



ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

О. В. Топалова
Л. А. Пимнева



О. В. ТОПАЛОВА, Л. А. ПИМНЕВА

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Издание третье, стереотипное

РЕКОМЕНДОВАНО

*УМО РАЕ по классическому университетскому
и техническому образованию в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки:
280700 — «Техносферная безопасность»
(профили: «Безопасность технологических процессов»,
«Инженерная защита окружающей среды»)
и специальности 280201 — «Охрана окружающей среды»*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2017

ББК 24.1я73
Т 58

Топалова О. В., Пимнева Л. А.

Т 58 Химия окружающей среды: Учебное пособие. — 3-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2017. — 160 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1504-5

Учебное пособие раскрывает проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды. В пособии рассматриваются химические процессы, протекающие в биосфере, круговороты биогенных элементов и основные биогеохимические циклы. Обсуждаются концепции экосистем, термодинамические принципы в экологии, химическое загрязнение окружающей среды и его влияние на экологическое равновесие.

Предназначено для студентов, аспирантов экологических и химико-экологических специальностей высших учебных заведений, учителей химии, биологии, экологии, а также для лиц, принимающих решения в области природоохранной деятельности.

ББК 24.1я73

Рецензенты:

И. Г. ЖИХАРЕВА — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тюменского государственного нефтегазового университета;

О. В. АНДРЕЕВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Тюменского государственного университета.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2017
© О. В. Топалова, Л. А. Пимнева, 2017
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2017



ВВЕДЕНИЕ

В ходе эволюции на Земле возникла саморегулирующаяся химико-биологическая система (гомеостаз), способная поддерживать благоприятные для существования жизни условия внешней среды. Согласно идее основоположника учения о биосфере В. И. Вернадского, жизнь создает в окружающей ее среде условия, благоприятные для своего существования. В основе учения о биосфере лежит понимание диалектического единства, взаимосвязи и взаимообусловленности процессов, происходящих между минеральной, водной и газообразной оболочками Земли, и содержащимся в них живым веществом.

Живое вещество оказывает непрерывное воздействие на неживую природу, создавая целостную динамическую систему.

Состояние внешней среды обитания можно оценить по совокупности физических и химических параметров.

В основе процессов жизнедеятельности лежат химические, физико-химические и химико-биологические превращения компонентов окружающей среды. Для описания и управления динамически равновесным состоянием экосистем в условиях возрастающих масштабов человеческой деятельности необходимо знание механизмов химического взаимодействия между человеком, средой обитания и отдельными экономическими подсистемами.

Только понимание того, как ведут себя и какие испытывают превращения те или иные вещества, попадающие в биосферу, позволит прогнозировать и регулировать последствия антропогенных воздействий на природную среду.

Химия окружающей среды формируется как комплексная наука о процессах, определяющих химический состав и свойства объектов окружающей среды. Она базируется и неизбежно динамически сочетает в себе все классические разделы химии: неорганическую, органическую, физическую, аналитическую и биохимию.

При рассмотрении химического состава среды необходимо иметь в виду две возможные ситуации.

1. Содержание анализируемого вещества определяется равновесными физико-химическими процессами. Содержание таких веществ в среде определяется геохимическими факторами и новым загрязнением, характерным для данного региона.

2. Содержание вещества определяется скоростью его поступления и кинетикой последующей убыли (массоперенос, трансформация, биodeградация и т. д.). При равенстве скоростей поступления и убыли вещества устанавливается стационарное содержание его в системе. В этом случае для характеристики состава среды необходимо знать кинетические параметры образования и превращения вещества либо осуществлять непрерывный контроль за его содержанием.

На сегодняшний день человек лишь констатирует неблагоприятные экологические явления и не может их предотвратить. В рамках «кинетического» рассмотрения открывается принципиальная возможность прогнозирования поведения веществ в природной среде, а также последствий того или иного антропогенного воздействия на состояние окружающей среды.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

1.1. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ БИОСФЕРЫ

Плотность (ρ) — масса единицы объема:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (1.1)$$

Единицы плотности: кг/м³; г/см³.

В интервале температур от 0 до 100°C плотность воды ρ_v с достаточной для технических расчетов точностью можно считать равной 1000 кг/м³.

Более точные значения плотностей жидкостей при различных температурах приведены в справочниках [1].

Плотность смеси жидкостей, при смешении которых не происходит существенных физико-химических изменений, приближенно можно рассчитывать, принимая, что объем смеси равен сумме объемов компонентов:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{x}_i}{\rho_i}, \quad (1.2)$$

где \bar{x}_i — массовые доли компонентов в смеси; $\rho_{\text{смеси}}$, ρ_i — плотность смеси и ее компонентов.

По аналогичной формуле рассчитывают плотность суспензии ρ_c :

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{\bar{x}}{\rho_{\text{ТВ}}} + \frac{1-\bar{x}}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (1.3)$$

где \bar{x} — массовая доля твердой фазы в суспензии; $\rho_{\text{ТВ}}$, $\rho_{\text{ж}}$ — плотности твердой и жидкой фаз.

Плотность любого газа при температуре T и давлении P может быть рассчитана по формуле

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 \cdot P}{P_0 \cdot T}, \quad (1.4)$$

где $P_0 = \frac{M}{22,4}$ — плотность газа при нормальных условиях; M — молярная масса газа, кг/кмоль; T — температура, К; $T_0 = 273,15$ К; $P_0 = 1$ атм = 760 мм рт. ст. = $1,013 \cdot 10^5$ Па = $1,033 \cdot 10^4$ мм вод. ст.

Давления P_0 и P должны быть выражены в одинаковых единицах.

Плотность смеси газов:

$$\rho_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n P_i y_i, \quad (1.5)$$

где y_i — объемные доли компонентов газовой смеси; P_i — соответствующие плотности компонентов.

Вязкость. Единицы измерения динамического коэффициента вязкости:

$$\mu = \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} = \text{Па} \cdot \text{с} = \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}.$$

Значения μ для жидкостей и газов при различных температурах можно определить по номограммам [1].

Динамический коэффициент вязкости газовых смесей может быть вычислен по приближенной формуле:

$$\frac{M_{\text{смеси}}}{\mu_{\text{смеси}}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i M_i}{\mu_i}. \quad (1.6)$$

где $M_{\text{смеси}}$, M_i — молярные массы смеси газов и отдельных компонентов; $\mu_{\text{смеси}}$, μ_i — соответствующие коэффициенты динамической вязкости; y_i — объемные доли компонентов в смеси.

Изменение динамического коэффициента вязкости газов с температурой выражается формулой

$$\mu_t = \mu_0 \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2}, \quad (1.7)$$

где μ_0 — динамический коэффициент вязкости при 0°C ; T — температура, К; C — постоянная Сазерленда, приводится в справочниках [1].

Для смеси неассоциированных жидкостей значение $\mu_{\text{смеси}}$ может быть вычислено по формуле

$$\lg \mu_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n x_i \lg \mu_i, \quad (1.8)$$

где μ_i — динамические коэффициенты вязкости отдельных компонентов; x_i — мольные доли компонентов в смеси.

Для определения динамических коэффициентов вязкости смеси жидкостей можно также воспользоваться уравнением

$$\frac{1}{\mu_{\text{смеси}}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\mu_i}, \quad (1.9)$$

где y_i — объемные доли компонентов в смеси.

Динамический коэффициент вязкости разбавленных суспензий может быть рассчитан по формулам:

- при концентрации твердой фазы менее 10% (объемных):

$$\mu_c = \mu_{\text{ж}}(1 + 2,5\varphi), \quad (1.10)$$

- при концентрации твердой фазы до 30% (объемных):

$$\mu_c = \mu_{\text{ж}} \frac{0,59}{(0,77 - \varphi)^2}, \quad (1.11)$$

где $\mu_{\text{ж}}$ — динамический коэффициент вязкости чистой жидкости; φ — объемная доля твердой фазы в суспензии.

1.2.

МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

1.2.1.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

В окружающей среде непрерывно протекают физико-химические процессы, сопровождающиеся массообменом. Все массообменные процессы обладают рядом общих признаков:

- в любом процессе участвуют по крайней мере две фазы;
- переход вещества из одной фазы в другую осуществляется за счет диффузии;
- движущей силой массообменных процессов является разность концентраций или градиент концентрации; процесс протекает в направлении той фазы, в которой концентрация компонента меньше;
- перенос вещества из одной фазы в другую осуществляется через границу раздела фаз, на которой предполагается состояние равновесия фаз;
- диффузионные процессы обратимы, т. е. направление процесса определяется законами фазового равновесия, фактическими концентрациями компонента в обеих фазах и внешними условиями (температура, давление);
- перенос вещества из одной фазы в другую заканчивается при достижении динамического равновесия; при этом обмен молекулами через границу раздела фаз не прекращается, однако концентрации компонентов в обеих фазах остаются неизменными и равными равновесным.

