




Химия окружающей среды

Лектор: к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии Василенко Т.А.



Основная цель изучения химии окружающей среды - продемонстрировать различные масштабы, скорости и типы природных химических процессов, существующих на Земле и влияние на них различных загрязняющих веществ. Кроме того, показать четкую взаимосвязь между химией веществ, связанных с техногенной деятельностью человека и геохимией Земли.


Основное значение этого предмета состоит в понимании того, как протекают природные геохимические процессы и как они действовали в различных периодах существования нашей планеты, чтобы количественно учесть последствия антропогенного вмешательства человека в химические процессы в биосфере.



Геохимическая история планеты

- Земля относится к так называемой группе каменных планет солнечной системы и состоит из твердых, в основном силикатных пород. Земля – несколько сплюснутый у полюсов эллипсоид с экваториальным радиусом 6378 и меридиональным – 6358 километров. Средний радиус орбиты составляет 150 млн. км.
- Земля третья планета солнечной системы, её расположение таково, что на поверхность попадают умеренно теплые солнечные лучи. В этих условиях происходило охлаждение земной атмосферы, из водяных паров образовалась водная оболочка земли. В воде под живительными лучами Солнца возникла жизнь, которая в дальнейшем способствовала обогащению атмосферы кислородом.
- С расцветом жизни возник человек, а вместе с ним «ноосфера» - область активной деятельности человека (по В.И. Вернадскому), которая представляет в наше время важную геологическую силу.

- В соответствии с концепцией О.Ю. Шмидта более 5 млрд. лет назад в результате «Большого взрыва» из газовой-пылевой облака образовалось Солнце. Из оставшейся части облака, вращающегося вокруг Солнца, формировались планеты Солнечной системы, в том числе и Земля.
- Первоначально Земля была холодной, но благодаря распаду радиоактивных элементов она разогрелась, температура в ее недрах достигла выше 1000°C . В результате твердые породы начали плавиться и распределяться определенным образом: в центре – самые тяжелые. А на поверхности – самые легкие. Под влиянием высокой температуры вещества вступали в химические реакции.
- Атмосфера Земли в то время была *бескислородной*. В ее состав входили азот, водяной пар, углекислый газ, сероводород, аммиак, метан и др. Свободный кислород, который выделялся из мантии, быстро расходовался на процессы окисления.

- 
- Затем наступил период охлаждения планеты. Температура на поверхности Земли снизилась до 100°C . Началась конденсация водяного пара в атмосфере, пошли проливные дожди, продолжавшиеся тысячелетия. Горячая вода заполняла впадины земной поверхности.
 - Эту концепцию развили или углубили в своих работах в 1924 году А.И. Опарин, в 1929 году английский биолог Дж. Холдейн и в 1947 году английский физик Джон Бернал. Процесс формирования первых органических соединений на Земле называют *химической эволюцией*.

Химический состав геосфер и распространённость химических элементов в окружающей среде

Химический состав атмосферы (без паров воды и пыли), масс. %.

Доля остальных элементов ничтожно мала.

N ₂	75,51
O ₂	23,01
CO ₂	0,046
Ar	1,28
Ne	0,0012
He	0,00007
Kr	0,0003
Xe	0,00004

Химический состав геосфер и распространённость химических элементов в окружающей среде

Химический состав океанической воды, масс. %. В ничтожных количествах в океанической воде присутствуют практически все элементы.

O	85,89
Mg	0,13
Br	0,0066
H	10,8
S	0,0088
C	0,002
Na	1,07
K	0,037

- Среднее содержание химических элементов в земной коре было впервые вычислено в 1889 г. американским ученым Ф.У. Кларком. Впоследствии им эти данные неоднократно уточнялись. Академиками В.И. Вернадским и А.Е. Фероманом было предложено называть среднее содержание элементов в земной коре «кларками».

O	47,00
Fe	4,65
K	0,50
Mn	0,10
Si	29,50
Ca	2,96
Mg	1,87
P	0,093
Al	8,05
Na	2,5
Ti	0,45
F	0,066
Ba	0,062
Остальные элементы	0,2

Теории возникновения жизни

- Креационисты утверждают, что жизнь создана высшей силой, Творцом.
- Сторонники теории самозарождения (витализма) утверждали, что возможно самозарождение живых организмов. Теория самозарождения была господствующей в средние века.
- Теория биохимической эволюции показывает возможный путь зарождения жизни на Земле естественным путем, когда химическая эволюция создает предпосылки для появления живых организмов при наличии определенных условий.
- Теория панспермии заключается в следующем: существуют зародыши жизни, рассеянные по всей Вселенной и они способны заселить любую планету, если условия на ней окажутся пригодными для развития жизни.
- Теория направленной панспермии. В 1973 г. английский физик Ф. Крик и американский биохимик Л. Оргел, выдвинули предположение, что происхождение жизни на Земле – следствие целенаправленной деятельности внеземной цивилизации, существовавшей задолго до образования нашей планеты и с помощью космического аппарата пославшей на Землю "семена" жизни. По их мнению, один из аргументов в пользу космического

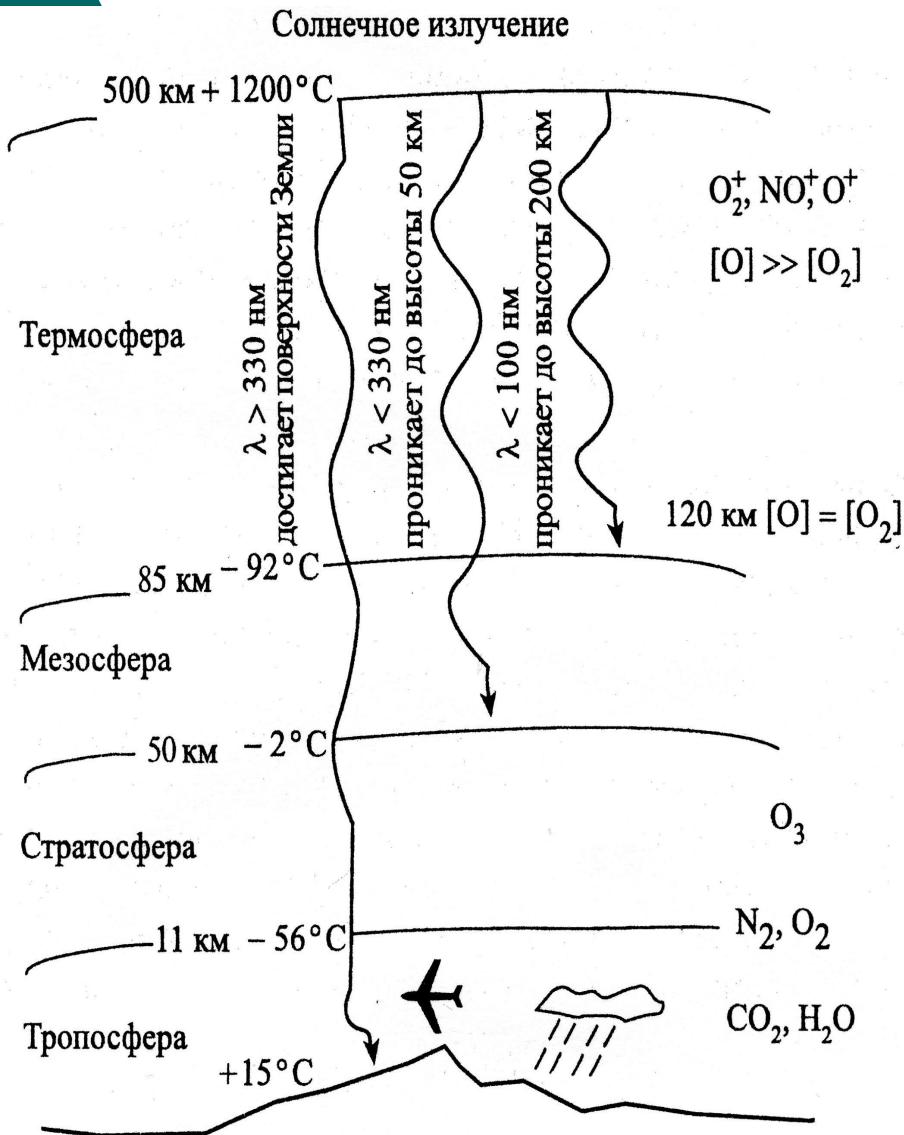
Теории возникновения жизни

- Возраст Земли составляет 5–7 млрд. лет. Все планеты проходят стадию раскаленного тела, температура на поверхности Земли в это время была более 4000 С. Когда температура снизилась и стала меньше 1000 С, вода, находившаяся в первичной атмосфере Земли, образовала мировой океан. В первичной атмосфере не было кислорода, атмосфера была "восстановительной". В ней были пары воды, аммиак, сероводород, метан, двуокись углерода, водород.
- Очень продуктивной оказалась гипотеза советского академика А.И.Опарина, предполагающая возможность зарождения жизни на Земле. В 1924 г. А.И.Опарин предположил, что появлению живых организмов предшествует абиогенное образование в атмосфере и океане органических соединений за счет энергии мощных грозовых разрядов, жесткого ультрафиолетового и радиоактивного излучения. Затем образуются биополимеры, которые концентрируются в *коацерватах*. В коацерватах идет эволюция органических молекул, появляются молекулы, придающие устойчивость коацерватам и способные к самовоспроизведению.

Химический состав живого вещества

- В живых организмах обнаружены почти все элементы периодической системы, но кларки большинства из них очень малы. Живое вещество состоит из пяти элементов: O – 70%; C – 18%; H – 10,5%; N – 0,3%; Ca – 1,2%, в сумме составляющих 98,8%.
- Живое существо богато водой, некоторые животные (медузы и др.) содержат почти 100% воды, млекопитающие имеют более 60% воды. Остальные элементы присутствуют в очень незначительных количествах.
- Живым веществом за всю геологическую историю по сути были существенно изменены геохимические процессы верхней части земной коры, тропосферы, гидросферы, создана единая динамическая саморегулирующая система – биосфера, а по В.И. Вернадскому в наше время – «*ноосфера*».

Структура и состав атмосферы



- Атмосфера - газовая оболочка Земли, которая является надежным экраном защищающим жизнь от космического холода и от воздействия высокочастотных компонентов солнечной и космической радиации.
- › По химическому составу современная атмосфера состоит из 78,08 % азота, 20,95 % кислорода, 0,93 % аргона и 0,0324 % углекислого газа.
- › Атмосферу подразделяют на: термосферу, стратосферу, тропопаузу, тропосферу.
- › В нижняя атмосферы - тропосфере, характерно конвекционное движение воздуха.
- › В стратосфере на высоте 15...30 км находится озоновый слой, под воздействием высокочастотного ультрафиолетового излучения из молекула кислорода образует озон:
 $O_2 \rightarrow O_3$

Структура и состав атмосферы

- Верхняя граница тропосферы изменяется в течение года: летом она выше, зимой ниже. У полюсов верхняя граница тропосферы колеблется в диапазоне 8... 10 км, у экватора – в диапазоне 16...18 км, в умеренных зонах - в диапазоне 9...12 км.
- Именно в тропосфере образуются облака и здесь сосредоточен основная масса водяного пара. Масса самой тропосферы составляет приблизительно 80 % массы всей атмосферы. Температура в тропосфере убывает с высотой (на 0,6 °С на каждые 100 м) и в верхней границе тропосферы достигает -50...-70 °С.
- Между тропосферой и стратосферой существует слой в 1...2 км (тропопауза), где господствуют очень сильные воздушные потоки воздуха, перемещающиеся со скоростью 150...300 км/ч.
- Температура воздуха в нижних слоях тропосферы является показателем *погоды* (кратковременных метеорологических условий местности) и *климата* (устойчивых годовых циклов погодных условий).
- Важную роль в формировании погоды и климата играют термодинамически активные примеси (ТАП) - переменные составные части атмосферы, способные сильно влиять на состояние воздуха и распределение в атмосфере тепла.
- Важнейшей ТАП является водяной пар, что обусловлено особыми свойствами воды, прежде всего высокой теплоемкостью, большой энергией парообразования и конденсации.

Структура и состав атмосферы

- В тропопаузе температура достигает $-55...-60^{\circ}\text{C}$, затем в стратосфере наблюдается рост температуры с увеличением высоты и температура в стратопаузе (на высоте 55 км) достигает значений, близких к $-5...0^{\circ}\text{C}$. Область, где с высотой растет температура, называется *инверсионной*. Поскольку холодный воздух более плотный, по сравнению с теплым, то в *инверсионной* области в стратосфере, наблюдается относительная устойчивость к вертикальным перемещениям масс.
- Выше расположена *мезосфера*, верхняя граница которой достигает 80...85 км над уровнем моря и где наблюдается снижение температуры с высотой до -90°C .
- В стратосфере и более высоких слоях под воздействием солнечной радиации молекулы газов диссоциируют на атомы (выше 80 км диссоциируют H_2 и CO_2 , выше 150 км – O_2 , выше 300 км – N_2). На высоте 100...400 км в ионосфере происходит также ионизация газов, на высоте 320 км концентрация заряженных частиц (O_2^+ , O_2^- , N_2^+) составляет $\sim 1/300$ от концентрации нейтральных частиц. В верхних слоях атмосферы присутствуют свободные радикалы – OH^- , HO_2^- и др.

○ **Кислород** - самый распространенный на Земле химический элемент, его *кларк* равен 47. Еще выше концентрация кислорода в мировом океане – 85,7% и в живом веществе – 70%. Благодаря исключительно высокой химической активности, кислород играет особо важную роль в земной коре. Он определяет окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия растворов и расплавов, формирование геохимических объектов. Для него характерна как ионная, так и не ионная форма миграции в растворах. *Основные источники* поступления кислорода в атмосферу:

1) *Фотосинтез*;

2) *разложение воды* под действием ультрафиолетового излучения по схеме:



Круговорот кислорода



Озон

*Озон - аллотропная форма кислорода. Содержание озона в атмосфере достигает $3,3 \cdot 10^9$ т. Если весь озон атмосферы собрать и привести к нормальным условиям, то получим вокруг Земли *слой газа, достигающий 3...4 мм. Этот слой имеет жизненно важное значение для всего живого на нашей планете, т.к. именно он является своего рода фильтром, поглощающим ультрафиолетовое излучение Солнца и защищающим живое вещество планеты от губительного действия УФ-лучей.**

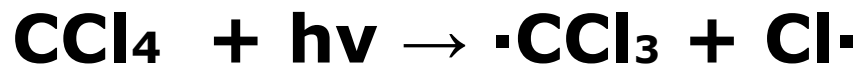
- Кроме того, *озоновый слой* поддерживает определенный *микроклимат* планеты, образуя *инверсионный слой*, препятствующий рассеиванию в космос тепловой энергии поверхности планеты.

