название кислороду oxygenium – рождающий кислоты.

При нормальных условиях кислород представляет собой бесцветный газ, не имеющий запаха, состоит из двухатомных молекул, имеет несколько бóльшую плотность, чем воздух, и плохо растворим в воде.

Кислород имеет высокую электроотрицательность (3.5 по шкале электроотрицательностей) и является сильным окислителем. Он способен соединяться со многими элементами, образуя оксиды. Реакции образования оксидов очень экзотермичны, и это во многих случаях может приводить к возгоранию соединяющегося с кислородом элемента либо образующегося соединения [4].

Кислород – наиболее распространенный элемент твердой земной коры, гидросферы, живых организмов. Его кларк в литосфере – 47 %, еще выше кларк в гидросфере – 82 % и живом веществе – 70 %. Известно свыше 1400 кислородосодержащих минералов, в которых его спутниками являются десятки элементов периодической системы. Кислород – циклический элемент классификации В. И. Вернадского, он участвует в многочисленных круговоротах различных масштабов – от небольших, в пределах конкретного ландшафта, до грандиозных, связывающих биосферу с очагами магматизма. [2]

На долю кислорода приходится приблизительно половина всей массы земной коры, 89 % массы мирового океана. В атмосфере кислород составляет 23 % массы и 21 % объема [4].

На земной поверхности зеленые растения в ходе фотосинтеза разлагают воду и выделяют свободный кислород (О2) в атмосферу. Как отмечал Вернадский, свободный кислород – самый могущественный деятель из всех известных химических тел земной коры. Поэтому в большинстве систем биосферы, например в почвах, грунтовых, речных и морских водах, кислород выступает настоящим геохимическим диктатором, определяет геохимическое своеобразие системы, развитие в ней окислительных реакций. За миллиарды лет геологической истории растения сделали атмосферу нашей планеты кислородной, воздух, которым мы дышим, сделан жизнью [1].

Количество реакций окисления, расходующих свободный кислород, огромно. В биосфере они в основном имеют биохимическую природу, т. е. Осуществляются бактериями, хотя известно чисто химическое окисление. В почвах, илах, реках, морях и океанах, горизонтах подземных вод – везде, где имеются органические вещества и вода, развивается деятельность микроорганизмов, окисляющих органические соединения.

Ранее считалось, что свободный кислород в земную кору проникает только до уровня грунтовых вод. Однако гидрохимики сделали важное открытие – в горах, особенно в аридных зонах, свободный кислород проникает с подземными водами на глубины более 1 км. [2].

В большинстве природных вод, содержащих свободный кислород – сильный окислитель, существуют органические соединения – сильные восстановители. Поэтому все геохимические системы со свободным кислородом неравновесны и богаты свободной энергией. Неравновесность выражена тем резче, чем больше в системе живого вещества.

Везде в биосфере, где воды, не содержащие свободный кислород (с восстановительной средой), встречают этот газ, возникает кислородный геохимический барьер, на котором концентрируются Fe, Mn, S и другие элементы с образованием руд этих элементов.

Ранее господствовало заблуждение, что по мере углубления в толщу земной коры среда становится более восстановительной, однако это не полностью отвечает действительности. На земной поверхности, в ландшафте, может наблюдаться как резко окислительные, так и резко восстановительные условия.

Окислительно-восстановительная зональность наблюдается в озерах – в верхней зоне развивается фотосинтез и наблюдается насыщение и перенасыщение кислородом. Но в глубоких частях озера, в илах происходит только разложение органических веществ.

Ниже биосферы, в зоне метаморфизма, степень восстановленности среды часто уменьшается, как и в магматических очагах.

Наиболее восстановительные условия в биосфере возникают на участках энергичного разложения органических веществ, а не на максимальных глубинах. Такие участки характерны и для земной поверхности, и для водоносных горизонтов.

В целом в биосфере осуществляется более резкая, чем в нижних частях земной коры и мантии, дифференциация кислорода. Об этом говорят кларки концентрации кислорода в разных системах [2]:

|  |  |
| --- | --- |
| Ультраосновные породы | 0,8 |
| Каменные метеориты | 0,7 |
| Земная кора | 1,0 |
| Извержение породы: |  |
| основные | 0,8 |
| средние | 0,8 |
| кислые | 1,03 |
| Биосфера и ее производные: |  |
| глины и сланцы | 1,1 |
| гидросфера | 1,8 |
| живое вещество | 1,5 |
| каменный уголь | 0,3 |
| нефть | 0,08 |
| антрацит | 0,02 |

Ведущая роль живого вещества в геохимической истории кислорода выявляется, таким образом, очень отчетливо.

Существенное внимание уделяется кислороду при изучении вод мирового океана. Растворенный в морской воде кислород заимствуется из атмосферы на контакте воды с воздухом. Он образуется также при фотосинтезе морских растений. С другой стороны, кислород потребляется при дыхании живых организмов и при окислении различных веществ моря, главным образом органического детрита.