Перенос веществ к границе раздела фаз осуществляется как путем молекулярной диффузии, т. е. движения молекул вещества через слой данной фазы, так и путем конвективной диффузии, т. е. за счет движения частиц данной фазы.

В каждой фазе различают ядро потока данной фазы, в котором перенос вещества осуществляется преимущественно за счет конвективной диффузии, и пограничные слои, расположенные у границы раздела фаз. В пограничных слоях массоперенос происходит в основном за счет молекулярной диффузии, роль которой возрастает по мере приближения к границе раздела фаз. Толщина пограничных слоев зависит в первую очередь от скорости движения взаимодействующих фаз, т. е. от гидродинамического режима в каждой фазе. Поскольку перенос вещества в пограничном слое происходит медленнее, чем в ядре потока, можно считать, что основное сопротивление межфазовому переходу вещества сосредоточено в пограничном слое.

В ядре потока частицы вещества интенсивно перемешиваются, поэтому принимают, что в ядре потока концентрации имеют некоторое усредненное значение, а все изменения концентраций компонентов в каждой фазе имеют место в пределах пограничного слоя.

Молекулярная диффузия обусловлена переносом молекул вещества из области с большей его концентрацией в область с меньшей концентрацией и протекает в неподвижной среде или ламинарных пограничных слоях.

Количественно это явление характеризуется законом Фика — количество вещества dm , диффундирующего через слой в единицу времени, пропорционально площади слоя dF , перпендикулярной направлению диффузионного потока, и градиенту концентраций в направлении диффузии $\frac{dc}{dn}$, т. е.

$$dm = -D \left(\frac{dc}{dn} \right) \cdot dF. \quad (1.12)$$

Знак минус указывает на то, что диффузия вещества идет в направлении уменьшения концентрации.

Средний градиент концентраций в первом приближении равен

$$\left(\frac{dc}{dn} \right)_{\text{ср}} = \frac{\Delta c}{\delta}, \quad (1.13)$$

где Δc — изменение концентрации по толщине слоя; δ — толщина слоя.

Коэффициент пропорциональности D , характеризующий скорость диффузии, называют коэффициентом диффузии. Он зависит от свойств диффундирующего компонента и фазы, в которую он диффундирует, а также температуры и давления (для газов). Числовые значения D определяют экспериментально и приводят в справочниках.

1.2.2. РАВНОВЕСНЫЕ СИСТЕМЫ В БИОСФЕРЕ

Биосфера представляет собой полифункциональную многокомпонентную гетерогенную систему. Отдельные компоненты этой системы стремятся к равновесию, при котором скорости перехода из одной фазы в другую выравни-

ваются. Состояние равновесия характеризуется совершенно определенными значениями давления, температуры и концентрации.

Изменение любого из этих параметров выводит систему из равновесия, и в ней протекают такие процессы массо- и теплообмена, которые приводят к равновесию в новых условиях.

Гипотеза о существовании глобального гомеостаза предполагает наличие в биосфере замкнутых механизмов химико-биологического круговорота веществ и механизмов обратной связи, ответственных за достижение состояния устойчивого равновесия при изменении внешних условий. Выяснение этих механизмов позволило бы определить пределы устойчивости как биосферы в целом, так и отдельных экосистем.

Как уже было сказано, состояние равновесия реализуется только при определенном сочетании параметров, характеризующих систему.

Число независимых переменных, которые можно менять в определенных пределах, не меняя числа и состава фаз, называется числом степеней свободы системы.

Правило фаз Гиббса определяет связь между числом степеней свободы системы L , числом ее компонентов n и числом фаз N :

$$L = n + 2 - N. \quad (1.14)$$

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу компонентов системы минус число фаз плюс два.

В качестве степеней свободы системы могут выступать температура, давление, концентрации компонентов.

Если система находится в равновесии ($L = 0$), то

$$N = n + 2 = N_{\max}, \quad (1.15)$$

т. е. число сосуществующих в равновесной системе фаз не может быть больше, чем $n + 2$. Так, однокомпонентная система ($n = 1$) находится в равновесии одновременно в трех фазах ($N = 3$) только при строго определенном значе-

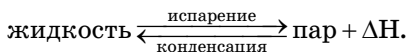
нии всех параметров ($L = 0$). Для воды это температура $0,0076^\circ\text{C}$ и давление $610,6 \text{ Па}$ ($4,58 \text{ мм рт. ст.}$).

При рассмотрении состояния равновесия следует иметь в виду, что число твердых и жидких (взаимно нерастворимые жидкости) в системе может быть любым, тогда как газовая (паровая) фаза может быть только одна, поскольку пары и газы смешиваются в любых соотношениях.

Системы «газ — жидкость». Такие системы в окружающей среде имеют место при контакте атмосферы с открытыми водоемами и почвенными растворами, пленкой влаги в атмосферных аэрозолях, а также при контакте природного газа с подземными водами. Газы, например, H_2S , CO_2 , CH_4 , могут образовываться непосредственно в водоемах как продукты биохимической дегградации данных отложений или как продукты жизнедеятельности гидробиоты.

В системе «газ — жидкость» непрерывно происходят следующие обратимые физико-химические превращения.

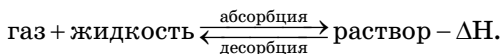
Испарение и конденсация.



Процесс испарения эндотермический и сопровождается увеличением объема вещества, следовательно, повышение температуры и понижение давления в окружающей среде усиливают парообразование. Напротив, конденсацию паров интенсифицируют повышение давления и снижение температуры. Скорости этих процессов выравниваются при образовании насыщенного пара, т. е. пара, равновесного со своей жидкостью. Любое изменение внешних условий нарушает это равновесие, и оно вновь устанавливается через какой-то промежуток времени уже при новом давлении насыщенного пара.

В справочной литературе имеются экспериментальные данные по зависимости давления насыщенных паров индивидуальных веществ от температуры.

Растворение газа в жидкости (абсорбция).



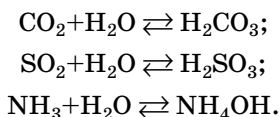
Абсорбция газа жидкостью сопровождается выделением тепла и уменьшением объема, поэтому растворимость газов повышается с понижением температуры.

Абсорбция газа жидкостью сопровождается выделением тепла и уменьшением объема, поэтому растворимость газов повышается с понижением температуры. Эту закономерность часто используют для удаления растворенных газов из воды. Согласно закону Генри, при равновесии газа с жидкостью количество растворенного газа прямо пропорционально его давлению над жидкостью:

$$C = K \cdot P, \quad (1.16)$$

где C — концентрация газообразного компонента в растворе, моль/л; P — парциальное давление этого компонента, Па; K — постоянная Генри, моль/л·Па.

Растворение газа в жидкости может сопровождаться их химическим взаимодействием (хемосорбция), например:

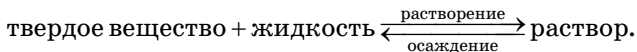


Постоянная Генри зависит от химической природы вещества и температуры.

Системы «жидкость — твердое вещество». Системы «жидкость — твердое вещество» представляют гетерогенные системы. При установлении равновесия в гетерогенных системах не происходит химического взаимодействия между компонентами, а происходят фазовые переходы, т. е. процессы перехода компонентов из одной фазы в другую.


Системы такого вида имеют большое разнообразие в окружающей среде. Это в первую очередь контакт природных вод с донными отложениями, почвой, грунтом и породами. Контакт водной пленки с твердым ядром происходит в атмосферных аэрозолях. К этому же типу принадлежит взаимодействие твердой поверхности водной биоты с окружающей водой. Контакт дождевых капель с поверхностью растений и различных сооружений влияет на состав осадков и почвенных растворов.

Обратимое взаимодействие жидкости и твердого вещества протекает по схеме



Любой обратимый процесс протекает до установления динамического равновесия в системе, за счет конкуренции прямого и обратного процесса. Положение равновесия в этой системе определяется природой контактирующих веществ и температурой.

Состояние динамического равновесия в этой системе определяется значениями растворимости и произведения растворимости. При этом следует учитывать, что растворение во многих случаях происходит не в чистой воде, а после поглощения ею различных газообразных компонентов биосферы. Одним из результатов подобных явлений является изменение рН водной фазы, что существенно влияет на растворимость твердого вещества и его поведение в растворе.



ГЛАВА ВТОРАЯ

ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В БИОСФЕРЕ

2.1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ

Окружающая среда характеризуется концентрациями химических соединений, потребляемыми живыми организмами. Для организмов, разлагающих органические вещества, важны величины концентрации и формы существования органических веществ и кислорода в почве, воде, воздухе.

Для организмов, синтезирующих органические вещества, существенны концентрации углекислого газа, соединений азота, фосфора и многих других элементов, называемых часто биогенами и входящих в состав живых организмов. Возникает вопрос: являются ли концентрации биогенов в окружающей среде случайными, зависящими лишь от биогенных геохимических процессов, или же эти концентрации поддерживаются биотой на оптимальном для жизни уровне?