Разрушение озонового слоя

- Существенным антропогенным фактором воздействия на озоновый цикл является поступление в атмосферу галогенуглеродов. Это, прежде всего *фреоны* - составная часть холодильных установок, аэрозольных упаковок. Поступающие в атмосферу хлорпроизводные инертны в тропосфере, их время жизни здесь оценивается десятилетиями. Со временем они диффундируют в стратосферу и подвергаются фотолизу при длине волны < 230 нм. Например, фреон фтортрихлорметан при поглощении энергии может диссоциировать с выделением радикала хлора по реакции:
 - **$\text{CFCl}_3 + h\nu \rightarrow \cdot\text{CFCl}_2 + \text{Cl}\cdot$ или $\text{CFCl}_3 + h\nu \rightarrow \cdot\text{C}\cdot\text{FCl} + 2\text{Cl}\cdot$**
 - аналогично идут реакции с дифтордихлорметаном:
 - **$\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$; $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \cdot\text{C}\cdot\text{F}_2 + 2\text{Cl}\cdot$**
- Полученные радикалы хлора участвуют по приведенной выше реакции в *хлорном цикле* разрушения озона.

Разрушение озонового слоя

- Поставщиками *оксидов азота* в атмосферу являются, кроме азотперерабатывающих предприятий, процессы разложения минеральных удобрений (*закись азота*), полеты ракет и сверхзвуковых самолетов (выброс оксидов азота и паров воды в стратосферу), ядерные взрывы (*оксиды азота*).
- По оценке ряда авторов поступление фторхлоруглеродов в атмосферу достигает 80% от общей антропогенной эмиссии хлорсодержащих. Однако имеют значение и другие соединений. Например, CCl_4 также может просачиваться в стратосферу и подвергаться фотолизу при действии кванта энергии с длиной волны < 250 нм.



Пары воды

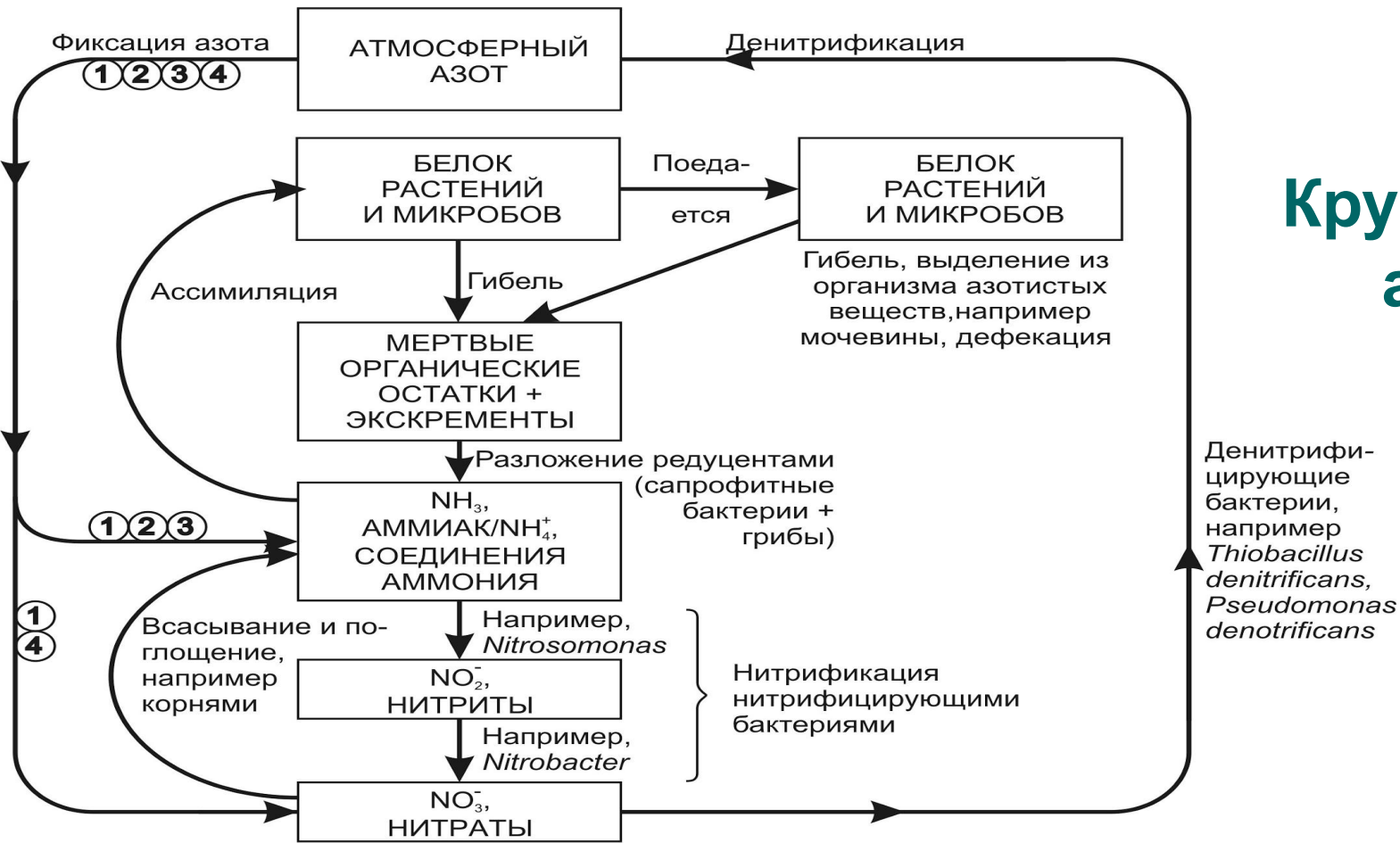
- Одним из важнейших компонентов атмосферы является *водяной пар*. В результате его конденсации образуются облака, сорбирующие в себя значительные количества атмосферных соединений, изменяя условия взаимодействия их между собой. С осадками в виде дождя, снега, града на поверхность Земли в результате вымывания возвращается большое количество атмосферных соединений,
- Поскольку на Земле достаточно источников образования водяного пара, на малых высотах концентрация его высока. Но содержание пара быстро убывает с высотой и в стратосфере остается постоянным по высоте, в пределах 2...4 мг/кг воздуха. Водяной пар легко диссоциирует под действием солнечного излучения:
- $$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}\cdot + \text{HO}\cdot$$
- Эта реакция характерна для высот более 70 км, куда проникает излучение с данной длиной волны.
- В стратосфере основной реакцией является взаимодействие с кислородом:



Азот и его соединения

- В атмосфере присутствуют различные соединения азота. Прежде всего, это оксиды: **N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5** . Наибольшее значение имеют первые три. Восстановленные формы представлены в атмосфере аммиаком (**NH_3**), аминами, амидами, содержатся в атмосфере нитриты и нитраты. Азот участвует вместе с ним в образовании белков и, несмотря на высокую концентрацию в атмосфере (78,1%), недоступен для большинства организмов.
- *Нитритный азот*, производимый почвообитающими и водными микроорганизмами, поглощается растениями и восстанавливается (при участии НАДФ· H_2 и НАД· H_2) в их листьях до аммония, который трансформируется в азот аминов и затем белков.
- Белки и другие формы органического азота, содержащиеся в биомассе, непрерывно поступают в среду в виде детрита, выделений и трупов. Подвергаясь воздействию редуцентов (бактерий, актиномицетов и грибов), они используются ими для собственных нужд и при этом

Круговорот азота



Процессы азотофиксации в порядке их значимости



Вещества



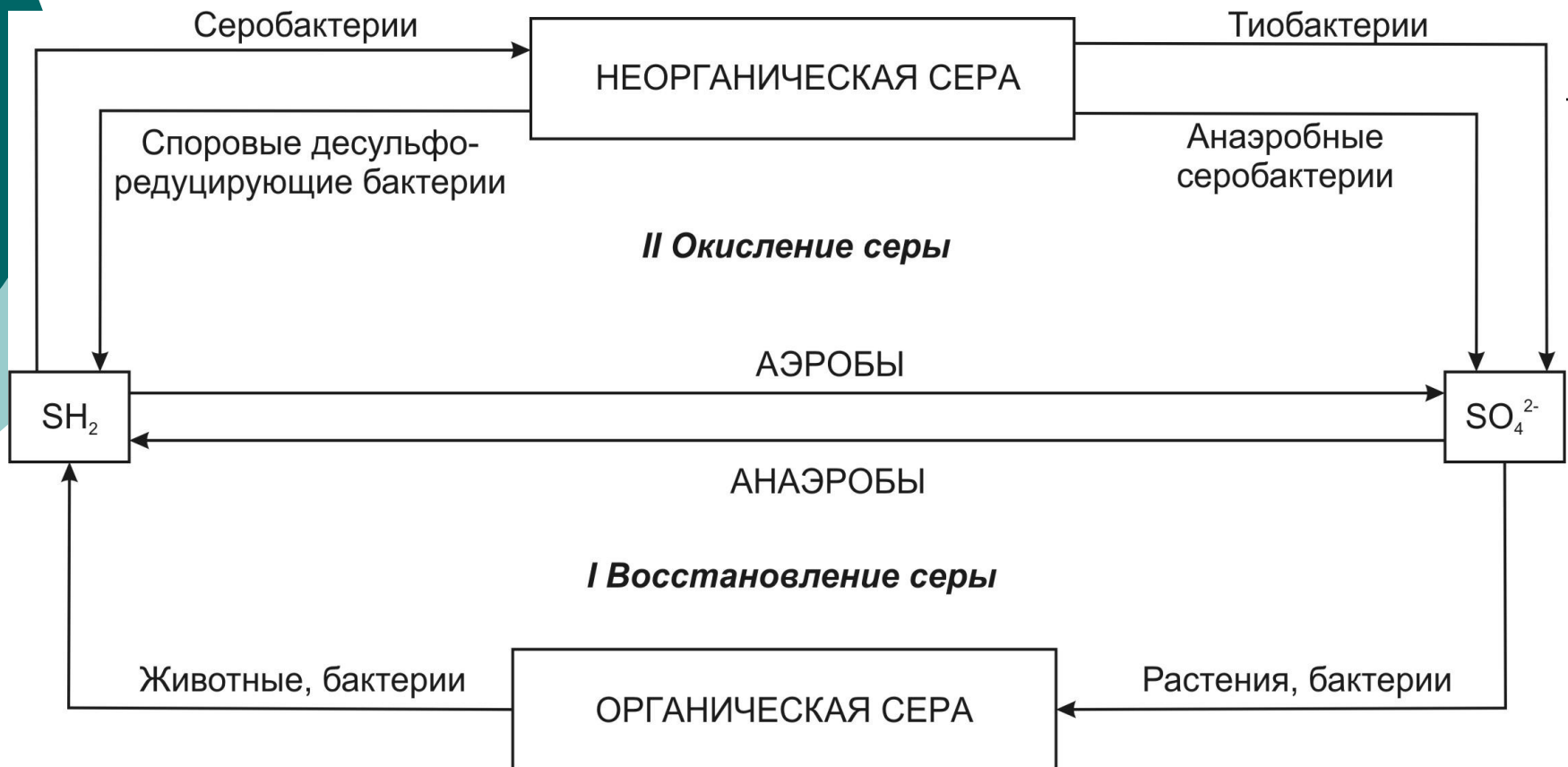
Процессы и организмы, которые в них участвуют

- ① Промышленная фиксация азота, например по технологии Габера
- ② Симбиотические бактерии (цианобактерии, *Rhizobium* в клубеньках бобовых)
- ③ Свободноживущие бактерии, например цианобактерии, *Azotobacter*, *Clostridium*
- ④ Действие физических сил природы, например молний и т.п., на кислород и азот

Сера и ее соединения

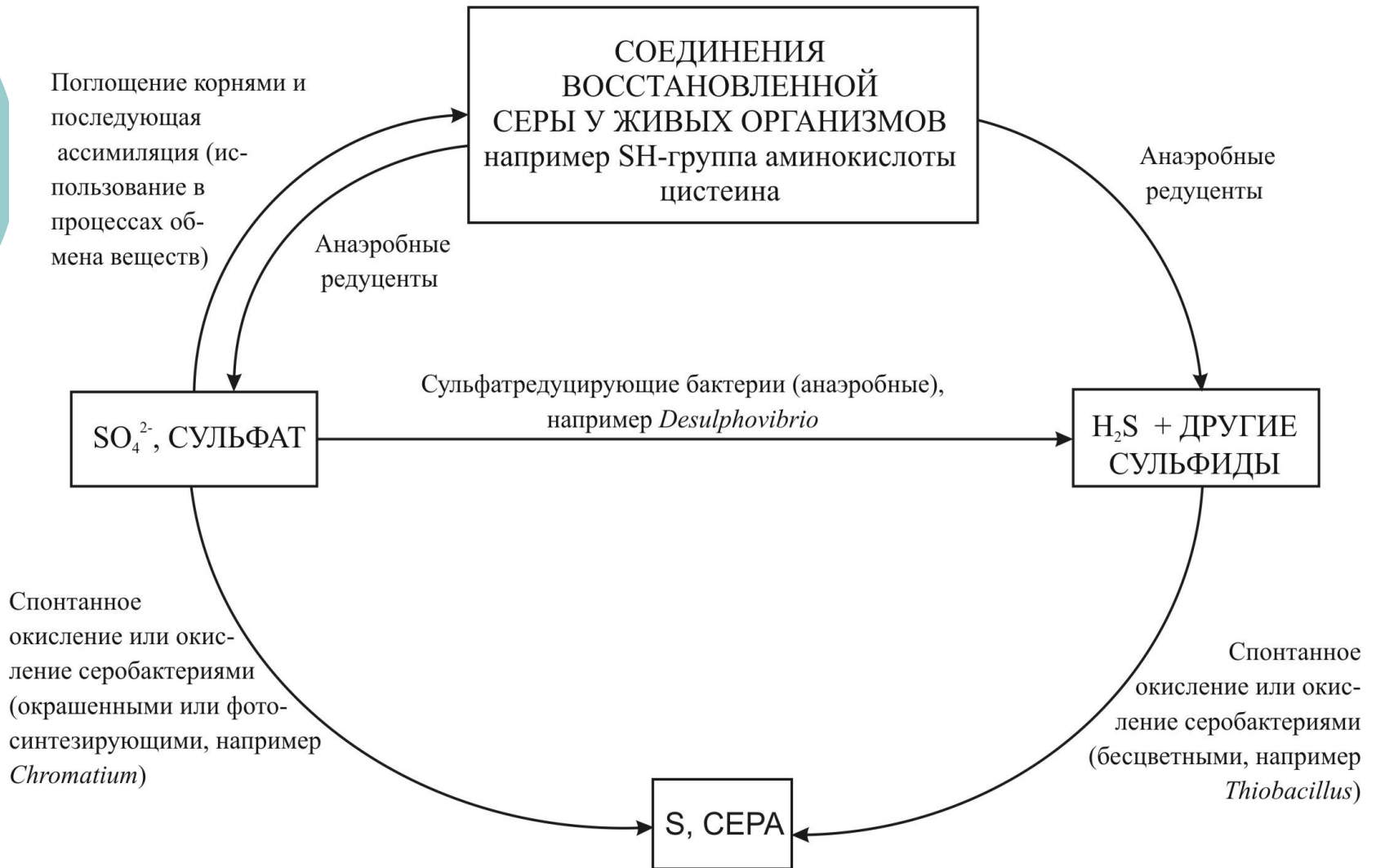
- В земной коре сера распространена в основном в виде сульфидов металлов и сульфатов, в океане содержится в виде растворимых сульфатов, в больших количествах в виде диметилсульфида $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, реже - в виде диметилдисульфида $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, которые устойчивы к окислению в океанической среде, но достаточно летучи и фотодиссоциируют в атмосфере.
- В почве сера содержится, в основном, в виде органических соединений восстановленной серы и в виде H_2S в почвенных газах.
- Пути поступления соединений серы в атмосферу различны. Эти соединения довольно многочисленны и разнообразны, однако основными являются сероводород и диоксид серы в газовой фазе, в меньшей степени триоксид серы, в также сульфаты в виде аэрозолей. Известно и существование в атмосфере других соединений серы, но в меньших количествах, по-видимому, в результате их быстрых превращений: это оксиды серы SO , S_2O , $(\text{SO})_2$, $(\text{SO}_3)_n$ и др., а также органические соединения: метилмеркаптан (CH_3SH) , этилмеркаптан $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH})$, сульфиды типа R-S-R , дисульфиды (R-S-S-R) и др.
- Более 50% соединений серы, поступающих в атмосферу, имеют биогенное происхождение, антропогенное – 12%.