Растворимость кислорода в морской воде зависит от температуры и солености, во всех океанах существует слой с минимальным содержанием кислорода, глубина которого меняется в зависимости от географии. Слои с минимальным содержанием кислорода в океане наиболее часто приурочены к поверхности одной и той же плотности – σt = 27,2 / 27,3 [3].

Причины равновесия между динамическим притоком и биохимическим потреблением в слое минимального содержания кислорода обусловлены главным образом биохимическим расходом кислорода и характером распределения в море органического вещества. Важной причиной минимума кислородного содержания является существование в океане горизонта перерыва.

Расход кислорода за несколько лет в воде слоя с минимальным содержанием, равно как и в воде глубоководного слоя, весьма незначителен. Органическое вещество в вертикальной колонне воды, по крайней мере до слоя с минимальным содержанием кислорода, поступает с ее собственной площади поверхности и этим объясняется дефицит кислорода. Дефицит кислорода тесно связан с увеличением содержания в морской воде углекислоты и с локально протекающим окислительным разложением органического вещества [1].

Результаты масс-спектрометрических исследований изотопного состава растворенного в морской воде воздушного кислорода показали, что между величиной отношения О18/О16 и количеством кислорода, растворенного в морской воде на разной глубине, существует значительное расхождение отрицательного знака. Использовав в качестве стандарта отношение О18/О16 в воздухе (0,2039%), удалось установить, что разница между процентным содержанием О18 и таковым воздуха с глубиной постепенно возрастает, достигая максимума в +0,006% в слое с минимальным содержанием кислорода, располагающемся на глубине около 700 м. После прохождения слоя с минимальным содержанием кислорода снова уменьшается, падая на глубине 2870 м примерно до +0,001%. Кислород, освобождающийся при фотосинтезе, имеет более низкую величину отношения О18/О16, чем атмосферный кислород; по его данным, фактор фракционирования равен 0,983. Это должно приводить к уменьшению относительного количества О18 в растворенном в морской воде кислороде, так как этот кислород частично производится фитопланктоном.

С другой стороны, кислород в морской воде поглощается при дыхании живых организмов, при бактериальных процессах, при окислении органического детрита и т.д.; при этом легкий изотоп кислорода поглощается избирательно. Вследствие этого следует ожидать, что находящийся в воде остаточный кислород по сравнению с воздухом должен быть относительно обогащен О18. Фактор фракционирования изотопов кислорода при процессах поглощения кислорода, растворенного в морской воде, равен 0,991. Необходимо отметить, что азот в газе, растворенном в воде океана, так же как и атмосферный азот, имеет нормальный изотопный состав [3].

Историческая геохимия кислорода. Согласно геологическим данным, в Архее (свыше 2,5 млрд. лет назад) свободного кислорода в атмосфере отсутствовал или содержался в ничтожном количестве. Об этом свидетельствует отсутствие кислорода в атмосферах других планет солнечной системы. Фотодиссоциация и другие физико-химические процессы приводили лишь к появлению незначительного количества кислорода, который быстро расходовался на реакции окисления. Биосфера этой эпохи существенно – в ней не было реакций окисления свободным кислородом, а следовательно, столь характерных для современной земной поверхности красны, бурых желтых почв, илов, осадочных пород. Кислородные барьеры отсутствовали, окислительно-восстановительные условия были недифференцированными. На земной поверхности, вероятно, преобладала глеевая среда, менее восстановительная, чем в современную эпоху.

Появление зеленых растений знаменовало новый качественный этап в истории Земли как планеты. Появился свободный кислород в атмосфере и гидросфере. Главную его массу в то время, вероятно, накопили водоросли океана, т. к. в Докембрии, а возможно еще в нижнем Палеозое (до середины Девона), представляла собой примитивную пустыню с редкими растениями. Появление свободного кислорода оказало огромное влияние на зону гипергенеза материков – из восстановительной она стала окислительной. Материки в то время были сплошной зоной окисления, поскольку аккумуляция органического вещества и восстановительные барьеры отсутствовали. Таким образом, развитие жизни привело еще в Докембрии к смене восстановительной зоны гипергенезе окислительной, т. е. кислородом.

В Девоне возникли лесные ландшафты, началось углеобразование, и в понижениях суши формировались участки с дефицитом кислорода, с резковосстановительной средой. На повышенных элементах рельефа в почвах и корах выветривания продолжала господствовать окислительная среда. Тогда, около 350 млн. лет назад, начался продолжающийся до сих пор окислительно-восстановительный этап гипергенеза с развитием в ландшафтах резкоокислительных и резковосстановительных условий. Трахаться в жопу. В ландшафтах возникли кислородные барьеры и связанные с ними концентрации Fe, Mn, Co, S и других элементов.