Характерный масштаб времени изменения концентрации биогенных веществ за счет геохимических процессов оценивается величиной порядка 100 тыс. лет. Ясно, что за период эволюции жизни на Земле концентрации практически всех биогенов могли бы измениться на несколько порядков и принять значения, при которых существование жизни стало бы невозможным.

Следовательно, естественная биота Земли устроена таким образом, что способна с высочайшей точностью поддерживать пригодное для жизни состояние окружающей среды, регулировать концентрации биогенов в биосфере.

Конечно же, биота не может изменить такие характеристики природы, как поток солнечной радиации за пределами Земли, приливы и отливы, вулканическую деятельность. Однако неблагоприятные изменения и случайные флуктуации этих характеристик биота можно компенсировать путем целенаправленного изменения управляемых ею концентраций биогенов в окружающей среде.

Детальный анализ скоростей выброса (сжигания) ископаемого топлива и накопления углерода в атмосфере показал, что вплоть до конца XIX в. биота суши подчинялась принципу Ле-Шателье. Земля эффективно компенсировала все воздействия человека на биосферу, и проблемы загрязнения окружающей среды не возникало.

С начала XX столетия биота суши перестала справляться с поглощением избытка углерода из атмосферы. Это означает, что структура биоты суши оказалась нарушенной в глобальных масштабах. Одной из главных причин этого явления является систематически возрастающее загрязнение окружающей среды продуктами жизнедеятельности человека.

2.2. ПОНЯТИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ЕГО МАСШТАБЫ

Под *загрязнением* окружающей среды понимают поступление в природную среду любых твердых, газообразных или жидких веществ, микроорганизмов или энергий (тепловой, электромагнитной, радиационной, звуковой) в количествах, вызывающих изменение состава и свойств компонентов природы, оказывающих вредное воздействие на человека, флору и фауну.

Виды загрязнений многообразны. Основные из них: выбросы загрязняющих веществ в атмосферу; попадание в водную среду всевозможных производственных и коммунально-бытовых отходов, нефтепродуктов, минеральных солей; засорение ландшафтов мусором и твердыми отходами; широкое применение пестицидов; повышение уровня ионизирующей радиации; накопление тепла в атмосфере и гидросфере, усиление шумовых воздействий.

Химические загрязнения — основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на окружающую среду.

Антропогенному загрязнению подвержены все среды обитания жизни.

Сейчас в атмосферу, главным образом в северное полушарие (93,5%), ежегодно выбрасываются сотни миллионов тонн оксидов азота и серы, углекислоты, твердых и жидких взвешенных частиц (аэрозолей), миллионы тонн газообразных органических веществ. В почвы сельскохозяйственных угодий вносится огромное количество минеральных удобрений и пестицидов. Количество железа, поступающего антропогенным путем в окружающую среду, составило за последние 150 лет около 6,5 млрд т, а возможные последствия «ожелезивания» земной коры пока неизвестны.

Если атмосфера и почва принимают на себя главный объем загрязнений, то водоемы служат природными коллекторами химических отходов. За счет выпадения осадков и вместе с поверхностным стоком в воду попадают загрязняющие вещества, выбрасываемые первоначально в атмосферу или вносимые в почву. Загрязнение природных вод связано также с использованием водных ресурсов в промышленности и сельском хозяйстве, в энергетике, на хозяйственно-бытовые нужды. После использования вода возвращается в природные водные объекты, неся в себе следы воздействия в виде изменения химического состава, температуры, биологического загрязнения.

2.3. ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Источники антропогенного химического загрязнения окружающей среды имеют, как правило, конкретный адрес. Это могут быть локализованные источники, например, дымовые трубы или сточные воды предприятий, а могут быть и рассредоточенные — сельскохозяйственные поля, городские территории.

Т а б л и ц а 2.1

**Пути миграции загрязняющих веществ (ЗВ)
в окружающей среде**

Природная среда	Возможная форма миграции загрязнения
Атмосфера — атмосфера	Перенос в атмосфере, характерный для большинства загрязняющих веществ
Атмосфера — гидросфера	Осаждение атмосферных загрязнений на водную поверхность
Атмосфера — поверхность суши	Осаждение атмосферных загрязнений на земную поверхность (сушу)
Атмосфера — биота	Осаждение атмосферных ЗВ на поверхность растений с последующей ассимиляцией (внекорневое поступление загрязнений в биоту). Поглощение животными и человеком при дыхании
Гидросфера — атмосфера	Испарение из воды в атмосферу
Гидросфера — гидросфера	Переход ЗВ в водных системах
Гидросфера — поверхность суши	Переход из воды в почву (фильтрация, сорбция, осаждение на дно водоема)
Гидросфера — биота	Переход из поверхностных вод в биоту
Поверхность суши — атмосфера	Переход с поверхности суши в атмосферу (выветривание, испарение, перенос пыли)
Поверхность суши — гидросфера	Смыв ЗВ с суши во время снеготаяния, с осадками, временными водотоками
Поверхность суши — Поверхность суши	Миграция в почве, ледниках, снежном покрове
Поверхность суши — биота	Корневые поступления ЗВ в растительность и последующая ассимиляция
Биота — атмосфера	Испарение из биоты
Биота — гидросфера	Попадание ЗВ из биоты в воду с продуктами деградации
Биота — поверхность суши	Попадание из биоты в почву с продуктами обмена и разложения
Биота — биота	Миграция ЗВ по пищевым цепям

Миграция загрязнений в объектах окружающей среды приводит к изменению их состава и концентрации.

Возможные формы и пути миграции загрязняющих веществ между различными природными системами представлены в таблице 2.1.

Все элементы биосферы в той или иной мере участвуют в процессе массопереноса загрязняющих веществ.

Принципиальное значение имеют выявление путей миграции ЗВ и количественное описание скорости их распространения в окружающей среде.

Наличие таких данных позволит осуществлять математическое моделирование процесса массопереноса, прогнозировать и регулировать уровень загрязнения окружающей среды в допустимых пределах.

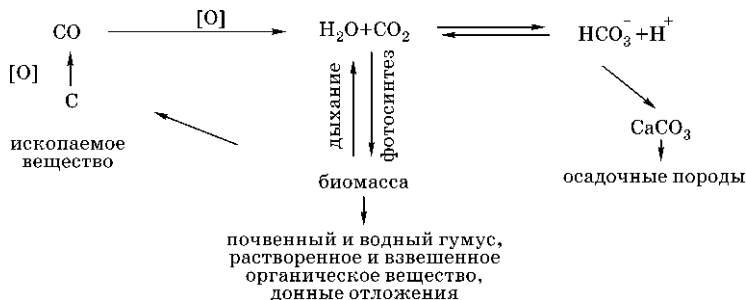
ГЛАВА ТРЕТЬЯ

КРУГОВОРОТ ВЕЩЕСТВ В БИОСФЕРЕ

Устойчивость биосферы к воздействию внешних возмущающих факторов, к которым относится и человеческая деятельность, обусловлена существованием множества циклических процессов обмена химическими элементами между различными компонентами биосферы. Круговорот биогенных элементов в биосфере — углерода, кислорода, азота, серы и др. — представляет собой переход их из минеральной формы в живую материю и обратно за счет множества химических и биологических превращений. Характерное время биологического оборота запасов питательных веществ в окружающей среде оценивается в 10 лет.

3.1. КРУГОВОРОТ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА. ФОТОСИНТЕЗ

Круговорот углерода в биосфере можно представить следующей схемой:



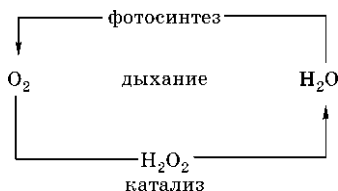
Общие запасы ископаемого углерода оцениваются в $1,25 \cdot 10^{16}$ т. Скорость накопления органического углерода в осадках оценивается величиной $(1,4-3,0) \cdot 10^7$ т/год.

Количество углерода, содержащегося в живых организмах, достигает $8 \cdot 10^{11}$ т, в почвенном гумусе — $2 \cdot 10^{12}$ т, в атмосфере — $7 \cdot 10^{11}$ т, а содержание углерода в осадочной оболочке земли толщиной порядка 1 км составляет около 10^{17} т.

Цикл углерода представляет собой сложный процесс, который можно рассматривать в двух различных временных шкалах. Отложение в осадочных породах и окисление органической материи составляют по геологической временной шкале 100 млн лет, тогда как время жизни атмосферного CO_2 — всего 22 года.

В настоящее время в атмосфере содержится $1,2 \cdot 10^{15}$ т O_2 . В результате фотосинтеза ежегодно образуется $2,5 \cdot 10^{11}$ т O_2 . Почти все это количество кислорода используется в процессе дыхания и ферментации органического вещества гетеротрофными, нефотосинтезирующими организмами, главным образом бактериями. При этом в атмосферу возвращается углекислый газ.