Биохимический цикл серы



I – минерализации органической серы живыми организмами до H₂S; II – десульфификация

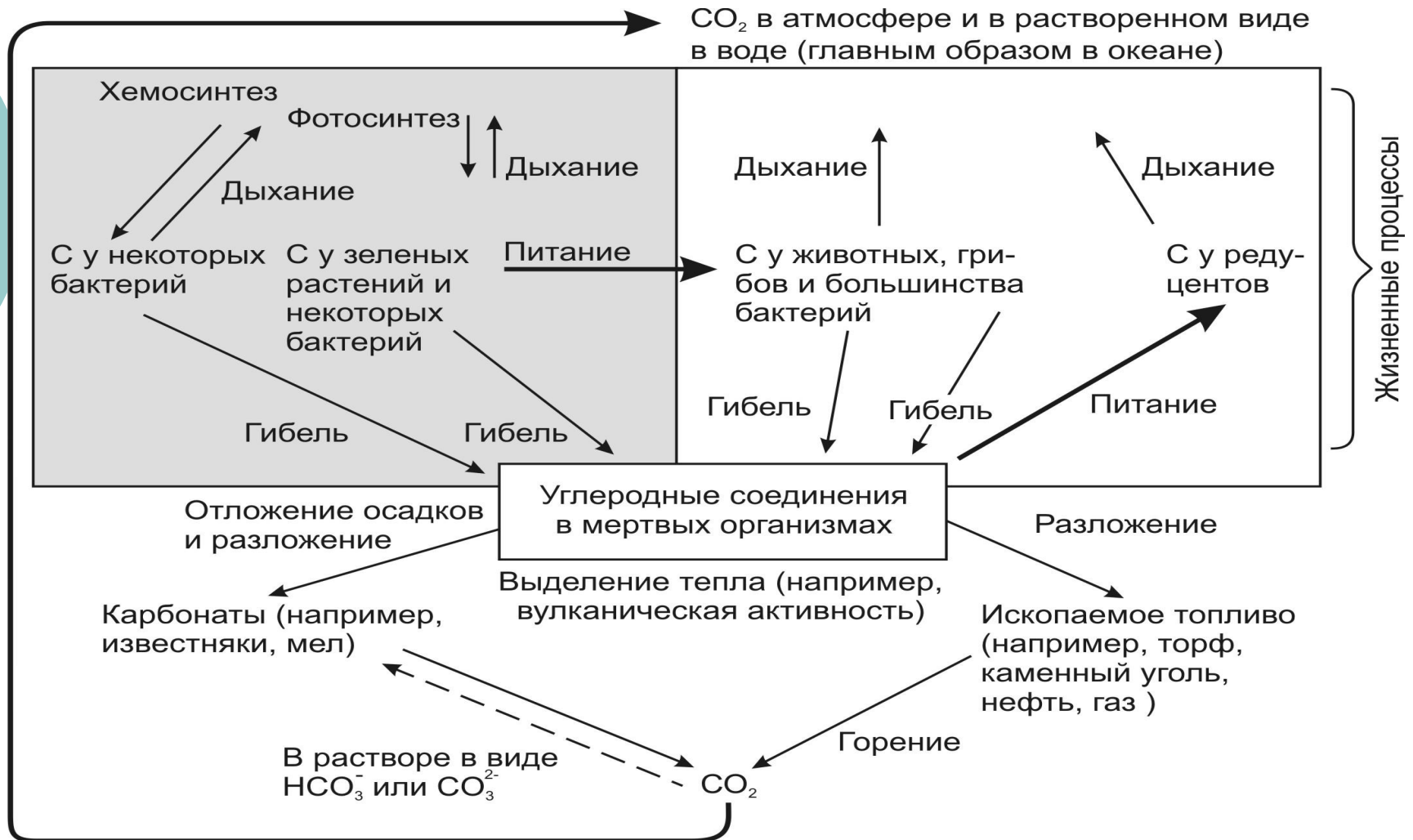
Биохимический цикл серы



Углерод и его соединения

- Содержание *углерода* в атмосфере Земли составляет 0,046% в форме двуокиси углерода и 0,00012% в форме метана. В земной коре его содержится 0,35%, а в живом веществе около 18%. С углеродом связан процесс возникновения и развития биосферы, именно углерод обуславливает огромное разнообразие и сложность строения веществ, он способен соединяться с большинством из элементов.
- В природе углерод существует в основном в двух формах: в виде отложений известняков биогенного происхождения и в виде углекислого газа. Несмотря на то что концентрация CO_2 в атмосфере невелика (0,03–0,04%), именно за счет него производится первичное органическое вещество, необходимое для биосферы.
- *Хранители углерода – живая биомасса, гумус, известковые осадочные породы и каустобиолиты.* Цикл оборота углерода гомосферы охватывает 300-400 лет. Этот элемент часто выходит из

Биохимический цикл углерода



Образование аэрозолей

- Различают два основных типа аэрозолей по способу их образования: *конденсационные* и *диспергационные*. Этим типам соответствуют следующие механизмы их образования: испарение материалов при нагревании с последующей их конденсацией; механические процессы дробления, растирания и др. - процессы горения с образованием частиц сажи, золы. Специфическим типом аэрозолей является *смог*, образующийся в результате фотохимических реакций с участием органических соединений.
- В результате конденсации паров воды, например, при адиабатном расширении газа, образуются *кучевые облака*, при смещении паров воды с холодным воздухом - *туман*. К образованию аэрозолей приводят различные химические реакции в атмосфере: горение фосфора на воздухе приводит к образованию мельчайших частиц P_2O_5 , при взаимодействии газообразных аммиака и хлористого водорода в атмосфере появляются частицы хлористого аммония и т.д.

Пути образования аэрозолей	Мт/год
<i>Естественным путем</i>	
Частицы почвы и пород	100-500
Лесные пожары	3-150
Морская соль	300
Вулканическая пыль	25-150
<i>Частицы, образующиеся из газовых выбросов</i>	
Сульфаты из H ₂ S	130-200
Аммониевые соли	80-270
Нитраты из (NO) _x	60-430
Углеводороды (выделение растений)	75-200
<i>Антропогенные пути</i>	
Непосредственная эмиссия частиц	10-90
<i>Частицы из газовых выбросов</i>	
Сульфаты из SO ₂	130-200
Нитраты из (NO) _x	30-35

Радиоактивные аэрозоли

- Опасным фактором антропогенного характера, который способствует ухудшению качества атмосферы, является загрязнение **радиоактивной пылью**. Так, при авариях на АЭС (или ядерных взрывах) большая часть радионуклидов образуется в результате деления урана-235 урана-238 и плутония-239. Установлено, что через несколько десятков секунд после взрыва образуются примерно 100 различных радио нуклидов, 29 из которых вносит наибольший вклад в радиоактивно загрязнение атмосферы через час, 20 – через двое суток, а 3 – через 100 лет. Особую потенциальную опасность для человека и животных представляет стронций-90 не только как долгоживущий элемент, но и как аналог кальция, способный заменять его в костях.
- Во время ядерных взрывов радионуклиды находятся в газообразном состоянии и по мере понижения температуры конденсируются в аэрозольное облако. Наиболее крупные частицы (диаметром более 40 мкм) выпадают из атмосферы и оседают на земной поверхности. Мелкие частицы (диаметром от 1 до 20 мкм) попадают не только в верхние слои тропосферы, но и в стратосферу, обуславливая так называемое глобальное загрязнение, сопровождающееся выпадением

Образование сульфатных и нитратных аэрозолей

- Образующийся диоксид серы подвергается дальнейшему окислению и превращению в триоксид серы. Наиболее вероятным может быть процесс:



- Летом примерно 55–70% переходит в SO_3 , зимой эта величина достигает лишь 30–35%. Исследования, проведенные над океанами, показали, что количество сульфатных форм в дневное время на 50% выше, чем в ночное. Все это подтверждает фотохимический процесс происхождения сульфатных частиц.
- Образовавшийся триоксид достаточно быстро превращается в серную кислоту в результате взаимодействия с парами воды. При взаимодействии с различными веществами серная кислота дает твердые частицы – сульфаты. Например, при взаимодействии с аммиаком образуются частицы сульфата аммония:



- Образовавшиеся мельчайшие кристаллы сульфата аммония являются зародышами для дальнейшей

Образование нитратных аэрозолей

- Обычно соединения азота окисляются до NO_2 , а конечным продуктом являемся газообразная азотная кислота. В летний период при интенсивном солнечном облучении скорость превращения диоксида азота в кислоту достаточно велика – до 50%. На рис. 1 приведен механизм образования нитратов в атмосферных аэрозолях. NO_2 переходит в азотную кислоту за 12-14 ч.

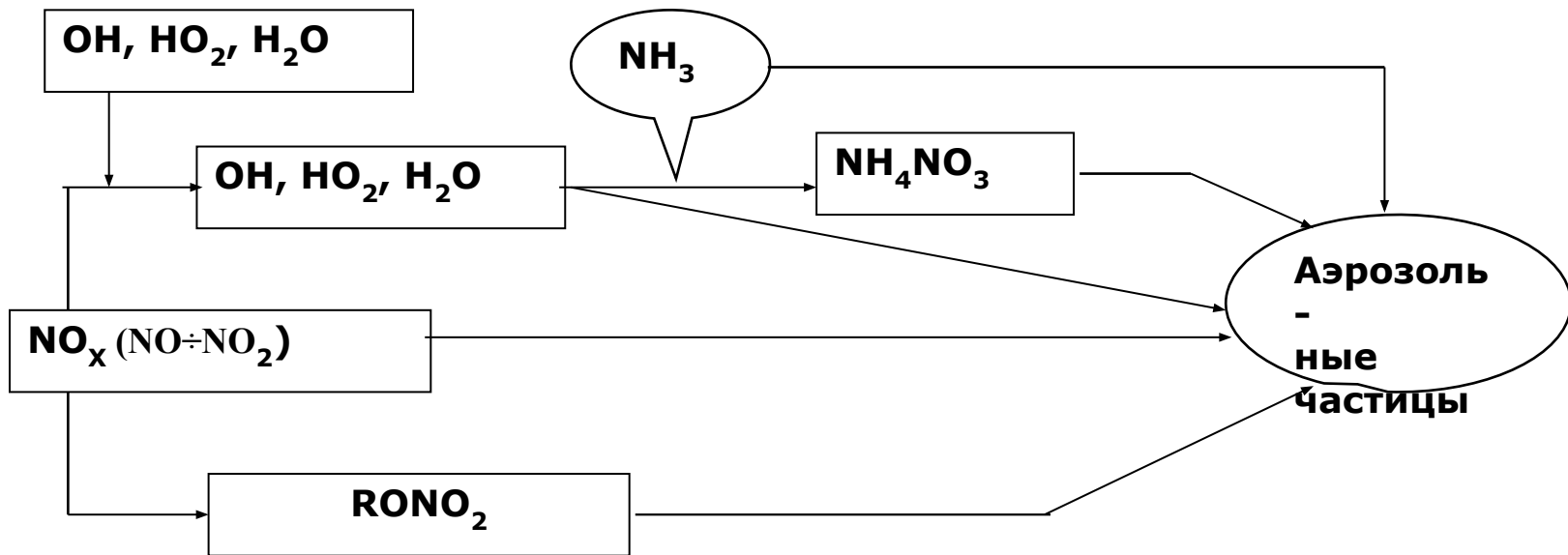
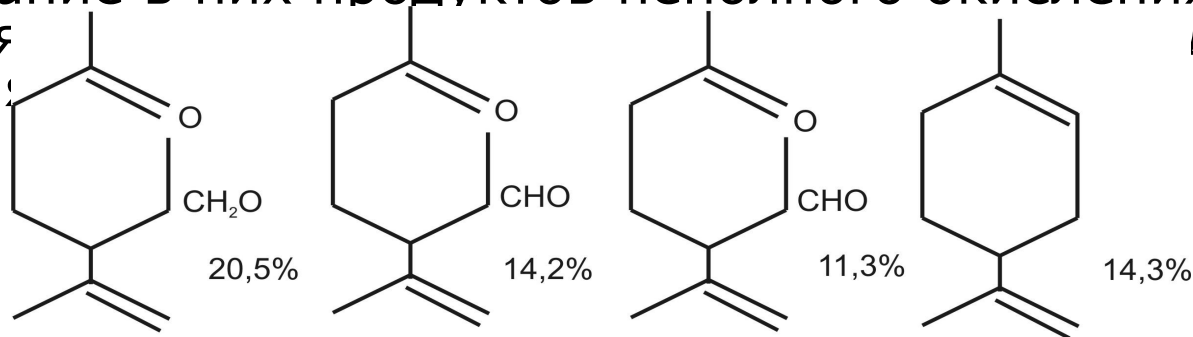


Рис. 1. Механизм образования нитратов в атмосферных аэрозолях

Органические аэрозоли

Из всех органических компонентов склонность к образованию аэрозолей наиболее присуща терпеновым углеводородам, которые выделяются растительностью. Склонность к образованию аэрозолей для органических соединений обусловлена двумя причинами - легкой окисляемостью и образованием продуктов склонных к конденсации. Этим условиям в большей степени удовлетворяют легкоокисляемые непредельные и ароматические углеводороды с числом углеродных атомов больше пяти. Над хвойными лесами, например, в летнее время можно наблюдать голубоватую дымку, которая представляет собой аэрозоль, возникший в результате фотохимического окисления терпенов, выделяемых хвойными деревьями. Опыты, проведенные в смоговых камерах, показывают, что, например, при взаимодействии лимонена и терпинолена с озоном в темноте, конверсия продуктов в аэрозольные частицы достигает 100%. При исследовании состава аэрозолей было обнаружено большое содержание в них продуктов неполного окисления терпенов.