Кислород в ноосфере. При сжигании топлива ежегодно расходуются миллиарды тонн атмосферного кислорода. В некоторых промышленно развитых странах его сжигается больше, чем вырабатывается в результате фотосинтеза. Таким образом, в ноосфере изменяется круговорот кислорода, в будущем возможно уменьшение его содержпния в атмосфере, последствия чего необходимо учитывать.

**Формы кислорода**

**Озон**

Озон – один из аллотропов кислорода. Это голубой газ, обладающий небольшой растворимостью в воде. При низких концентрациях он нетоксичен, но при концентрациях свыше 100 миллионных долей становится токсичным [4]. Образуется О3 в стратосфере в результате физико-химических реакций под действием ультрафиолетового излучения или разрядов атмосферного электричества (грозы). Его общая масса невелика и при нормальном давлении составила бы слой мощностью 1,7 – 4 мм, но даже такой слой способен задерживать губительную коротковолновую радиацию Солнца. Возник озоновый экран в начале Палеозоя 600 млн. лет назад [2].

Озон – эндотермичное и очень неустойчивое соединение. При высоких концентрациях он взрывоопасен. О3 способен реагировать с алкенами, расщепляя их двойные связи в процессе озонолиза. При этом образуются органические соединения, которые называются озонодами [4].

**Соединения кислорода**

Атом кислорода имеет во внешней оболочке шесть электронов, два из которых неспарены. Он может присоединять еще два электрона, в результате чего происходит заполнение его p-орбиталей и образуется оксидный ион О2–. В таком состоянии кислород имеет степень окисления – 2. атом кислорода может обобществлять два своих неспаренных 2р-электрона с другими атомами, образуя две ковалентные связи, как, например, в молекуле воды. Благодаря относительно малым размерам своих атомов и высокой электроотрицательности кислород способен стабилизировать атомы других элементов с высокой степенью окисления.

Оксиды. Кислород образует много разнообразных бинарных соединений с другими элементами.

Существуют оксиды металлических и неметаллических элементов. Оксиды металлов, как правило, обладают основными свойствами, а оксиды неметаллов – кислотными. По этой причине металлические оксиды обладают способностью соединяться с оксидами неметаллов, образуя соли. Также оксиды могут обладать свойствами ионных (CaO) либо ковалентных соединений (CO2).

Классификация оксидов по составу не проводит различия металлическими и неметаллическими оксидами либо ионными и ковалентными. Нормальные оксиды – связь между каким-либо элементом и кислородом (MgO, SO3, SiO2). Пероксиды – связи между элементом и кислородом и между двумя атомами кислорода (Na2O2, H2O2). Пероксиды – сильные окислители. Смешанные оксиды – это смесь двух оксидов (P3,O4).

Кроме этого, оксиды классифицируются по кислотным или основным свойствам. Основные оксиды металлов с низкими степенями окисления реагируют с кислотами, образуя соль и воду, а растворяясь в воде, образуют щелочи (MgO, CaO). Кислотные оксиды обычно представляют собой простые молекулярные оксиды неметаллов или d-элементов с высокими степенями окисления и, растворяясь в воде, образуют кислоты (SO3). К амфотерным оксидам принадлежат оксиды металлов с небольшой электроотрицательностью, проявляющие, в зависимости от условий, свойства и кислотных, и основных оксидов (ZnO). К числу амфотерных оксидов принадлежит вода. Нейтральные оксиды не реагируют ни с кислотами, ни с основаниями и не образуют солей (NO, N2O) [4].

Органические соединения. Существует огромное количество кислородосодержащих органических веществ.

Спирты – это вещества, состоящие из углеводородных радикалов с одной или несколькими гидроксильными группами –ОН. Фенолы – соединения с одной или несколькими группами –ОН, присоединенными к бензольному кольцу. Эфиры – два углеводородных радикала, соединенные атомом кислорода (R – O – R’) или циклические эфиры.

Кислород встречается в органических соединениях в составе карбонильной(=С=О) и карбоксильной групп (–СООН). Такие вещества называются альдегидами (R – C=O – H), кетонами (R – C=O – R) и карбоновыми кислотами. Существует также большое количество производных от карбоновых кислот. Карбоновые кислоты широко распространены в природе. Многие длинноцепочные кислоты и их сложные эфиры содержатся в жирах и маслах животного и растительного происхождения.

Кроме этого, в составе карбоксильных групп кислород входит в важнейшие биологоческие соединения, как аминокислоты, пептиды и белки.

Одновременно с карбоксильной и гидроксильной группами кислород входит в состав также немаловажных для живых организмов – углеводов.

Атом кислорода на ряду с этим входит с –СООН и/или –ОН в состав таких соединений, как нуклеиновые кислоты, жиры и масла, фосфолипиды, гормоны, витамины, алкалойды и др. [4].

**Список литературы**

Мияки Я. Основы геохимии. – Л.: Недра, 1969.

Перельман А. И. Атомы спутники. – М.: Наука, 1990.

Перельман А. И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989г.

Фримантл М. Химия в действии: Перевод с английского. – М.: Мир, 1991.