Цикл кислорода можно представить простой схемой:



В биологическом круговороте кислорода, воды и углерода основная роль принадлежит фотохимическим процессам. *Фотосинтез* — это реакция восстановления CO_2 под действием солнечного света.

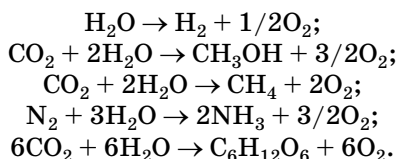
В природе обнаружены два основных вида фотосинтезирующих организмов.

Первый — фотосинтезирующие бактерии (пурпурные и зеленые), которые восстанавливают CO_2 , но не способны окислять воду до O_2 . В качестве донора H они используют не только H_2O , но и органические и сернистые соедине-

ния (уксусную и пировиноградную кислоты, тиосульфаты, H_2S) и запасают относительно мало энергии.

Второй — зеленые растения и водоросли (красные, зеленые, сине-зеленые и др.), которые наряду с восстановлением CO_2 окисляют воду до O_2 . Ключевым процессом поглощения и накопления солнечной энергии является как раз окисление воды.

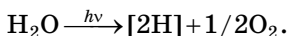
Известны три молекулы (H_2O , CO_2 , N_2), способные к образованию в результате реакций фотолиза химических соединений, богатых свободной энергией. Наиболее вероятными являются следующие превращения:



В каждой фотосинтетической реакции вода участвует как восстановительный агент — донор водорода.

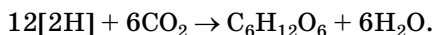
Природный процесс фотосинтеза протекает в два этапа.

Первый — образование O_2 при поглощении четырех квантов света:



При этом образуется также два восстановительных эквивалента $[2\text{H}]$.

Второй — темновая стадия синтеза органического вещества:



Необходимым условием фотосинтеза является наличие определенного набора фотосинтетических пигментов, в которых основным компонентом является хлорофилл.

Функция фотосинтетических пигментов заключается в сборе квантов поглощаемого света и переносе энергии в реакционный центр, где происходит первичный перенос электронов, сопровождающийся разделением зарядов. Как правило, на каждый реакционный центр приходится 300 молекул пигмента.

Если фотосинтезирующие организмы растут в отсутствие ионов Mn , то они теряют способность к выделению O_2 . Встраивание Mn в дефективные клетки возвращает им эту способность. Максимальная активность достигается при включении одного иона Mn на 30–100 молекул хлорофилла. Как любая химическая реакция процесс фотосинтеза зависит от концентрации участвующих в нем веществ. Реакция протекает более интенсивно при увеличении парциального давления CO_2 (p_{CO_2}); скорость процесса уменьшается с ростом парциального давления кислорода (p_{O_2}).

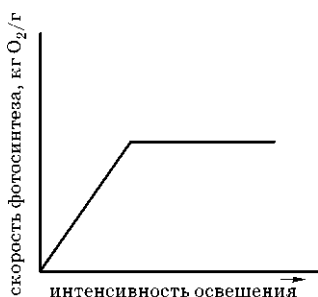


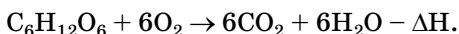
Рис. 3.1
Зависимость скорости
процесса фотосинтеза от
интенсивности освещения

При неизменных значениях p_{CO_2} и p_{O_2} скорость реакции зависит от интенсивности освещения и температуры (рис. 3.1).

Результаты наблюдений показывают, что в темноте скорость фотосинтеза равна нулю, но с увеличением интенсивности света скорость реакции вначале возрастает линейно, а затем достигает максимального значения, положение которого зависит от соотношения p_{CO_2} и p_{O_2} .

Интенсивность света в ясный и пасмурный день различается примерно в 5 раз, но скорость фотосинтеза при этом снижается только наполовину. Образование органического вещества из неорганической материи представляет собой первичную продукцию фотосинтеза. Ежегодно в процесс фотосинтеза на нашей планете вовлекается 38 км^3 воды.

Часть органического вещества, синтезированного в процессе фотосинтеза, окисляется молекулярным кислородом с участием ферментов в качестве катализаторов.



Энергия, выделяющаяся в этом процессе, расходуется на синтез многообразных органических соединений. Тем самым система «фотосинтез — окисление» преобразует энергию солнечного излучения в химическую энергию процессов жизнедеятельности аэробных организмов.

Среди всех живых организмов на Земле 90% приходится на долю фотосинтезирующих. Сферой их обитания в первую очередь являются леса, затем фитопланктон океана и почвенные микроорганизмы — бактерии, грибы, микроводоросли.

Интенсивное сжигание ископаемого топлива, уничтожение лесов, загрязнение мирового океана — все это приводит к участию человека в глобальных циклах круговорота углерода и кислорода.

3.2. КРУГОВОРОТ АЗОТА

Азот играет важную роль в биосфере. Он является основным компонентом земной атмосферы. Круговорот азота, как в случае кислорода и углерода, охватывает все три сферы обитания жизни. Однако в силу меньшей химической активности круговорот атмосферного азота значительно отличается от круговорота кислорода.

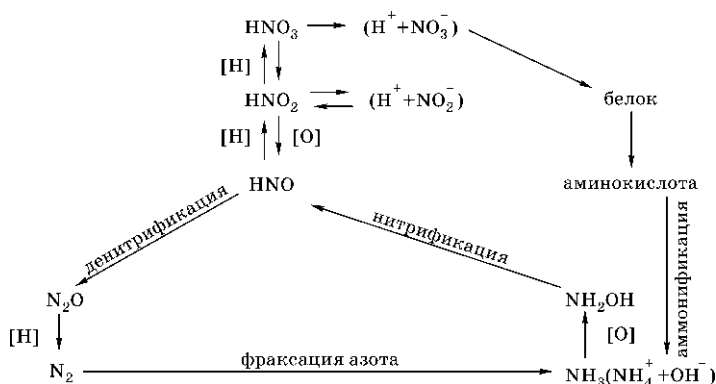
Биологический круговорот азота представляет собой практически замкнутый цикл, который можно изобразить следующей схемой.

Важнейшим процессом, осуществляющим вовлечение атмосферного азота в биологический круговорот, служит процесс фиксации азота — образование аммиака и других соединений азота в результате деятельности почвенных и водных азотфиксирующих микроорганизмов.

В почве азот связывают преимущественно бактерии, обитающие в клубнях корней бобовых растений. В гидросфере азот фиксируют сине-зеленые водоросли.

Бактерии восстанавливают атмосферный азот с образованием NH_3 и иона NH_4^+ , используя воду в качестве донора водорода. Катализатором процесса служит фермент нитрогеназа. Обязательным условием ферментативного восстановления является наличие коферментов, содержащих железо и молибден.

Связанный в форме NH_3 (или NH_4^+) азот бактериями-нитрификаторами последовательно окисляется и в виде ионов NO_2^- и NO_3^- используется растениями для синтеза азотсодержащих соединений, в частности белков.



Здесь и далее $[\text{O}]$ — окисление; $[\text{H}]$ — восстановление.

После ряда превращений белки в природных условиях расщепляются до аминокислот, которые под действием бактерий-аммонификаторов вновь образуют NH_3 (или NH_4^+).

В почвах и водах с низкой концентрацией кислорода и других окислителей преобладают бактерии-денитрофикаторы, которые последовательно восстанавливают NO_2^- и NO_3^- до N_2 . Образующийся в процессе их жизнедеятельности газ N_2O частично поступает в атмосферу.

Естественный круговорот азота характеризуется столь малой скоростью, что он сильно подвержен антропогенным воздействиям.

В настоящее время равновесие по азоту в биосфере нарушено в результате человеческой деятельности, в окружающей среде происходит накопление нитратов и промежуточных продуктов нитрификации.

3.3. КРУГОВОРОТ ФОСФОРА

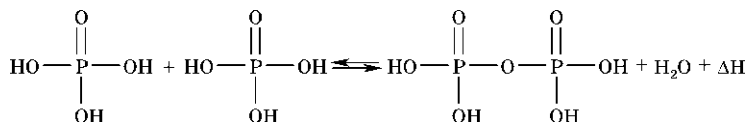
Фосфор содержится в земной коре в количестве около 0,1% в виде различных фосфатов.

Круговорот фосфора охватывает только литосферу и гидросферу. В основном происходит одностороннее движение фосфора с суши в воду и далее в донные отложения. Из водной среды фосфаты выводятся в основном в

форме нерастворимых фосфатов железа. Соответственно, циркуляция фосфора зависит от его запасов в породе и осадках.

Соединения фосфора играют важную роль в биологических системах. Эфиры фосфорной кислоты — так называемые фосфатиды — выполняют разнообразные функции в живых организмах. Они являются одним из основных компонентов биологических мембран, входят в состав нервных волокон и молекул ДНК и РНК, ответственных за биосинтез белков и передачу наследственной информации. Кроме того, фосфат-ион регулирует направленность внутриклеточных процессов окисления, блокируя реакционноспособные атомы водорода, окисление которых могло бы привести к нежелательным побочным продуктам. Фосфатные группы создают в организме энергетический резерв. Это основано на способности фосфорной кислоты вступать в обратимую реакцию «конденсация \rightleftharpoons гидролиз».