Так, для состава: долю



Трансформации аэрозольных частиц

- Аэрозоли существуют в атмосфере от нескольких часов до нескольких дней (в стратосфере до 20...30 дней). Затем они выводятся из атмосферы, участвуя в различных процессах: наиболее характерными являются коагуляция, конденсация, химические реакции. Коагуляция (слипание частиц) происходит в результате броуновского движения. Этот же процесс может происходить и под действием гидродинамических, электрических, гравитационных и иных сил. Показано что скорость коагуляции пропорциональна квадрату концентрации частиц аэрозоля и быстро падает во времени. В результате коагуляции образуются крупные частицы, которые выпадают из атмосферы.
- В перенасыщенной атмосфере аэрозоли могут выполнять роль центров конденсации, на которых осаждается все большее количество вещества. Частицы растут и, достигнув определенного размера, оседают к поверхности Земли.
- При испарении часть вещества аэрозольной капли переходит в газовую фазу и может участвовать в дальнейших газофазных реакциях или снова конденсироваться в другие аэрозоли, В результате процессов испарения аэрозольные частицы уменьшаются до определенных размеров до тех пор пока не установится равновесие между процессами испарения и конденсации.

Смоги, классификация и аналитический состав

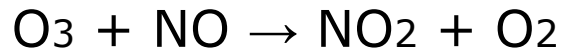
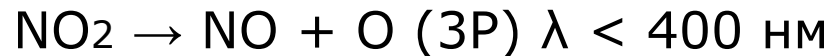
- Одновременное присутствие тумана (англ. *fog*) и дыма (англ. *smoke*) привело к возникновению слова «смог». Смог представляет собой аэрозоль, состоящий из дыма, тумана и пыли, возникающий в атмосфере крупных промышленных городов в безветренную погоду, когда концентрация аэрозолей значительно увеличивается. Образуется из частиц сажи, пепла, продуктов сухой перегонки топлива и др. Во влажной атмосфере содержит также капельки жидкости. В жаркую сухую погоду наблюдается в виде желтоватой или сизой пелены.
- Смоги являются причиной обострения заболеваний органов дыхания и кровообращения. В 1948 г. смог окутал г. Донора (штат Пенсильвания, США). Из атмосферы, спустя некоторое время, начала выпадать сажа, покрывая дома, мостовые. В течение нескольких дней видимость была очень плохой. У жителей появились такие болезненные симптомы, как удушье, насморк, кашель, резь в глазах, тошнота.
- Причиной образования смога была температурная инверсия, в результате которой образовавшиеся аэрозоли не диффундировали в верхние слои атмосферы, а концентрировались у поверхности Земли.

Смоги, классификация и аналитический состав

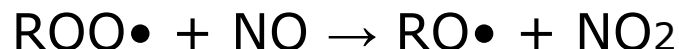
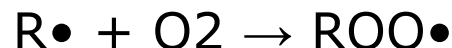
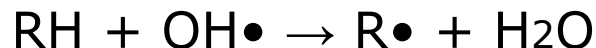
- Лондонский смог (1952 г.) висел над городом несколько дней, он содержал, по подсчетам специалистов, несколько сот тонн дыма и сернистого ангидрида и привел к гибели несколько тысяч человек. Лондонский смог явился результатом сырой и безветренной погоды, когда туман, повисший над городом, и высокая степень загрязнения атмосферы выбросами предприятий привели к образованию токсичных аэрозолей.
- Особый тип загрязнения городской атмосферы, впервые отмеченный в Лос-Анжелесе в 1944 г., получил название «фотохимического смога». Сначала полагали, что он сходен с загрязнением воздуха, наблюдаемым в других местах, но традиционные методы борьбы с дымом не привели ни к какому улучшению. В 1950-х стало ясно, что это загрязнение другого рода, и эксперты были поставлены в тупик. Смог был вызван реакциями автомобильных выхлопов при солнечном свете. Фотохимический смог представляет собой «сухой туман» с влажностью около 70%, визуально проявляется в виде желто-зеленой или сизой дымки, а не сплошного тумана. При смоге появляется неприятный запах, резко ухудшается видимость. Наблюдается сильное раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз.

Химический состав смога

- **Окислительный характер смогу придают, в основном, озон и пероксиацетилнитрат. Накопление озона в атмосфере зависит в частности от соотношения оксидов азота. Известны реакции:**



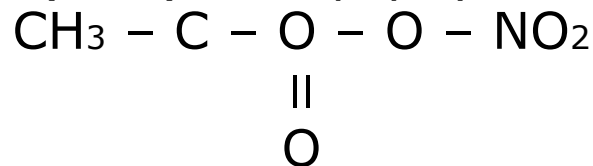
- **Скорость разрушения озона при взаимодействии с O (ЗР) и HO• незначительна, поэтому последняя реакция может в какой-то мере служить определяющей содержание O₃. Из уравнения видно, что концентрация озона будет возрастать при увеличении скорости превращения NO в NO₂ другими путями. Этот процесс имеет место в атмосфере городов, содержащей органические вещества. Как уже было показано ранее, превращение органики идет по схеме:**



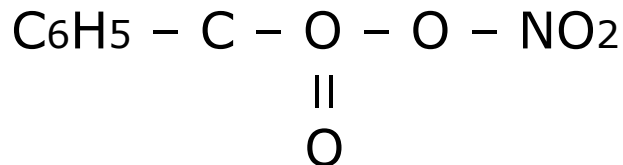
- **При наличии определенных концентраций алканов процессы перехода NO в NO₂ ускоряются, что приводит, в свою очередь, к повышению концентрации озона.**

Оксиданты смога

- При образовании фотохимического смога важное значение имеет реакционная способность органических соединений. Считают, что олефины с разветвленными цепями и внедренными двойными связями составляют группу наиболее реакционноспособных соединений. Затем следуют три- и тетраалкилбензолы и олефины с концевыми двойными связями, затем диалкилбензолы, альдегиды, этилен и т.д.
- Органические соединения в результате последовательных реакций превращаются в оксиданты. Одним из оксидантов смога является пероксиацетилнитрат (ПАН). Его формула имеет вид:



- Это вещество оказывает сильное раздражающее действие на глаза, повреждает растительность. Другим раздражающим веществом, идентифицированным из состава атмосферы в смоговых условиях, является пероксибензоилнитрат (ПБН), имеющий структуру

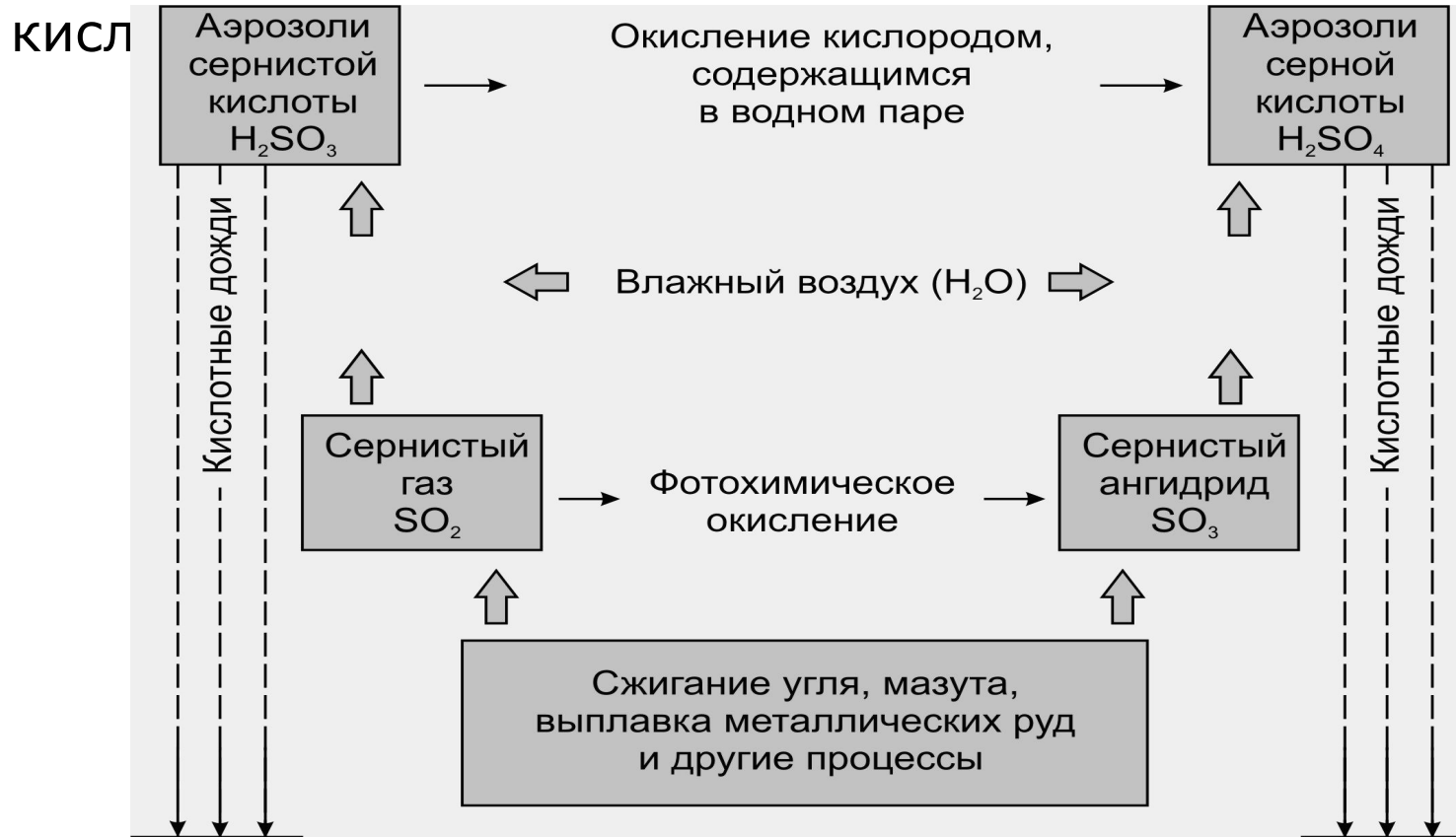


- ПБН обладает в 100 раз более сильным раздражающим действием на глаза, чем ПАН.

Сравнение смогов Лос-Анжелеса и Лондона (по Raiswell et al. 1980)

Характеристика	Лос-Анжелес	Лондон
Температура воздуха	От 24 до 32° С	От -1 до 4° С
Относительная влажность	< 70 %	85 % и туман
Тип температурных изменений	Падение на высоте 1000 м	Излучение на высоте нескольких сотен метров
Скорость ветра	< 3 м · с ⁻¹	Безветренно
Видимость	< 0,8–1,6 км	< 30 м
Месяцы наиболее частого появления	Август – сентябрь	Декабрь – январь
Основные топлива	Бензин	Уголь и бензин
Основные составляющие	Оз, NO, NO ₂ , CO, органические вещества	Частички вещества, CO, соединения S
Тип химической реакции	Окислительная	Восстановительная
Время максимального сгущения	Полдень	Раннее утро
Основные воздействия на здоровье	Временное раздражение глаз (ПАН)	Раздражение бронхов, кашель (SO ₂ , копоть)

- **Кислотные осадки** представляют собой различные виды атмосферных осадков (дождь, снег, туман, роса) с кислотностью выше нормы. В отдельных районах эти величины бывают меньше 4, что может привести к неблагоприятным последствиям. Главные кислотообразующие выбросы в атмосферу – диоксид серы SO_2 (сернистый ангидрид, или сернистый газ) и оксиды азота NO_x (монооксид, или оксид азота NO , диоксид азота NO_2 и др.). Механизм образования



Химические реакции, приводящие к кислотным осадкам

- Частично диоксид серы в результате фотохимического окисления превращается в триоксид серы (серный ангидрид) SO_3 :



- который реагирует с водяным паром атмосферы, образуя аэрозоли серной кислоты:



- Основная часть выбрасываемого диоксида серы во влажном воздухе образует кислотный полигидрат $SO_2 \cdot nH_2O$, который часто называют сернистой кислотой и изображают условной формулой H_2SO_3 :



- Сернистая кислота во влажном воздухе постепенно окисляется до серной:



- Аэрозоли серной и сернистой кислот приводят к конденсации водяного пара атмосферы и становятся причиной кислотных осадков (дожди, туманы, снег). При сжигании топлива образуются твердые микрочастицы сульфатов металлов (в основном при сжигании угля), легко растворимые в воде, которые осаждаются на почву и растения, делая кислотными росы.

Вода как химическое соединение

- Молекула воды состоит из одного атома кислорода и двух атомов водорода, расположенных под углом $104^{\circ}27'$ для парообразного и $104^{\circ}31'$ для жидкого состояний. Электронное облако в молекуле смещается к более электроотрицательному кислороду, вследствие чего вблизи ядер водорода создается избыток положительного заряда. Поэтому молекула воды полярна. Электронное облако молекулы воды имеет вид четырех лепестков, направленных к вершине неправильного тетраэдра:

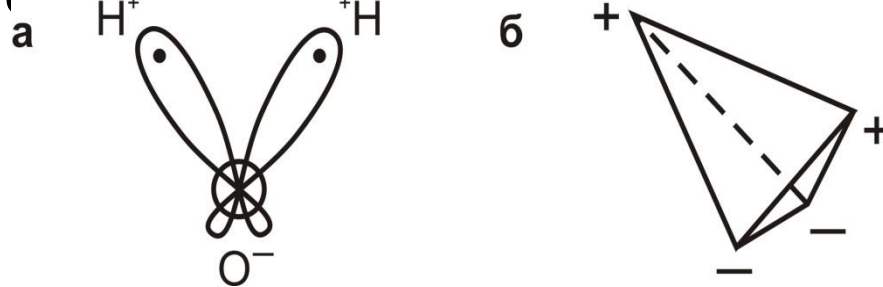


Схема электронного строения молекул воды (а) и распределение зарядов (б)

Аномальные свойства воды

- Одним из аномальных свойств воды является меньшая плотность твердой фазы (льда) по сравнению с жидкой. Плотность льда равна 920 кг/м^3 . Это объясняется тем, что в наиболее устойчивой, гексагональной форме льда каждая молекула воды тетраэдрически окружена четырьмя другими молекулами. Такое соединение способствует образованию пустот в кристаллической решетке льда, что приводит к повышению объема и снижению плотности льда по сравнению с жидкой фазой. Кроме обычного льда при высоких давлениях могут быть получены и другие модификации льда с плотностью большей, чем у жидкой воды. Но в природе такие условия обычно не реализуются.
- Для воды присущ и ряд температурных аномалий. При $30\text{...}35^\circ\text{C}$ вода имеет наименьшую теплоемкость, а в интервале от 0 до 35°C наблюдается наиболее резкое падение электронной поляризуемости воды под действием внешнего поля. С этой аномалией связывают биологическую активность воды по отношению к организмам, имеющим оптимум температуры, близкий 37°C .
- Аномальным является и такое свойство воды, как снижение температуры замерзания с повышением давления. Для других веществ эта зависимость имеет обратный характер.

Аномальные свойства воды

- Одним из аномальных свойств воды является меньшая плотность твердой фазы (льда) по сравнению с жидкой. Плотность льда равна 920 кг/м^3 . Это объясняется тем, что в наиболее устойчивой, гексагональной форме льда каждая молекула воды тетраэдрически окружена четырьмя другими молекулами. Такое соединение способствует образованию пустот в кристаллической решетке льда, что приводит к повышению объема и снижению плотности льда по сравнению с жидкой фазой. Кроме обычного льда при высоких давлениях могут быть получены и другие модификации льда с плотностью большей, чем у жидкой воды. Но в природе такие условия обычно не реализуются.
- Для воды присущ и ряд температурных аномалий. При $30\text{...}35^\circ\text{C}$ вода имеет наименьшую теплоемкость, а в интервале от 0 до 35°C наблюдается наиболее резкое падение электронной поляризуемости воды под действием внешнего поля. С этой аномалией связывают биологическую активность воды по отношению к организмам, имеющим оптимум температуры, близкий 37°C .
- Аномальным является и такое свойство воды, как снижение температуры замерзания с повышением давления. Для других веществ эта зависимость имеет обратный характер.

Растворенный кислород

- На содержание в воде растворенного кислорода влияют две группы противоположно направленных процессов: одни увеличивают концентрацию кислорода, другие уменьшают ее. К первой группе процессов, обогащающих воду кислородом относятся:
 - процесс абсорбции кислорода из атмосферы;
 - выделение кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза;
 - поступление в водоемы с дождевыми и снеговыми водами, которые обычно пересыщены кислородом.
- Абсорбция кислорода из атмосферы происходит на поверхности водного объекта. Скорость этого процесса повышается с понижением температуры, с повышением давления и понижением минерализации.
- В поверхностных водах содержание растворенного кислорода варьирует в широких пределах – от 0 до 14 мг/дм³ – и подвержено сезонным и суточным колебаниям. Суточные колебания зависят от интенсивности процессов его продуцирования и потребления и могут достигать 2,5 мг/дм³ растворенного кислорода.

pH водных растворов

- Вода – очень слабый электролит, диссоциирующий на катион водорода и анион гидроксила по уравнению



Равновесие это определяется законом действия масс:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

- Эта константа диссоциации воды определена опытным путем и при 25° С равна $1,86 \cdot 10^{-16}$. Так как степень диссоциации воды очень мала, то концентрация недиссоциирующих молекул воды принимается постоянной, и, объединив $[\text{H}_2\text{O}]$ с константой диссоциации, представим наше соотношение в следующем виде:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{В}}$$

где $K_{\text{В}}$ – ионное произведение воды.

При постоянной температуре ионное произведение воды является величиной постоянной.

Условия формирования химического состава природных вод

- **В естественных условиях вода не встречается в чистом виде. Природные воды представляют собой сложные системы, содержащие растворенные вещества в виде ионов, молекул, коллоидов, суспензий и эмульсий. В воде также растворены газы, входящие в состав атмосферы. Состав природных вод формируется в результате взаимодействия воды с горными породами, атмосферой, почвой, а также в результате жизнедеятельности водных организмов. Заметное влияние на состав природных вод оказывает практическая деятельность человека.**
- **Формирование химического состава природных вод начинается еще в атмосфере, т.к. мельчайшие капли дождя содержат растворенные газы, мельчайшие частицы солей, молекулы кислот. Но значительно обогащается вода различными химическими соединениями после ее выпадения на земную поверхность.**
- **При взаимодействии с горными породами протекают химические реакции – гидролиз, окислительно-восстановительные, ионообменные реакции, карбонизация, выщелачивание и др. Например, карбонатные породы разрушаются под действием угольной кислоты, всегда присутствующей в природных водах, которая переводит труднорастворимые карбонаты в растворимые гидрокарбонаты:**

Условия формирования химического состава природных вод

- Ионы в водных растворах гидратированы, они образуют аквакомплексы, например, типа $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]$ В морской воде примерно третья часть Ca^{2+} и Mg^{2+} находится в форме недиссоциированных сульфатных комплексов. Многие катионы входят в состав комплексов с органическими соединениями.
- Ряд минералов окисляется во влажной среде под действием кислорода. Например, пирит может окисляться по схеме
$$2 \text{FeS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 7 \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$$
$$4 \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Далее идет гидролиз соли железа (III):
$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4.$$
- В результате растворения пирита может образоваться кислая среда с $\text{pH} < 3$. Этим объясняется высокая кислотность рудничных вод.
- Такие воды способны растворять различные минералы: апатит, карбонаты, сульфиды, алюмосиликаты, бокситы и др. Нефелин под действием воды и диоксида углерода разлагается по схеме
$$2 \text{NaAlSiO}_4 + n\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}.$$
- Образующийся карбонат натрия подщелачивает воду. Щелочные растворы могут растворять амфотерные оксиды (Al_2O_3 , BeO) силикаты. В формировании состава природных вод важная роль принадлежит процессам ионного обмена с алюмосиликатами почв, в результате которого почва обогащается калием, а вода натрием.

Основные компоненты природных вод

- В океанической воде обнаружены практически все химические элементы, однако содержание их различно. Первые восемь элементов, такие как кислород (85,7%), водород (10,8%), хлор (1,93%), натрий (1,03%), магний (0,13%), сера (0,09%), кальций (0,04%), калий (0,03%) составляют в сумме > 99% массы воды мирового океана. На долю остальных элементов приходится < 1%.
- Среди катионов преобладают в порядке убывания следующие:
$$\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{др.},$$
- среди анионов:
$$\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^- > \text{F}^-$$
- Океан представляет собой, в основном, раствор NaCl. Для речных вод наибольшее распространение имеют катионы $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ и анионы $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. В дождевой воде катионы $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Среди анионов заметно содержание SO_4^{2-} .

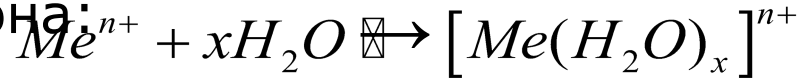
Металлы и их соединения в воде

- Наиболее распространенные металлы, такие, как натрий, калий, кальций, относятся к группе консервативных элементов, поскольку их содержание остается более-менее постоянным для данного вида вод. К группе неконсервативных относятся большинство переходных металлов (железо, медь, цинк и др.), содержание которых меняется в зависимости от таких факторов, как географическое положение, время, сезон, температура, соленость воды, биологическая активность.
- Из щелочных металлов в водах в наибольших количествах содержатся ионы натрия, в значительно меньших – ионы калия, а остальные металлы в еще меньших количествах. Источником поступления натрия в воды является вымывание залежей натриевых солей (в основном хлорида натрия), имеющих среди различных пород. Другим источником служат продукты выветривания коренных пород.
- Из щелочноземельных металлов наибольшее распространение получили кальций и магний. Основным источником Ca^{2+} в природных водах являются известняки. Другим значительным источником кальция служат процессы растворения гипса. Под воздействием углекислого газа и воды карбонаты кальция превращаются в хорошо растворимые гидрокарбонаты кальция:
$$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$$

- Ионы магния поступают в воду при растворении доломитов ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)

Металлы и их соединения в воде

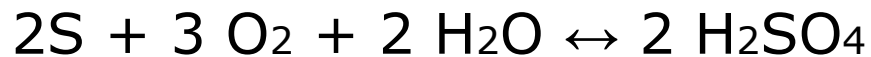
- В водных растворах ионы всех металлов подвергаются гидратации, результатом которой является образование комплексного иона:



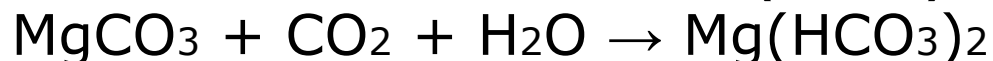
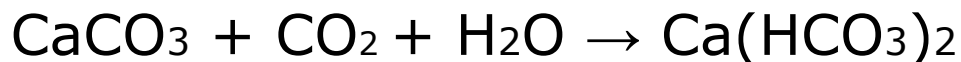
- В воде, как правило, имеются и другие лиганды, например Cl^- , SO_4^{2-} , органические молекулы и т.д. В водных системах обычно существует конкуренция между различными ионами, реагирующими с ионами металла. Ионы таких металлов, как Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} будут образовывать преимущественно ассоциаты с Cl^- , а Pb^{2+} и Cu^{2+} с OH^- . При наличии в воде достаточного количества органических соединений преимущественно образуются комплексные соединения с лигандами, занимающими более 1 координационного места.
- В реальных условиях встречаются различные комбинации металлов, и в зависимости от этого суммарный эффект токсичности может быть различным. При совместном присутствии действие металлов может быть либо аддитивным, либо токсичность может оказаться больше суммарной (синергизм), либо меньше суммарного действия ионов (антагонизм). Например, смесь цинка и меди в 5 раз более токсична, чем можно было бы ожидать, суммируя действия каждого в отдельности. Цинк и кадмий действуют аддитивно.

Важнейшие анионы природных вод

- Наиболее распространены в воде хлорид-ионы (Cl^-). Их содержание изменяется в очень широких пределах (во многих озерах достигая 170 г/кг и более, в северных районах содержание Cl^- — десятые доли миллиграмма в литре).
- В сильно минерализованных водах сульфатов обычно меньше, чем хлорид-ионов. Но в пресных водах содержание сульфат-ионов обычно больше, чем хлорид-ионов. Концентрация SO_4^{2-} зависит от содержания таких ионов, как Ca^{2+} , Ba^{2+} , с которыми образует труднорастворимый осадок. Поступают сульфат-ионы в результате растворения осадочных пород. Могут накапливаться в результате окисления самородной серы в результате реакций:

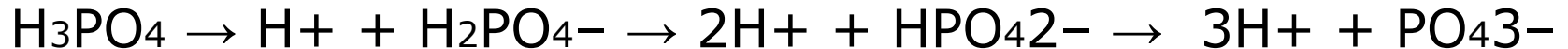


- Карбонат- и гидрокарбонат-ионы образуют карбонатную систему природных вод. Источниками образования ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- служат процессы растворения известняков, доломитов



Биогенные вещества

- Содержание нитратов в чистых водоемах оценивается сотыми и десятными долями миллиграммов на литр. Аммонийные соединения также оцениваются десятными и сотыми долями миллиграммов на литр. При гибели организма азот, входящий в состав аминокислот, возвращается в цикл в виде аммиака. Нитрат- и нитрит-ионы с помощью микроорганизмов превращаются в N_2 и NO_2 и возвращаются в атмосферу. Отсюда видно, что весьма существенную роль в движении азота играют микроорганизмы.
- Миграции фосфора проще, чем азота, они ограничены лишь землей и водой. Трансформация фосфора в водной среде, как и азота, определяется в основном микроорганизмами. Неорганический фосфор преобразуется прежде всего в АТФ и АДФ, затем участвует в дальнейшем преобразовании органического вещества в биоте. В конце жизненного цикла фосфор в виде неорганического фосфата возвращается в систему. В зависимости от pH естественные формы фосфата могут существовать в разных видах:



Кремний также является важным биогенным элементом. Многие водные растения, например, диатомовые

Органические вещества

- Органические вещества природных вод представляют собой довольно широкую гамму соединений. Основную часть представляют гумусовые соединения, которые образуются при разложении растительных остатков. Водный гумус содержит в основном лигнино-протеиновые соединения. В состав его входят также углеводы, жиры, воски.
- Количество органических веществ в воде характеризуется величиной окисляемости, т.е. количеством кислорода, расходуемого на окисление примесей сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). В чистых водах окисляемость составляет от 1 до 4 мг/л O_2 . Окисляемость свыше 10 мг/л O_2 свидетельствует о загрязнении водоема сточными водами.
- Химический состав органических веществ весьма сложен и зависит от происхождения. Большая часть органического вещества находится в коллоидном состоянии, часть – во взвешенном, часть – в истинном растворе.
- Источником поступления органических веществ являются процессы разложения отмерших организмов в результате деятельности микроорганизмов, смыв с почв продуктов гумификации, сточные и промышленные воды.

Классификация вод по химическому составу

- В основе одного из наиболее распространенных способов классификации лежит величина минерализации природных вод. По величине минерализации различают следующие виды вод

Общая минерализация, г/л	Наименование вод
Менее 0,2	Ультрапресные
0,2..0,5	Пресные
0,5...1,0	С относительно повышенной минерализацией
1,0...3,0	Солоноватые
3,0...10	Соленые
10...35	С повышенной соленостью
35...50	Переходные к рассолам
50...400	Рассолы