Реакция конденсации протекает эндотермически:



Обратный процесс гидролиза сопровождается выделением энергии. Переносчиками фосфатных групп в такой реакции являются молекулы АТФ (аденозинтрифосфат). Энергия запасается в молекулах АТФ и освобождается при гидролизе концевой фосфатной группы с образованием АДФ.

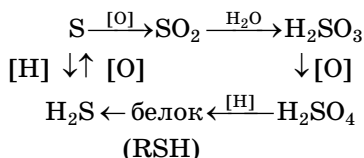
Таким образом, недостаток в окружающей среде фосфора может быть фактором, лимитирующим процессы жизнедеятельности.

3.4. КРУГОВОРОТ СЕРЫ

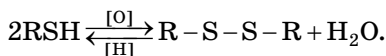
Соединения серы широко распространены в природе. Более 40 элементов образуют с серой соединения, в которых она проявляет степень окисления $-2, 0, +2, +4, +6$. Самородная сера встречается в верхней части земной коры

и на ее поверхности. Кроме того, сера встречается в виде залежей сульфидных и сульфатных минералов, а также в виде примесей в угле и нефти.

В упрощенном виде цикл серы в окружающей среде можно представить такой схемой:



В биологических системах сера входит в состав двух аминокислот: метионина и цистеина. Биохимическая роль серы связана с легкостью окислительно-восстановительных переходов:



Круговорот серы в окружающей среде сложен и до конца не ясен.

Известно, что в почве и гидросфере, а также в донных отложениях присутствуют бактерии-сульфофикаторы и десульфофикаторы.

Первые окисляют различные соединения с восстановленной формой серы до сульфатов и широко распространены в почвах, богатых кислородом.

Вторые принадлежат к разряду анаэробных и функционируют при недостатке кислорода. Благодаря их жизнедеятельности в болотах и донных отложениях морей образуется значительное количество H_2S . Поступая в атмосферу, H_2S быстро окисляется до SO_2 . Среднее время жизни H_2S в атмосфере — около 2 сут.

Установлено, что многие микроводоросли и некоторые высшие растения выделяют в окружающую среду диметилсульфид $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ и диметилдисульфид $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$.

Отмечается большая изменчивость как состава, так и количества выделяемых микробиологическими источниками соединений серы. Среди них помимо ранее упомянутых — метилмеркаптан CH_3SH , сероуглерод CS_2 , кар-

бонилсульфид COS и ряд неидентифицированных соединений.

Сероуглерод может служить предшественником COS и SO₂, давая существенный вклад в их образование в атмосфере.

Замкнутость круговорота биогенов в процессах биологического синтеза и разложения органических веществ служит необходимым условием устойчивости биосферы.

Окружающая среда включает запасы неорганических и органических веществ, которые вовлекаются в биохимический круговорот. Для поддержания равновесия потоки синтеза и разложения биологически активных химических веществ должны совпадать по величине. При этом накладываются естественные ограничения на внешний поток питательных веществ и на запасы этих веществ в биосфере. Переход из динамически равновесного состояния на основе замкнутого круговорота веществ к стационарному состоянию, когда внешний поток питательных веществ покрывал бы значительную долю биологических потребностей, с необходимостью ведет к деградации экосистемы.

В настоящее время на концентрации биогенов в окружающей среде и на поток их в биосферу все большее возмущение оказывает человеческая деятельность. И ведущая роль в таком возмущающем воздействии принадлежит постоянно возрастающему выбросу в окружающую среду химических загрязнений.



ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ХИМИЯ АТМОСФЕРЫ

Усиленное техногенное воздействие на природную среду вызвало деградацию качества окружающей среды и породило целый ряд связанных с этим проблем. Атмосфера — наиболее подвижная часть биосферы, в силу чего ее загрязнение приобретает глобальный характер. Состояние атмосферы определяет тепловой режим поверхности Земли и условия существования всех живых организмов. Физико-химические превращения компонентов атмосферы являются важнейшим разделом химии окружающей среды.

4.1. СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

Атмосфера — газовая оболочка Земли — имеет массу около $5,15 \cdot 10^{15}$ т, что составляет примерно одну миллионную часть массы Земли. Верхняя ее граница, где происходит рассеивание газов в межпланетное пространство, находится на высоте примерно 1000 км над уровнем моря. В приземном слое толщиной 5,5 км сосредоточена половина, а в слое толщиной 40 км — более 90% массы всей атмосферы.

Состав атмосферы претерпевал серьезнейшие изменения в различные геологические эпохи. В настоящее время он находится в состоянии динамического равновесия, поддерживаемого в результате действия живых организ-

Т а б л и ц а 4.1

Состав атмосферы вблизи земной поверхности

Постоянные компоненты		«Активные» примеси	
компонент	концентрация, % (об.)	компонент	концентрация, % (об.)
N ₂	78,11	H ₂ O	0–7
O ₂	20,95	CO ₂	0,01–0,1 (в среднем 0,035)
Ar	0,934		
Ne	$(18,18 \cdot 0,04) \cdot 10^{-4}$	O ₃	0–10 ⁻⁴ (в среднем 3·10 ⁻⁵)
He	$(5,24 \cdot 0,04) \cdot 10^{-4}$		
Kr	$(1,14 \cdot 0,01) \cdot 10^{-4}$	CH ₄	1,6·10 ⁻⁴
Xe	$(0,087 \cdot 0,01) \cdot 10^{-4}$	SO ₂	0–10 ⁻⁴
H ₂	0,5·10 ⁻⁴	NO ₂	2·10 ⁻⁶

мов, геохимических явлений и хозяйственной деятельности человека.

Главными компонентами атмосферы (табл. 4.1) являются азот, кислород и аргон — на их долю в приземном слое приходится соответственно 78% (об.), 21 и 0,9% (об.).

На долю всех остальных компонентов приходится менее 0,1% (об.), но их роль в общей динамике состояния атмосферы чрезвычайно велика. Объемные концентрации постоянно содержащихся в атмосфере компонентов (N₂, O₂, Ar, Ne, He, Kr, Xe, H₂) остаются практически неизменными вплоть до высоты 100 км. Содержание других («активных») газов и аэрозолей существенно меняется в зависимости от сезона, географического положения и высоты над уровнем моря. Антропогенное влияние на состав атмосферы ограничено в основном изменениями концентраций «активных» газов и аэрозолей.

Для измерения содержания примесей в атмосфере помимо % (об.) часто используют другие единицы концентрации газообразных компонентов в смеси.

Для выражения объемной концентрации широкое распространение получили млн⁻¹ и млрд⁻¹ (в *англ.* варианте — ppm и ppb соответственно). Эти единицы измерения

показывают количество объемов данного компонента в одном миллионе или миллиарде объемов газовой смеси.

Массовые концентрации примесей определяют массу соответствующей примеси в единице объема газовой смеси. Наиболее часто используют такие единицы, как мг/м³ или мкг/м³.

Содержание примесей в воздухе измеряют и по количеству молекул соответствующих газов в кубическом сантиметре или кубическом метре воздуха — мол/см³ или мол/м³; часто слово «молекула» («мол») опускается и дается упрощенная запись — см⁻³ или м⁻³.

Содержание газов и паров в воздухе может быть выражено и их парциальным давлением (Па или кПа).

При нормальных условиях газы, входящие в состав атмосферы, мало отличаются по своему поведению от идеального газа. Поэтому для реальной атмосферы применимо уравнение состояния идеального газа:

$$P = nRT, \quad (4.1)$$

где P — давление газа; n — число молей; R — универсальная газовая постоянная; T — температура (К).

С уменьшением высоты давление стремительно падает и на высоте 50 км уменьшается до 1 мм рт. ст. Из-за сжимаемости атмосферы на малых высотах давление уменьшается гораздо быстрее, чем на больших.

Распределение давления в атмосфере на высоте H описывается так называемой барометрической формулой:

$$P_H = P_0 \exp\left(-\frac{\rho_0 g H}{P_0}\right), \quad (4.2)$$

где ρ_0 и P_0 — плотность и давление при $H = 0$ (т. е. на уровне моря), причем $P_0 = 101,3$ кПа; g — ускорение силы тяжести.

Если выразить высоту в километрах, то барометрическую формулу удобно представить (принимая $T = 273$ К) в следующем виде:

$$P_H = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{7,99}\right). \quad (4.3)$$

4.2. СТРОЕНИЕ АТМОСФЕРЫ

По вертикали атмосфера имеет слоистое строение. Наиболее распространенное деление атмосферы на слои основано на изменении температуры с высотой. По мере удаления от поверхности Земли температура сначала снижается (тропосфера), затем практически не меняется (тропопауза), в дальнейшем начинает повышаться (стратосфера), на определенном участке опять остается практически неизменной (стратопауза), вновь начинает падать (мезосфера), проходит через слой с практически неизменными значениями (мезопауза) и далее увеличивается (термосфера). Представленные в таблице 4.2 сведения характеризуют температурные границы соответствующих слоев для так называемой «стандартной атмосферы», в которой не принимаются во внимание участки с неизменной по высоте температурой.