Классификация вод по химическому составу

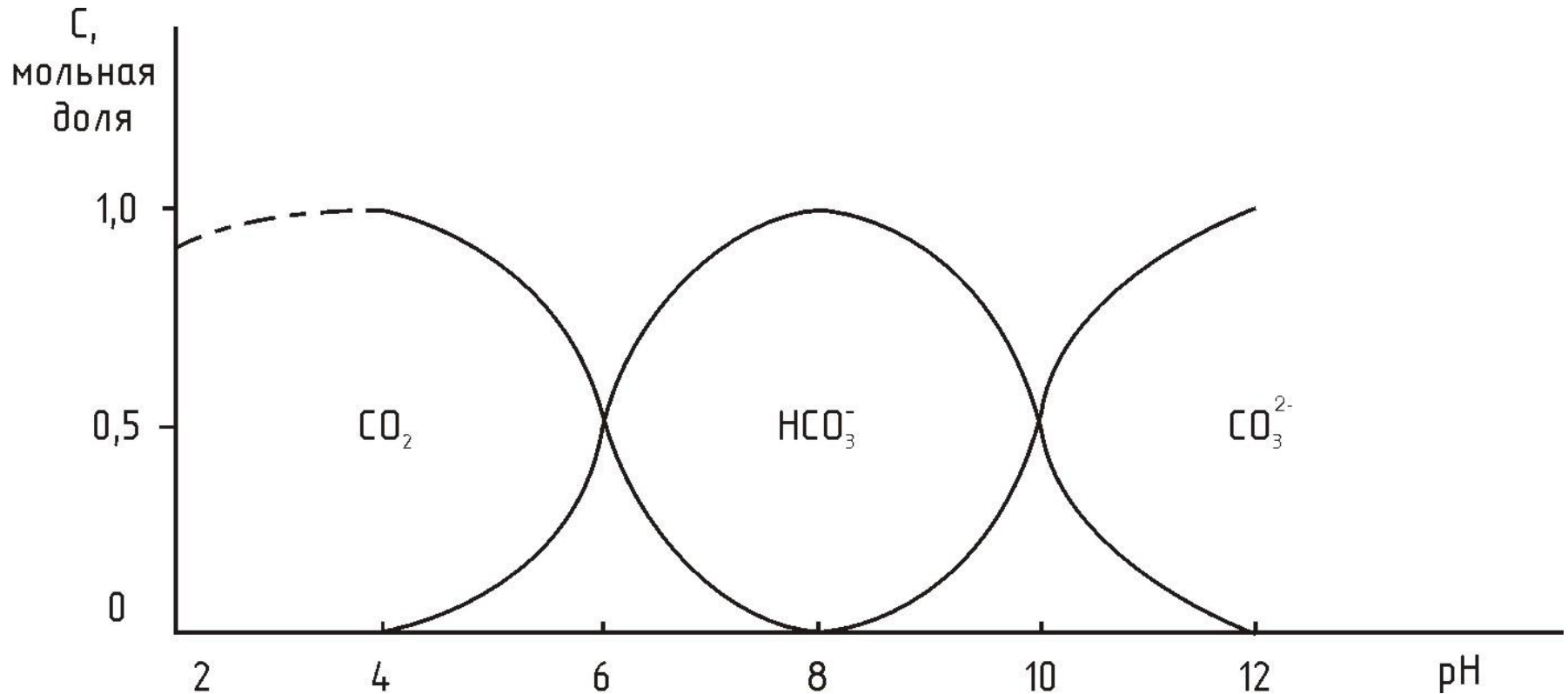
- иная классификация, основанная на делении вод по преобладанию определенных ионов и по соотношению между ними. Различают три класса: гидрокарбонатные и карбонатные (HCO_3^- , CO_3^{2-}), сульфатные (SO_4^{2-}), хлоридные (Cl^-).
- Класс гидрокарбонатных и карбонатных вод объединяет пресные и ультрапресные воды рек, озер, значительное количество подземных вод.
- Класс хлоридных вод объединяет воды морей, лиманов и подземные солончаковые воды. Сульфатные воды по распространению занимают промежуточное положение.
- Каждый класс делится на три группы по преобладающему катиону (кальциевая, магниевая, натриевая). Каждая группа делится на типы в соответствии с количеством ионов. Так в первом типе концентрация бикарбонат-ионов больше, чем суммарная концентрация ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} . Второй тип характеризуется следующим рас пределением ионов: $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} > \text{HCO}_3^-$ (это большинство подземных вод, реки и озера малой и средней минерализации). Третий тип вод можно обозначить так: $\text{Cl}^- > \text{Na}^+; \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} > \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ (это обычно сильно минерализованные воды океанов, лиманов). Четвертый тип характерен отсутствием бикарбонатов: это кислые воды и содержатся только в

Карбонатные системы природных водоемов

- В природных водах неорганические соединения углерода находятся в виде солей угольной кислоты. Они тесно связаны друг с другом и образуют единую карбонатную систему. Рассмотрим подробно эту систему. Углекислый газ при контакте с водой может растворяться до установления динамического равновесия по схеме $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2\text{P} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
- Образующаяся угольная кислота диссоциирует в воде по первой ступени. $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
- Основная карбонатная система природных вод представляет собой следующую систему: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
- Основная карбонатная система обладает буферными свойствами и обеспечивает относительное постоянство pH природных вод.
- Из уравнения констант диссоциаций угольной кислоты следует, что pH вод зависит от соотношения различных форм угольной кислоты. При низких значениях pH ($< 4,2$) в воде присутствуют только практически свободная углекислота. При $\text{pH} = 4,2 \dots 8,3$ в воде находятся в равновесии свободная угольная кислота и гидрокарбонаты. При $\text{pH} \approx 8,3 \dots 8,4$ в воде находятся практически только гидрокарбонаты, а при $\text{pH} = 8,4$ в воде появляются карбонаты и становятся преобладающей формой ионов при

Карбонатные системы природных водоемов

- При нормальных условиях рН природных вод составляет 7,0...8,5. Для этой области рН основным в растворе является бикарбонат-ион. В этой форме углерод легко усваивается водными организмами. Если значение рН сильно меняется, то усвоение углерода становится проблематичным.

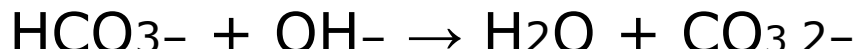


Содержание различных форм углерода в зависимости от величины рН

Буферные свойства карбонатной системы

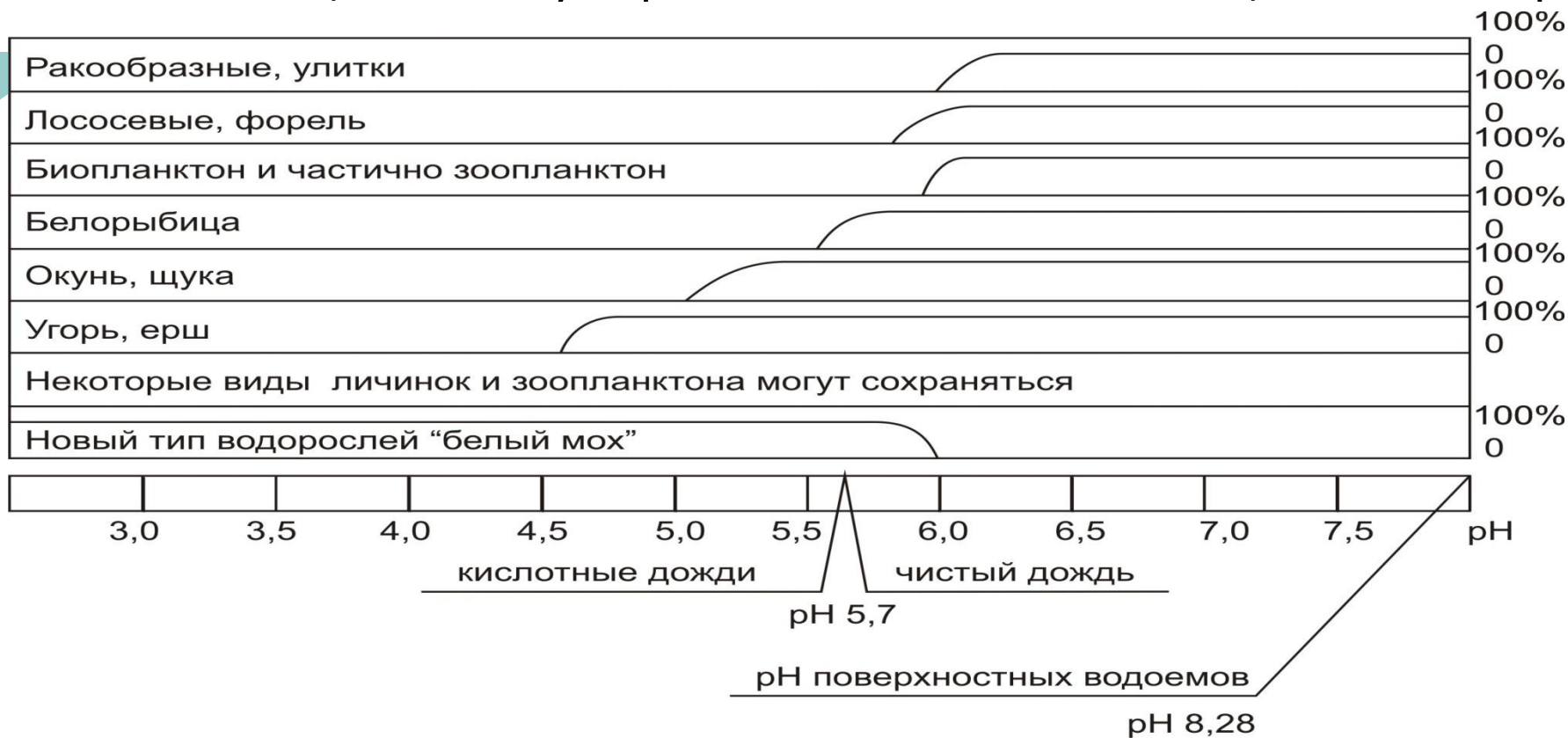
- Кислые и щелочные стоки, попадающие в водоем, могут быть нейтрализованы карбонатной системой. В течение некоторого времени система возвращается к исходному значению рН. При низких значениях рН постоянство рН обеспечивается первой буферной системой $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
- Так, при попадании в водоем щелочных стоков группы OH^- будут связываться по схеме $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Щелочные группы будут связываться тем незначительным количеством ионов H^+ , образующихся при диссоциации угольной кислоты. Расход ионов H^+ компенсируется дополнительной диссоциацией угольной кислоты и дополнительным растворением угольного газа в воде. При закислении водоемов буферность карбонатной системы может быть представлена следующей схемой: $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, т.е. будет происходить связывание протонов и нейтрализация кислых стоков. Расход бикарбонат-ионов будет компенсироваться переходом карбонат-ионов в бикарбонат-ионы.
- При высоких значениях рН водоемов ($\text{pH} > 8,5$) буферность водоемов определяется второй буферной системой:

$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$. В этом случае возможны реакции



Техногенные процессы закисления водоемов

При поступлении в водоем кислых осадков или стоков возможно значительное изменение состояния поверхностных вод. Можно выделить несколько этапов их закисления. На первом этапе, несмотря на поступление кислых вод, pH меняется незначительно вследствие связывания ионов H^+ карбонатной системой. Вторая стадия закисления характеризуется тем, что в течение всего года pH водоема не превышает значения 5,5. Это умеренно кислые водоемы, для которых



Жесткость воды

- Жесткостью воды называется свойство воды, обусловленное содержанием в ней ионов кальция и магния. Общая жесткость определяется суммарной концентрацией ионов кальция и магния и представляет собой сумму карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости. В действительности, все двухвалентные катионы в той или иной степени влияют на жесткость. Они взаимодействуют с анионами, образуя соединения (соли жесткости) способные выпадать в осадок. На практике стронций, железо и марганец оказывают на жесткость столь небольшое влияние, что ими, как правило, пренебрегают. Алюминий и трехвалентное железо также влияют на жесткость.
- Среди природных вод наиболее мягкими являются дождевые воды, жесткость которых составляет примерно 70–100 ммоль/мз. Жесткость подземных вод меняется в широких пределах – от 0,7 моль/мз (грунтовые воды Карелии) до 18–20 моль/мз (грунтовые воды Донбасса) – и зависит от состава контактирующих с ними горных пород.
- Под карбонатной жесткостью понимается количество ионов кальция и магния, связанных с карбонат- и гидрокарбонат-ионами. Некарбонатная жесткость воды определяется как разность значений общей и карбонатной жесткости. Она обусловлена присутствием кальциевых и магниевых солей сильных кислот (серной, азотной, соляной) и др.

Эвтрофикация водных объектов

- Эвтрофикация (*eutrophication*) – избыточное поступление в водоёмы органических и минеральных веществ, преимущественно азота, фосфора и углерода, приводящее к повышению биологической продуктивности водоемов («цветение воды»). Основными критериями для характеристики процесса эвтрофикации водоемов являются:
 - ● уменьшение концентрации растворенного кислорода в воде;
 - ● увеличение содержания биогенных компонентов;
 - ● увеличение содержания взвешенных частиц (особенно органического происхождения);
 - ● последовательная смена популяций водорослей с преобладанием сине-зеленых и зеленых;
 - ● возрастание мутности воды (уменьшение проникновения света);
 - ● значительное увеличение биомассы фитопланктона (при одновременном уменьшении разнообразия видов) и т.д.
- Все это приводит к ухудшению кислородного режима (вплоть до заморов), к накоплению в водной среде токсичных органических соединений, что вызывает появление в морях красных приливов.

Источники загрязнения и экологические последствия загрязнения мирового океана

- **Загрязнение океана связано главным образом с поступлением огромного количества антропогенных вредных веществ на его акваторию: нефтяные углеводороды, биогенные вещества, пестициды, тяжелые металлы, радионуклиды и др.**
- **Основным компонентом нефти являются углеводороды, которые представлены алканами, циклопарафинами, ароматическими, алкенами. Попадая в море, нефть сначала растекается в виде пленки. При этом происходит испарение с поверхности летучих фракций (до 50%) и растворение в воде (~5%). Наибольшей растворимостью обладают токсичные ароматические углеводороды.**
- **Очень серьезными загрязнителями являются пестициды. В настоящее время накопление пестицидов в воде в ряде районов достигает критических величин. Пути поступления пестицидов в океан многообразны. Прямое поступление происходит при внесении разных групп пестицидов для уничтожения, водных насекомых, водных растений.**
- **В настоящее время во всем мире неуклонно растет производство синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые широко используются как основной компонент моющих средств.**
- **Интенсивное поступление в Мировой океан тяжелых металлов становится серьезной проблемой. Тяжелые металлы широко применяются в различных производствах, поэтому промышленные стоковые воды, несмотря на**

Строение и элементный состав литосферы

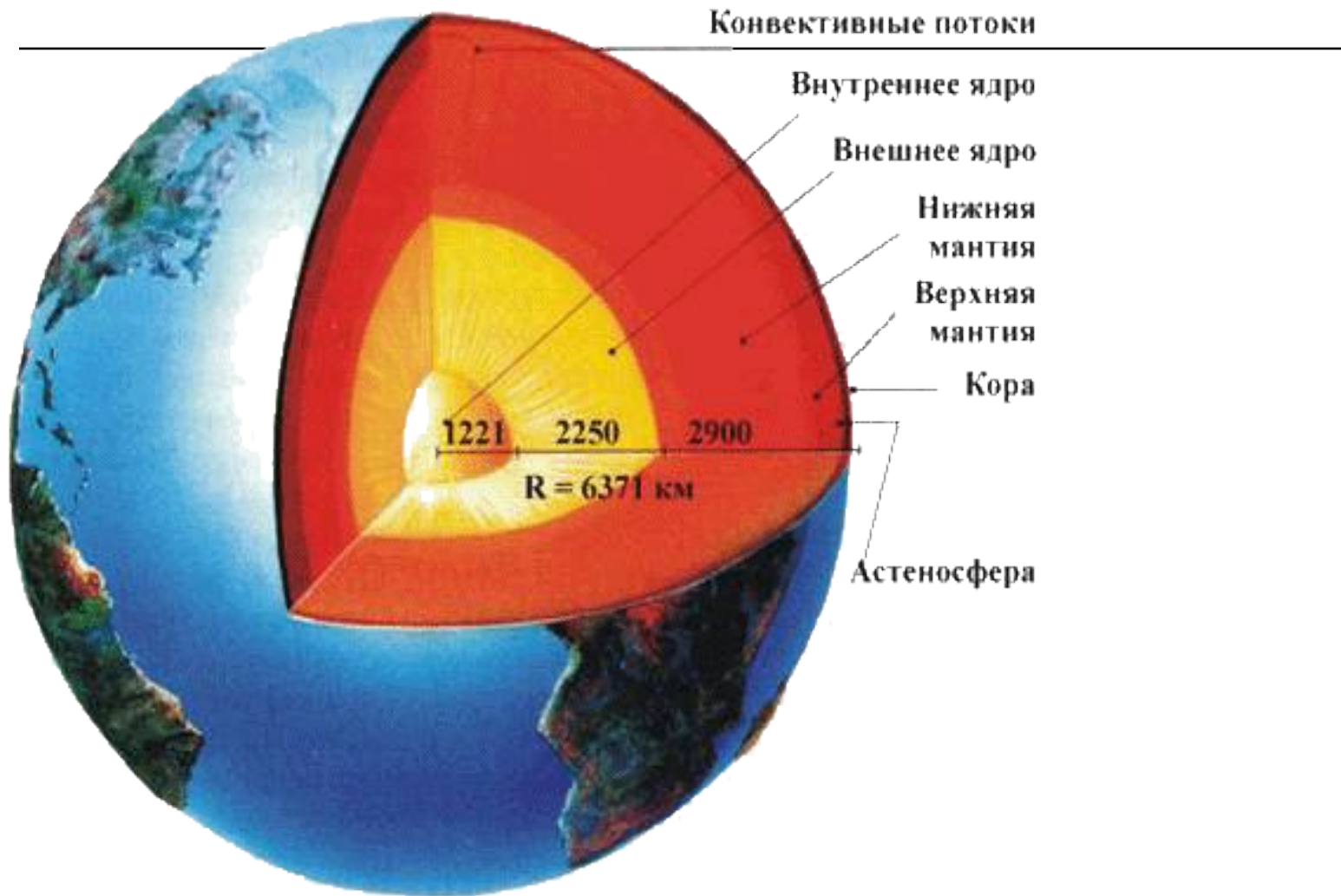
- Считают, что Земля образовалась из протопланетного облака и первоначально была холодной. При сжатии и радиоактивном распаде выделялось тепло, которое привело к разогреву вещества Земли и его дифференциации – разделению на слои. Внутреннее строение Земли сложно и доподлинно неизвестно. Представление о нем складывается в основном, из интерпретации данных сейсмической разведки: по скорости прохождения волн, возникающих при землетрясениях, судят о свойствах слагающих Землю пород



Строение и элементный состав литосферы

- Планета Земля состоит из трех основных оболочек: коры, мантии и центрального ядра. Границы между ними, как было показано ранее, фиксируются резкими скачками скорости распространения сейсмических волн. Это граница Мохоровича (между корой и мантией) и граница Гутенберга (между ядром и мантией).
- Большая разница между высокой плотностью Земли (среднее $5,52 \text{ г/см}^3$) и малой плотностью ее верхних слоев ($2,7-3,0 \text{ г/см}^3$) указывает на наличие в центральных областях планеты плотных масс, слагающих ядро. Новые геофизические данные и данные по физике высоких давлений свидетельствуют о различном химическом составе основных оболочек Земли: земной коры, мантии и ядра, и указывают на

Схема внутреннего строения Земли



- Ядро Земли состоит из сплава железа с более легким элементом, которым может быть кремний, кислород или сера.
- Верхний тонкий слой, средней мощностью около 35 км (от 5 км под материками до 75 км под высокими горами на континентах) называют *земной корой*. От лежащей ниже *мантии*, ее отделяет граница Мохоровичича (поверхность Мохо).
- *Мантия* – самый мощный слой – состоит из магния, железа и свинца. Мантия мощностью около 2865 км (от 35 до 2900 км) составляет 83 % объема Земли и 2/3 ее массы. Вещество мантии находится в основном в твердом кристаллическом состоянии, скорость сейсмических волн растет с глубиной. В верхней части мантии, на глубинах 50–300 км выделяют слой пониженной твердости, прочности и вязкости – *астеносферу*. Вещество здесь находится в аморфном, пластичном состоянии, с его колебаниями связывают тектонические движения, явления магматизма и метаморфизма в земной коре.
- Выделяют нижнюю и верхнюю мантию. Температура мантии около +2000 °С. Ученые установили, что температура горных пород с глубиной возрастает: в среднем на каждые 30 м глубины Земли становится теплее на 1 °С. Мантия получает огромное количество тепла от ядра Земли, которое ещё

Ядро и литосфера

- Внутренняя часть Земли называется *ядром*. Его повышенную плотность (от 10–12 до 20 т/м³) связывают с большим содержанием железа и никеля и с трансформацией вещества под действием высокого давления. Выделяют внешнее, жидкое ядро и внутреннее, твердое, его радиус около 1300 км.
- В условиях сильного разогрева и частичного расплавления вещества планеты более тяжелые элементы (железо, никель и др.) «тонули» – они составили ядро, а относительно легкие (кремний, алюминий) «всплывали» – из них сформировались земная кора. Выделяющиеся из расплава газы и пары воды положили начало атмосфере и гидросфере.
- Слой мантии, лежащий выше астеносферы, вместе с земной корой называют *литосферой* (от греч. *lithos* – камень и *sphaira* – шар). Это относительно хрупкая твердая оболочка Земли, разбитая глубинными разломами на крупные блоки – литосферные плиты. Эти плиты перемещаются по разжиженному слою мантии относительно друг друга. Литосферные плиты бывают материковые и океанические.

Земная кора

- Верхняя часть литосферы – земная кора на 90 % состоит из 8 химических элементов: кислорода, кремния, алюминия, железа, кальция, калия, натрия, магния). Она также имеет слоистое строение, которое различно для материков и океанов. Континентальная земная кора имеет три слоя: *осадочный, гранитный и базальтовый*. Скорости распространения сейсмических волн в гранитных и метаморфических слоях близки к скоростям волн в соответствующих горных породах. Отсюда и название. В океанической земной коре гранитный слой отсутствует.
- Верхний слой земной коры состоит из достаточно мягких горных пород. Они образованы в результате разрушения твёрдых пород (например, песок), отложения останков животных (мел) или растений (уголь), осадения на дно морей и океанов разных веществ (поваренная соль).
- Следующий слой земной коры – гранитный. Гранит называют магматической породой. Он образовался из магмы в толще земной коры в условиях высоких температур и давления. «Магма» в переводе с греческого означает «густая мазь». Она представляет собой расплавленное вещество земных недр, которое заполняет трещины в земной коре. При ее застывании образуется гранит. Химический анализ гранита показывает, что он содержит большое количество самых разных минералов – кремнезема, алюминия, кальция, калия, натрия.

Минералогический состав почв

Наземная среда обитания расположена на континентальной коре, громадном резервуаре магматических и метаморфических пород. Этими породами (кристаллическим фундаментом), образована большая часть континентальной коры. Около 80% фундамента перекрыто осадочными породами, имеющими среднюю толщину 5 км. Около 60% осадочных пород представлено тонкозернистыми глинисто-алевритовыми породами (глины и кварц – SiO_2), а остальная часть – в основном карбонатами (известняками – карбонатом кальция (CaCO_3); доломитами – $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ и песчаниками.

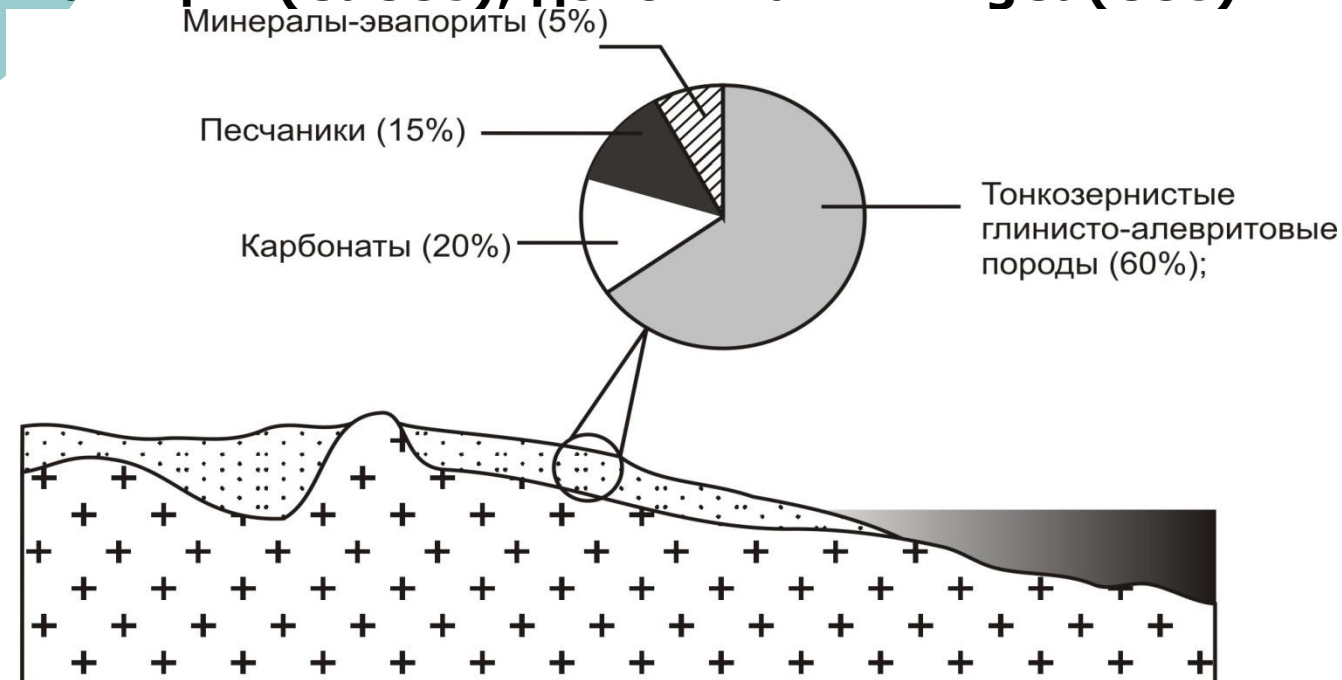


Схема поперечного разреза континентальной коры, на которой показаны геометрия и глобальный средний состав осадочной оболочки

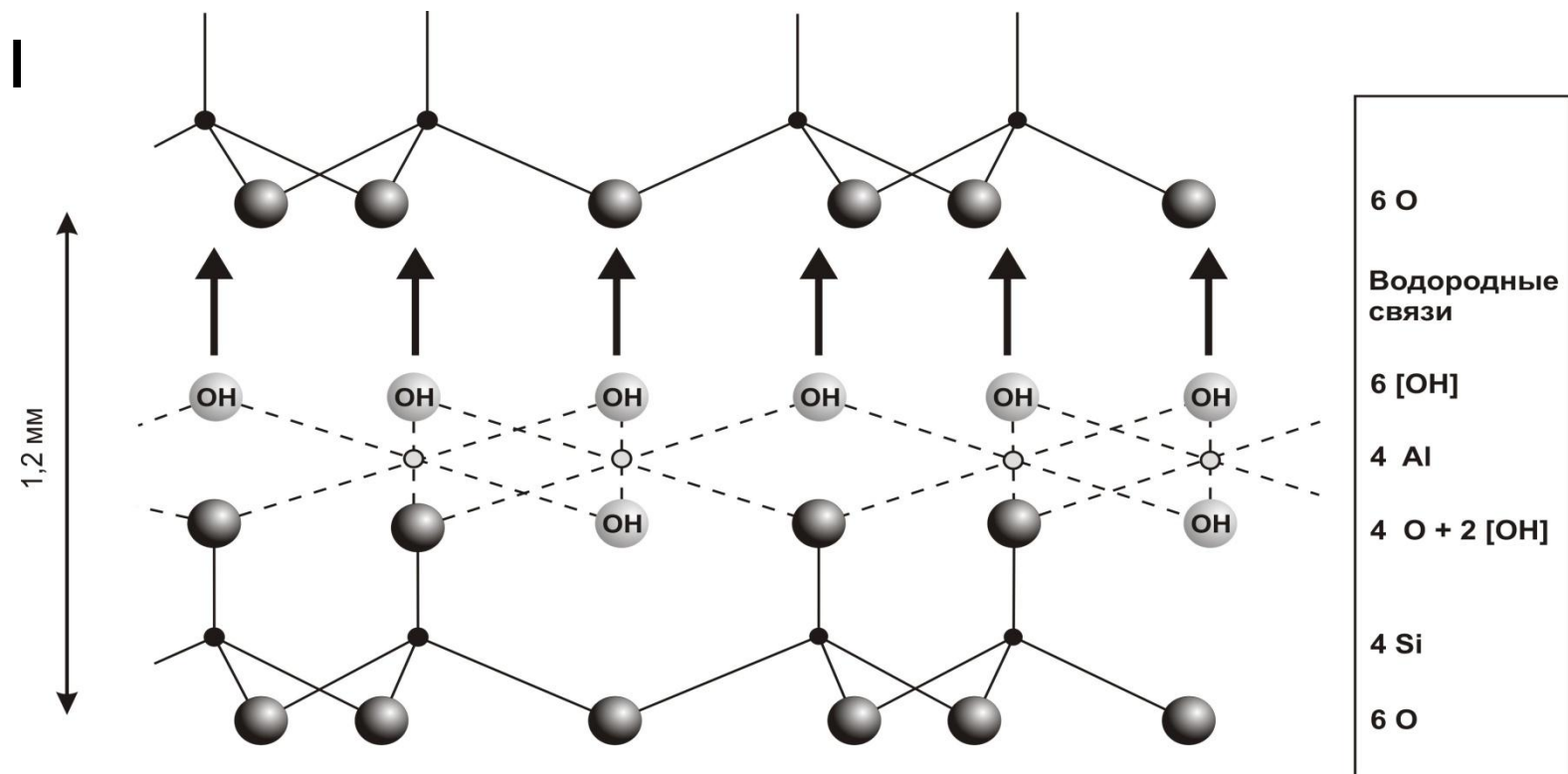
Средний минеральный состав земной

Минералы	По Г. Бергу, %
Плагиоклаз	40,2
Ортоклаз	17,7
Мета- и ортосиликаты	16,3
Кварц и его разновидности	12,3
Магнетит и гематит	3,70
Слюды	3,3
Кальцит	1,5
Глины (глинистые минералы)	1,0
Лимонит и гидрогетит	0,3
Доломит	0,1
Минералы изверженных пород	2,5