Безусловно, в реальных условиях границы соответствующих слоев не являются строго фиксированными и меняются в достаточно больших пределах, однако профили температур в слоях остаются неизменными. Очень часто отдельные слои атмосферы объединяют в две группы. При этом тропосферу и стратосферу относят к *нижним слоям атмосферы*, а мезосферу и термосферу объединяют понятием *верхние слои атмосферы*. Ионизированная часть верхних слоев атмосферы называется ионосферой.

Таблица 4.2

**Характеристика изменения температуры в основных слоях,
выделяемых в атмосфере**

Слой атмосферы	Температура, °С		Температурный градиент, °С/км	Высота верхней и нижней границ слоя над уровнем моря, км
	нижняя граница слоя	верхняя граница слоя		
Тропосфера	15	−56	−6,45	0–11
Стратосфера	−56	−2	+1,38	11–50
Мезосфера	−2	−92	−2,56	50–85
Термосфера	−92	1200	+3,11	85–500

Распределение концентрации составляющих атмосферы по компонентам по высоте имеет вид

$$n_H = n_0 \cdot \exp\left[-\frac{MgH}{RT}\right], \quad (4.4)$$

где n_0 и n_H — количество молекул в единице объема на уровне моря ($H = 0$) и на высоте H ; M — молярная масса газа.

Если температура в приземном слое атмосферы повышается с ростом высоты, то атмосферные условия определяются как *инверсия*. В этом случае атмосфера оказывается весьма устойчивой. Наличие инверсии в значительной степени замедляет вертикальное перемещение загрязняющих веществ и, как следствие, увеличивает их концентрацию в приземном слое.

Наиболее часто наблюдается инверсия, возникающая при опускании слоя воздуха в воздушную массу с более высоким давлением либо при радиационной потере тепла земной поверхностью в ночное время. Первый тип инверсии обычно называют *инверсией оседания*. Инверсионный слой в этом случае обычно располагается на некотором расстоянии от земной поверхности, а инверсия формируется путем адиабатического сжатия и нагревания слоя воздуха в процессе его опускания вниз в область центра высокого давления.

Таким образом, опускающаяся воздушная масса является как бы гигантской крышкой для атмосферы, расположенной ниже слоя инверсии.

Слои инверсии оседания обычно оказываются выше источников выбросов и не оказывают существенного влияния на явление короткопериодного загрязнения атмосферного воздуха. Однако такая инверсия может просуществовать несколько дней, что сказывается на долговременном накоплении загрязняющих веществ.

Радиационный тип инверсии наиболее развит в ранние часы и характерен для периодов ясного неба и безветренной погоды. Радиационная инверсия играет важную роль в загрязнении атмосферы, так как в этом случае инверсионный слой располагается внутри слоя, который со-

держит источники загрязнения (в отличие от инверсии оседания). В условиях безоблачных и безветренных ночей, способствующих возникновению радиационной инверсии, вероятность очищения воздуха от загрязнений осадками или боковыми ветрами мала. Инверсионный слой разрушается восходящими потоками теплого воздуха, возникающими при нагревании поверхности Земли лучами утреннего солнца.

Интенсивность и продолжительность инверсий зависит от сезона. Осенью и зимой, как правило, имеют место продолжительные инверсии, и число их велико. На инверсии оказывает влияние и топография местности. Например, холодный воздух, скопившийся ночью в межгорной котловине, может быть «заперт» там теплым воздухом, оказавшимся над ним.

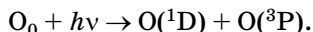
Помимо рассмотренных случаев температурной инверсии, которые носят локальный характер, в атмосфере Земли наблюдаются две инверсионные зоны глобального характера. Первая от поверхности Земли — зона глобальной инверсии — начинается с нижней границы тропопаузы (11 км для «стандартной атмосферы») и заканчивается на верхней границе стратопазузы (примерно на высоте 50 км). Эта инверсионная зона препятствует распространению примесей, образовавшихся в тропосфере или выделяющихся с поверхности Земли, в другие области атмосферы. Вторая — зона глобальной инверсии, расположенная в термосфере, — в определенной степени препятствует рассеиванию атмосферы в космическое пространство.

4.3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВЕРХНИХ СЛОЯХ АТМОСФЕРЫ

4.3.1. ИОНИЗАЦИЯ ГАЗОВ

Верхние слои атмосферы в значительной мере определяют условия жизни на поверхности Земли. Они играют роль защитного барьера на пути излучений и частиц высокой энергии.

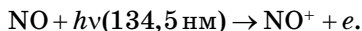
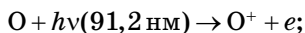
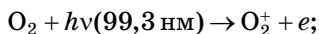
Химические процессы в атмосфере начинаются с высоты 250 км, когда концентрация газов (N_2 и O_2) достигает 10^9 см^{-3} и становится заметным поглощение жесткой УФ-составляющей солнечной радиации. Одним из важных процессов, протекающих в верхних слоях атмосферы, является диссоциация O_2 с образованием атомарного кислорода:



В зависимости от величины энергии поглощенного кванта один или оба образующихся атома кислорода могут находиться в возбужденном состоянии.

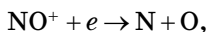
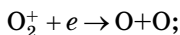
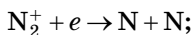
$O(^1D)$ — возбужденное состояние при $\lambda < 175 \text{ нм}$; $O(^3P)$ — основное состояние при $\lambda < 242 \text{ нм}$.

По мере возрастания концентрации кислорода он присутствует в атмосфере как в атомарной, так и в молекулярной форме. На высоте 130 км содержание O_2 и O примерно одинаково. На высоте 90 км и выше N_2 , O_2 и O поглощают наиболее коротковолновую радиацию с последующей ионизацией:

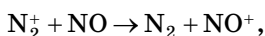
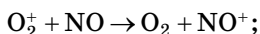
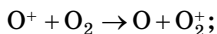
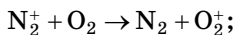


Молекулярный азот имеет наиболее высокую энергию ионизации, тогда как NO — наиболее низкую. Образующиеся ионы участвуют затем

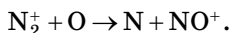
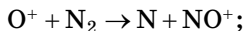
в диссоциативной рекомбинации:



в реакциях переноса заряда:



в реакциях переноса заряда с разрывом связи (обмен атомом):

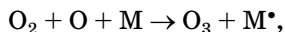


Все эти разнохарактерные реакции экзотермичны и протекают с участием газовых катионов. Большинство реакций такого рода происходит безактивационно.

Ион NO^+ исчезает лишь в результате диссоциативной рекомбинации. В реакциях другого типа в силу низкого потенциала этот ион не участвует. Реакции NO^+ с нейтральными частицами эндотермичны, т. е. требуют энергии активации. В силу всех этих факторов ион NO^+ является основной катионной составляющей ионосферы.

4.3.2. ОЗОН В СТРАТОСФЕРЕ

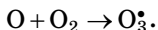
Итак, на высоте порядка 90 км большая часть коротковолнового солнечного излучения поглощается, однако излучение, способное вызвать диссоциацию O_2 , еще достаточно интенсивно. На высоте 30–50 км взаимодействие атомарного кислорода с O_2 приводит к образованию озона:



где M — так называемое *третье тело*, присутствие которого необходимо для отвода части энергии, выделяющейся в процессе.

В результате реакции третье тело, в качестве которого в атмосфере выступают молекулы азота или кислорода, которых значительно больше, чем других газов, переходит в возбужденное состояние (M^*).

Образование озона происходит и на больших высотах:

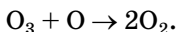


Однако в отсутствие третьего тела колебательно-возбужденная молекула озона распадается на исходные частицы. С понижением высоты скорость образования O_3 увеличивается пропорционально произведению $[\text{O}_2][\text{O}_2] + [\text{N}_2]$ и уменьшается из-за поглощения света с $\lambda < 240$ нм,

что определяет наличие максимума содержания озона на высоте от 15 до 35 км (в среднем около 25 км).

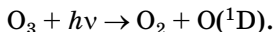
Разложение озона в стратосфере может происходить в следующих двух основных процессах.

Взаимодействие с атомом кислорода:

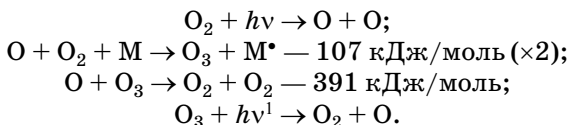


Скорость этой реакции значительно ниже скорости реакции образования озона, поэтому ее вклад в процесс вывода озона из атмосферы незначителен.