Глинистые минералы

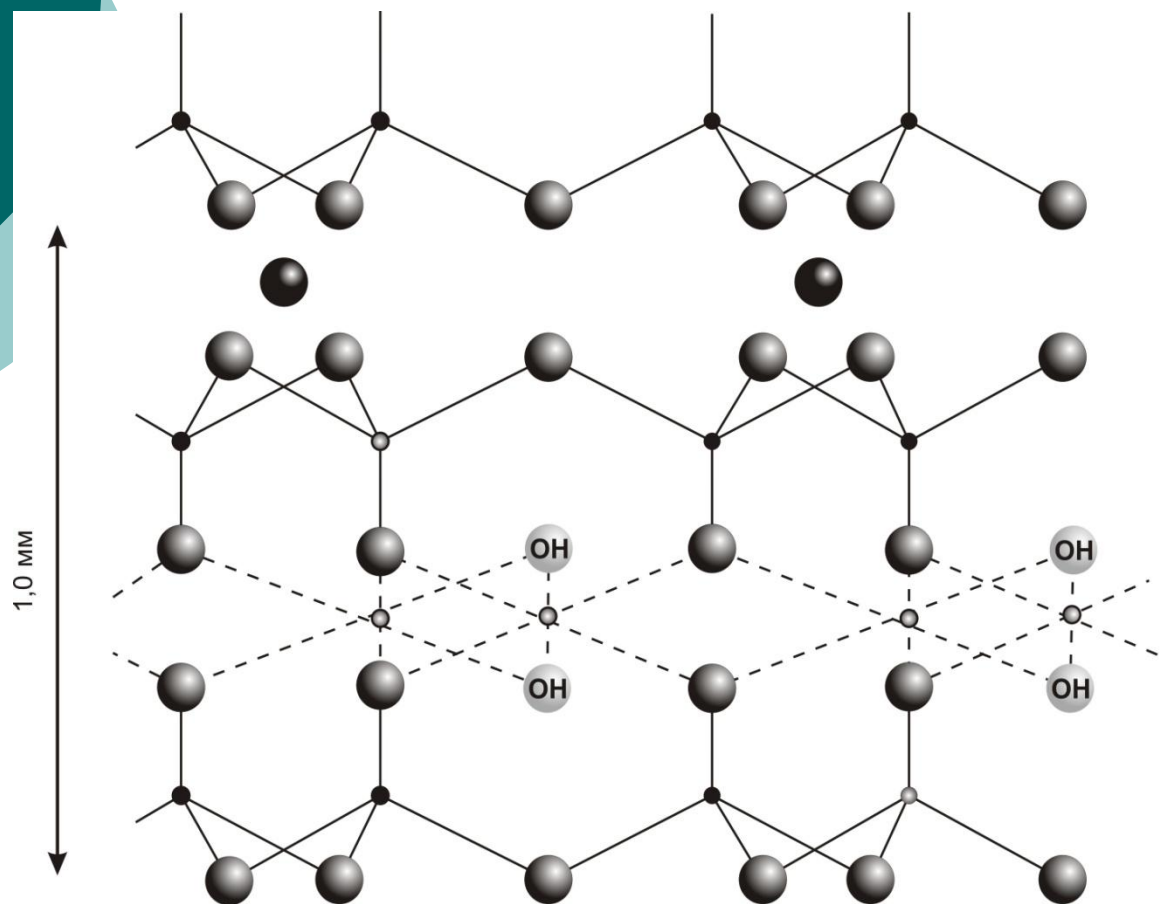
- Глинистые минералы представлены небольшими чешуйками размером < 4 мкм (иногда считается, что < 2 мкм) и находятся за пределами разрешения стандартных петрологических микроскопов для расшифровки структуры и состава глинистых минералов требуются сложные методы, например химические, термические, рентгеновская дифракция и сканирующая электронная микроскопия.
- *Глинистые минералы – это слоистые силикаты, построенные из слоев атомов в тетраэдрической и октаэдрической координации, известных как тетраэдрические и октаэдрические сетки.*
- Алюминий является распространенным катионом, и идеальный октаэдрический слой имеет состав гидроксида алюминия – минерала гиббсита ($Al(OH)_3$).

- Простейшим расположением тетраэдрических и октаэдрических сеток являются слои 1 : 1 (один к одному),

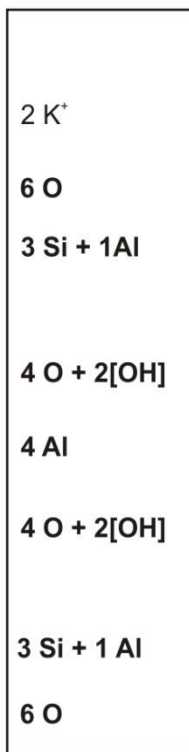


Простейшее расположение тетраэдрических и октаэдрических сеток

Другим важным структурным расположением является структура 2 : 1 (два к одному), сложенная октаэдрической сеткой



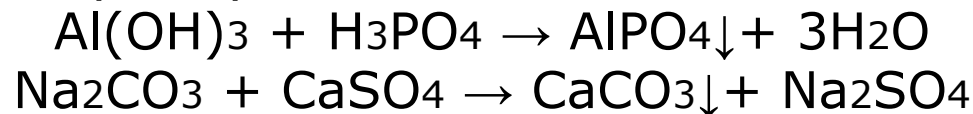
Структура слюды мусковита



Такую структуру имеют все остальные группы глинистых минералов, из которых важнейшими являются группа слюд, включающая обычные слюдистые минералы и иллит, группа смектитов и группа

Поглотительные способности почв

- *Поглотительной способностью почв* называется свойство ее компонентов (твердой, жидкой, газообразной и биологической фазы) обменно или необменно поглощать из окружающей среды различные твердые, жидкие и газообразные вещества, отдельные молекулы, катионы и анионы.
- *Механическая поглотительная способность* – свойство почвы поглощать поступающие с водным и воздушным потоком твердые частицы, размеры которых превышают размеры почвенных пор. Почва поглощает также и атмосферную пыль, а вместе с ней и *техногенные загрязнения*.
- *Химическая поглотительная способность* обусловлена образованием в результате происходящих в почве химических реакций труднорастворимых соединений, выпадающих из раствора в осадок.
- Поступающие в почву в составе атмосферных, грунтовых, поливных вод катионы и анионы могут образовывать с солями почвенного раствора нерастворимые или трудно растворимые соединения. Например:



Физическая поглотительная способность

- Физическая поглотительная способность связана с изменением концентрации молекул на поверхности раздела фазы и дисперсионной среды. С физической поглотительной способностью связано поведение воды в почвах. Дипольные молекулы воды образуют на поверхности высокодисперсных твердых частиц пленку, состоящую из нескольких слоев сорбированных молекул. Внутренние слои воды в этой пленке удерживаются силами электростатического притяжения наиболее прочно, в них вода сильно уплотняется, не обладает электропроводностью, т.к. не содержит растворенных веществ, не замерзает при понижении температуры до -78°C . Наружные слои пленки более подвижны, они составляют пленочную влагу.
- Сухая почва сорбирует газы, которые образуют тонкую пленку на поверхности частиц. По способности сорбироваться газы располагаются в следующий ряд: $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{O}_2$. Степень сорбции, в основном, зависит от давления и температуры. Чем ниже температура и выше давление, тем больше сорбция газа. При увлажнении почвы сорбированные газы вытесняются молекулами воды.

Обменная поглотительная способность

- *Физико-химическая или обменная поглотительная способность – способность почвы поглощать и обменивать ионы, находящиеся на поверхности коллоидных частиц, глинистых минералов и связанные в функциональных группах гумусовых веществ, на эквивалентное количество ионов раствора, взаимодействующего с твердой фазой почвы.*

Катионнообменная способность

- Катионнообменную способность почв относят к числу фундаментальных свойств почвы.
- Было показано, что в межпакетных пространствах глинистых минералов, особенно смектитов, ионы удерживаются слабо, что придает им способность к ионному обмену.
- Вся совокупность органических и минеральных коллоидных частиц почвы (представленных гумусовыми веществами, глинистыми минералами и гидроксидами железа и алюминия), участвующих в обменном поглощении катионов, была названа К.К. Гедройцем почвенным поглощающим комплексом (ППК). Способность органических и минеральных коллоидных частиц к обменному поглощению катионов обусловлена тем, что большая часть их имеет отрицательные заряды.
- Катионы, которые входят в состав ППК и могут быть замещены в процессе ионного обмена, называются обменными катионами. Наиболее часто принимают участие в реакциях обмена катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , NH_4^{+} , H^{+} , Al^{3+} .
- Поглотительную способность почв характеризует *величина емкости поглощения*. Она зависит от механического и минералогического состава почвы и содержания в ней органического вещества. Почвы с малым количеством коллоидной фракции (песчаные и супесчаные) имеют невысокую емкость поглощения.

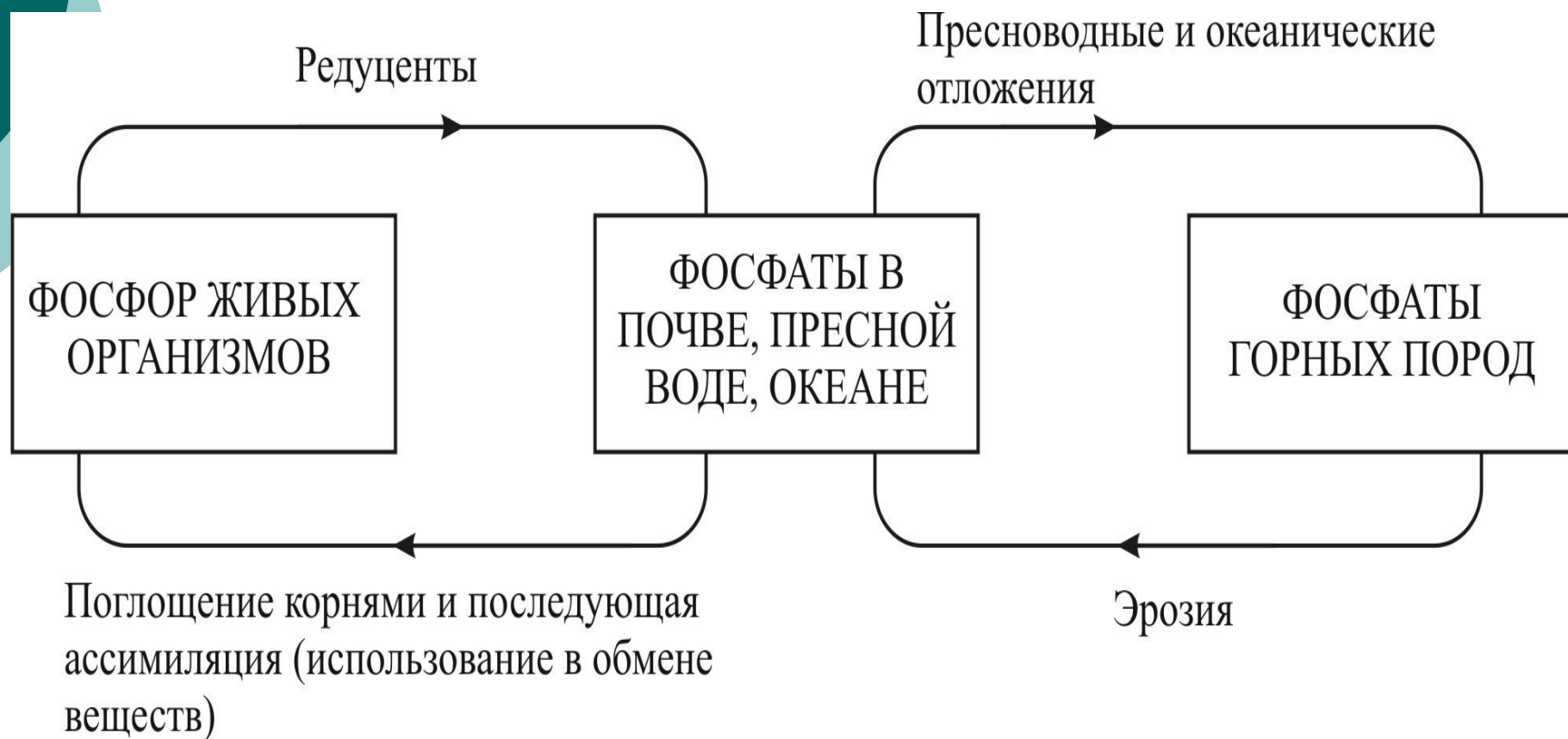
Круговорот фосфора

- Химическое поглощение (фиксация) фосфора обуславливает слабую подвижность его в почве и снижает доступность растениям этого элемента из внесенных в почву легкорастворимых форм удобрений. По способности фиксации фосфора почвы располагаются в следующем порядке: красноземы – дерново-подзолистые – сероземы – черноземы.
- Запасы фосфора, доступные живым существам, сосредоточены в литосфере и сравнительно невелики (не более 1 %). Этот необходимый всем организмам элемент, контролирующей первичную продуктивность биосферы, лимитирует накопление фитомассы и является главным регулятором биогеохимических циклов. Между тем его круговорот в биосфере не замкнут.

Биологическая поглотительная способность почв

- Биологическая поглотительная способность почв обусловлена способностью живых почвообитающих организмов (корни растений, микроорганизмы) поглощать различные элементы минерального питания и переводить их в органическую форму, предохраняя тем самым от выщелачивания. После отмирания корней, растительных остатков и тел микроорганизмов происходят их разложение и постепенная гумификация. Минерализация и последующее использование растениями ранее закрепленного в почве в органической форме азота, фосфора и серы протекают довольно медленными темпами.

Круговорот фосфора (Грин, Стаут, Тейлор, 1996)



Круговорот фосфора



Данный круговорот проще круговорота азота, поскольку фосфор встречается лишь в немногих химических формах. Важный и необходимый элемент протоплазмы циркулирует, постепенно переходя из органических соединений в фосфаты, которые снова могут использоваться растениями.

Круговорот фосфора

- При внесении в почву химических фосфорных удобрений происходит химическое связывание фосфора. В кислых почвах (подзолистых и красноземах) образуются труднорастворимые фосфаты железа и алюминия. В почвах, насыщенных основаниями (черноземы, сероземы), - слаборастворимые фосфаты кальция. Фиксация фосфора обуславливает его слабую подвижность в почве и снижает доступность растениям этого элемента из легкорастворимых форм удобрений.
- Неумеренное использование фосфорных удобрений, особенно на почвах, где подвижность фосфатов низкая, вызывает зафосфачивание почв. Хотя фосфор не относится к токсичным элементам, тем не менее повышенная концентрация солей в почве, возникающая при зафосфачивании, отрицательно влияет на рост и развитие растений, особенно в начале вегетации. Кроме того, зафосфачивание почв, усиливая относительный дефицит других элементов, приводит к экологически опасному типу нарушения питания растений другими элементами, в том числе и тяжелыми металлами.

Тенденции круговорота фосфора

- 1. Мобилизация фосфора из агроруд и шлаков, производство и применение фосфорных удобрений.
- 2. Производство многочисленных фосфорсодержащих препаратов и их применение в быту.
- 3. Производство фосфорсодержащих ресурсов продовольствия и кормов, вывоз и потребление их в зонах концентрации населения и больших городов.
- 4. Развитие рыбного и китобойного промыслов, добыча морских моллюсков, водорослей влечет за собой перераспределение фосфора с океана на сушу.
- 5. В итоге наблюдается фосфотизация суши. Увеличивается содержание фосфора в окружающей среде больших городов, промышленных центров, и наоборот, страны, экспортирующие органические продукты и не применяющие фосфорных удобрений, теряют его запасы в своих почвах.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