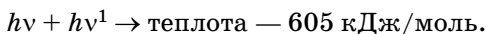
Поглощение солнечного света с длиной волны менее 310 нм:



По этой реакции разлагается основное количество озона в атмосфере, и она имеет наиболее важное значение для сохранения жизни на Земле. Особенно эффективно поглощается свет в диапазоне длин волн 200–310 нм. Другие атмосферные газы в этом диапазоне длин волн поглощают свет не столь эффективно. Совокупность реакций образования и разложения озона называют циклом Чэмпена:



Нетрудно убедиться, что сумма этих реакций приводит к нулевому циклу:



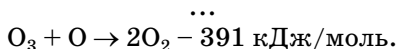
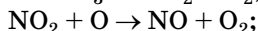
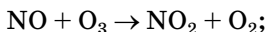
В нулевом цикле не происходит изменения химического состава системы, в нем поддерживается лишь то или иное ее стационарное состояние, причем солнечный свет переходит в теплоту.

Этот озоновый нулевой цикл ответственен в стратосфере за повышение температуры на высоте 50 км.

Экспериментальные измерения содержания O_3 обнаруживают в стратосфере меньшую его концентрацию, чем следует из цикла Чэмпена. Это связано с присутствием в

стратосфере веществ-катализаторов разложения озона. Такими катализаторами являются оксиды азота, атомы хлора и радикалы OH.

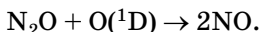
Азотный цикл. Взаимодействие озона с оксидом азота протекает по схеме



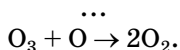
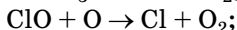
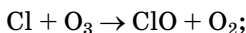
Необходимо отметить, что опасность для озонового слоя представляют только оксиды и диоксиды азота, образующиеся непосредственно в стратосфере. Аналогичные соединения, образующиеся в воздухе тропосферы, имеют малое время жизни и не успевают достичь стратосферы. Среди оксидов азота, образующихся на поверхности Земли, опасность для озонового слоя представляет лишь оксид азота N_2O .

Этот газ является продуктом жизнедеятельности бактерий нитрификаторов. Он имеет достаточно большое время жизни и способен достичь зоны максимальной концентрации озона в стратосфере.

При взаимодействии с возбужденным атомом кислорода превращается в оксид азота, инициирующий азотный цикл разложения озона:

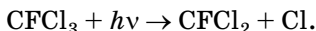


Хлорный цикл. Атомарный хлор активно взаимодействует с озоном:



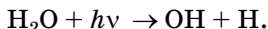
В стратосфере атомарный хлор появляется при фотохимическом разложении ряда хлорфторуглеводородов, которые благодаря малой химической активности имеют большое время жизни и достигают зоны максимального содержания озона в стратосфере. Здесь они могут взаимо-

действовать с излучением $\lambda < 240$ нм, в результате чего образуется атомарный хлор, например:



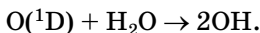
Наибольшую опасность среди хлорфторуглеводородов представляют фреоны (техническое название). Эти нетоксичные, пожаро- и взрывобезопасные соединения, обладающие низкой реакционной способностью, широко использовались в холодильной технике, при производстве пенопластов и каучука, в изготовлении различных бытовых товаров в аэрозольных упаковках.

Водородный цикл. При поглощении кванта света с длиной волны менее 240 нм молекулы воды могут распадаться с образованием гидроксидного радикала и атомарного водорода:

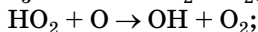
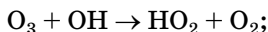


Эта реакция имеет место, несмотря на то что на высоте 30 км содержание паров воды составляет всего 3 млн^{-1} .

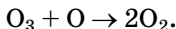
Кроме того, как указывалось выше, при фотолизе O_3 образуется атомарный кислород в электронно-возбужденном (^1D) состоянии. Взаимодействие $\text{O}(^1\text{D})$ с молекулами H_2O , диффундирующими из тропосферы в стратосферу, происходит безактивационно с образованием OH :



Образовавшийся в этих процессах гидроксидный радикал может вступать в реакцию с озоном:



...



4.3.3.

«ОЗОНОВАЯ ДЫРА» НАД АНТАРКТИДОЙ

Для характеристики содержания озона в атмосфере с помощью спектрометра Добсона определяют общее количество озона, находящегося в столбе воздуха над наблюдателем. Полученные значения суммарного объема озона

в столбе атмосферы единичной площади сечения приводят к нормальным условиям и определяют высоту, которая приходится в этом столбе атмосферы на весь озон. Слой озона высотой 10^{-5} м принимается равным одной единице Дебая (е. Д.). Общее количество озона в атмосфере меняется от 120 до 760 е. Д. (наиболее часто — 200–400 е. Д.) при среднем для всего земного шара значении 290 е. Д. Таким образом, весь озон, собранный из атмосферы к поверхности Земли, мог бы покрыть ее слоем, толщина которого в среднем составила бы 2,9 мм. Ошибочная трактовка данного способа выражения общего содержания озона в атмосфере привела к формированию в массовом сознании понятия «озонового слоя», или тонкого озонового экрана, якобы существующего в атмосфере. В реальных условиях весь озон неравномерно распределен в слое воздуха от поверхности Земли практически до верхней границы мезосферы.

Характер этого распределения связан с процессами образования и гибели озона.

В общем виде высотный профиль концентраций озона приведен на рисунке 4.1.

Общее содержание озона в атмосфере над конкретной территорией изменяется в достаточно широких пределах. Помимо фотохимических процессов значительный вклад в изменение содержания озона и его концентрации на различных высотах вносят процессы движения воздушных масс.

В настоящее время выявлены общие закономерности таких изменений, связанные со временем года и географической широтой местности.

Общее содержание озона в атмосфере максимально в конце зимы — начале весны, минимально — осенью (сентябрь–октябрь).

В целом в атмосфере по характеру сезонных колебаний

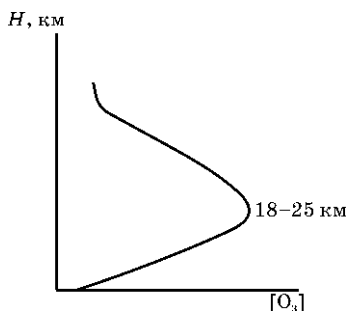


Рис. 4.1
Изменение концентрации озона в атмосфере по высоте

и высотному профилю концентраций озона принято выделять три зоны:

- *полярная зона* — характеризуется наибольшими значениями среднегодового общего содержания (около 400 е. Д.) и концентраций озона, наибольшими сезонными колебаниями (около 50%); зона максимальной концентрации озона расположена наиболее близко к поверхности — на высотах 13–15 км;
- *тропическая зона* — среднегодовые значения общего содержания озона примерно 265 е. Д., сезонные колебания не превышают 10–15%; зона максимальной концентрации находится на высоте 24–27 км;
- *средние широты* — занимают промежуточное положение, сезонные изменения составляют 30–40% от средних значений; зона максимальной концентрации озона находится на высоте 19–21 км.

Понятие озоновой дыры связывают с уменьшением общего содержания озона во всех областях атмосферы над определенной территорией. Наиболее часто это явление ассоциируется с уменьшением общего количества озона над Антарктидой, где такой процесс, протекающий с разной интенсивностью, в последние десятилетия наблюдается практически ежегодно и где он был зафиксирован впервые. Над Антарктидой явление озоновой дыры носит ярко выраженный сезонный характер и проявляется лишь в весенний период.

В последние годы все чаще появлялись сообщения о периодическом увеличении масштабов этого явления, область озоновой дыры уже достигла территории Австралии и Чили.

Теоретически процесс был описан в начале 1970-х гг., экспериментальные доказательства механизма образования озоновой дыры над Антарктидой получены в 1980-х гг. В 1995 г. ученые Ш. Роуланд (США), М. Молина (США), П. Крутцен (ФРГ), занимавшиеся этой проблемой, были удостоены Нобелевской премии. В соответствии с современными представлениями, причина образования озоновой дыры над Антарктидой является комплексной и связана как с совокупностью природных явлений (полярный

вихрь), так и с антропогенным влиянием на состояние атмосферного воздуха. Так, систематическое увеличение поступления хлорфторуглеродов в атмосферу, наблюдавшееся во второй половине прошлого века, и специфика движения воздушных масс в стратосфере высоких широт привели к тому, что в период возникновения озоновой дыры концентрация озоноразрушающих веществ в воздухе над Антарктидой резко возростала.

Устойчивый антициклон — так называемый полярный вихрь, или полярный вортекс, возникающий каждой зимой над Антарктидой, — приводит к временному прекращению обмена воздухом с другими областями стратосферы и стоку озона в тропосферу. Поступление озона, образующегося в тропической или среднеширотной зонах стратосферы, в этот период прекращается. Температура воздуха внутри вихря резко снижается до -70 или -80°C , что приводит к торможению процессов синтеза и разложения озона. С наступлением весны в стратосфере над Антарктидой эти процессы возобновляются на фоне природного дефицита озона, содержание которого не успевает восстановиться после окончания полярной ночи и разрушения вортекса.

В присутствии катализаторов разрушения озона (NO , Cl , OH) дефицит озона возрастает и регистрируется как озоновая дыра в весенний период.

В дальнейшем, т. е. в конце весны — начале лета, в основном благодаря динамическим процессам стратосферной циркуляции в полярную область поступит озон из других областей атмосферы, часть его будет синтезирована над Антарктидой, и дыра постепенно закроется в течение одного-двух месяцев.

Озоновые дыры, хотя и менее ярко выраженные, наблюдались в весенние месяцы и в северном полушарии.

Уменьшение содержания озона в стратосфере (или, как говорят, уменьшение толщины озонового слоя) может привести к значительному изменению УФ-излучения, достигающего поверхности Земли, нарушению теплового покрова Земли, нарушению теплового баланса атмосферы. Изменения солнечного излучения могут оказывать замет-

ное влияние на различные биологические и геохимические процессы, которые могут оказаться критическими для биосферы.

Сообщения об уменьшении содержания озона над Антарктидой вызвали серьезное беспокойство в мире. Поскольку основной причиной этого явления считались хлорфторуглеродороды, мировое сообщество предприняло объективные усилия, направленные на уменьшение производства и выброса в атмосферу озонразрушающих веществ.

Первым международным актом, ограничивающим производство фреонов и других разрушающих озоновый слой соединений, стал Монреальский протокол, который был подписан 30 странами в 1987 г. и вступил в силу 1 января 1989 г.

В 1990 г. Монреальский протокол был вновь пересмотрен. Страны, его подписавшие, взяли на себя следующие обязательства:

1) производство фреонов

- сократить до 50% , начиная с 1995 г.;
- сократить до 15% , начиная с 1997 г.;
- прекратить полностью к 2000 г.;

2) производство тетрахлористана (четырёххлористого углерода, используемого в качестве растворителя)

- сократить до 15% , начиная с 1995 г.;
- прекратить полностью к 2000 г.;

3) производство галлонов (бромированных галогеналканов для тушения пожаров) прекратить к 2000 г. (за исключением соединений, для которых не известны альтернативные заменители);

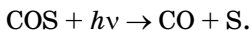
4) производство 1,1,1-трихлорэтана (используемого в качестве растворителя)

- сократить до 70% , начиная с 1998 г.;
- сократить до 30% , начиная с 1997 г.;
- прекратить полностью к 2005 г.

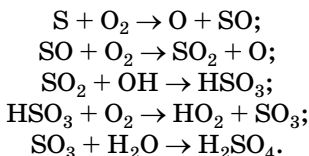
Необходимо отметить, что Монреальский протокол, являющийся первым примером мирового коллективного сотрудничества в решении глобальных проблем, в настоящее время успешно выполняется.

4.3.4. КАРБОНИЛСУЛЬФИД В СТРАТОСФЕРЕ

Из фотохимических реакций, протекающих в стратосфере, важное значение имеют реакции, связанные с разрушением карбонилсульфида COS — основного серосодержащего газа в верхних слоях атмосферы. Это соединение устойчиво в тропосфере, однако в стратосфере под действием жесткого УФ-излучения распадается с образованием атомарной серы:



Последующие тепловые процессы приводят к образованию H_2SO_4 :



Промежуточными продуктами этих превращений являются высокореакционноспособные гидросульфит (HSO_3) и гидропероксид (HO_2) радикалы.

4.4. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТРОПОСФЕРЕ

Тропосфера — нижний, непосредственно соприкасающийся с земной поверхностью слой атмосферы. Именно воздухом тропосферы дышат живые организмы, влага, конденсирующаяся в тропосфере и выпадающая с атмосферными осадками, влияет на состав природных вод, а проникающее через тропосферу солнечное излучение используется автотрофными микроорганизмами в процессе фотосинтеза.

Результаты количественного определения микропримесей в тропосфере показали, что их концентрация значительно превосходит равновесные значения, полученные на основе термодинамических данных. Это свидетельствует о том, что, несмотря на практически постоянное содержание основных компонентов (N_2 , O_2 , Ar), тропосфера является неравновесной, химически активной системой.

Как видно из предыдущего рассмотрения, даже для процессов в стратосфере большое значение приобретает химическое загрязнение воздушной среды. Тем более это существенно для тропосферы.

Помимо N_2 , O_2 и инертных газов тропосфера содержит (млн⁻¹):

Компонент	Количество	Пояснения
CO ₂	320 (0,03% об.)	
CO	0,05 → 1–50	На городских магистралях
CH ₄	1–2	
NO	0,01–0,2	В фотохимическом смоге
O ₃	0–0,01 → 0,5	В фотохимическом смоге
SO ₂	0–0,01 → 0,1–2	В загрязненной городской атмосфере
H ₂ O ₂	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	
H ₂	0,5	
O	0,3	

Кроме того, в атмосферу попадает множество органических веществ, а также азот- и серосодержащих веществ антропогенного и естественного происхождения.

Пока масштабы антропогенного загрязнения атмосферы уступают глобальной естественной эмиссии. Однако техногенные источники отличаются большой скученностью, что приводит к высоким локальным загрязнениям воздушной среды.

Естественное загрязнение воздуха происходит в результате извержения вулканов, которых на планете насчитывается свыше 500, а также вследствие пыльных бурь, особенно в степных районах.

Наибольшая опасность глобального загрязнения атмосферы связана сейчас с широким использованием ископаемого сырья для нужд энергетики и химической промышленности. При этом наиболее интенсивная деятельность и сопутствующее ей загрязнение атмосферы наблюдаются в городах, где проживает около половины населения земного шара. Под влиянием городских источников загрязнения находятся обширные территории. Данные аэрокос-

мических исследований показывают, что при устойчивом направлении ветров с подветренной стороны больших городов образуется единый шлейф, в котором сглаживаются особенности индивидуальных источников. Такие шлейфы вызывают существенное загрязнение воздуха в сельской местности на расстояниях 150–200 км и более от города. Зачастую в воздух сельских районов попадают уже вторичные продукты трансформации загрязняющих веществ, выбрасываемых первоначально в городах.

Несмотря на то что в глобальных масштабах поступление многих веществ в атмосферу от антропогенных источников меньше, чем от естественных, антропогенные источники оказывают большое влияние на качество атмосферного воздуха в городах и прилегающих к ним территориях.

Газообразные и твердые примеси, поступающие в атмосферу от промышленных источников, распространяются на большие расстояния. При этом концентрация загрязняющих веществ в приземном слое в районе дымовых труб примерно пропорциональна количеству выбрасываемого вещества и обратно пропорциональна квадрату высоты дымовой трубы. Максимальные концентрации загрязнителей в приземном слое наблюдаются обычно при горячем выбросе на расстоянии от источника, в 10–40 раз превышающем высоту трубы. Степень разбавления газовых выбросов зависит не только от расстояния, но и от господствующих ветров и погодных условий.

Для прогнозирования состояния биосферы в целом важное значение имеет знание механизмов и скоростей поступления (эмиссии из природных и антропогенных источников и образования непосредственно в атмосфере) и удаления или стока загрязняющих веществ.

4.4.1.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ТРОПОСФЕРЕ

Большинство газообразных примесей, выделяемых с поверхности Земли в атмосферу в результате геологических и биологических процессов, находится в восстановительной форме или в виде оксидов с низкой степенью окисления (H_2S , NH_2 , CH_4 , N_2O , NO и т. д.). В то же время ана-

лиз атмосферных осадков показывает, что возвращаемые на поверхность планеты примеси представлены в основном соединениями с высокой степенью окисления (серная кислота и сульфаты, азотная кислота и нитраты, диоксид углерода, гидрокарбонаты и карбонаты). Таким образом, тропосфера играет роль глобального окислительного резервуара.

Процессы окисления примесей в тропосфере могут протекать:

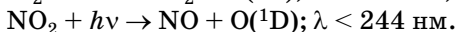
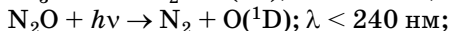
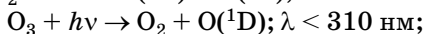
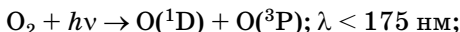
- непосредственно в газовой фазе;
- в растворе, когда окислению предшествует абсорбция частицами воды;
- на поверхности твердых частиц, взвешенных в воздухе, когда окислению предшествует адсорбция примесей.

Окислительная способность атмосферного воздуха не вызывает сомнений и подтверждается термодинамическими расчетами. Однако скорость процессов окисления примесей непосредственно молекулой кислорода в газовой фазе при характерных для тропосферы температурах и давлении мала. Молекулы кислорода редко являются непосредственной причиной окисления примесей в газовой фазе.

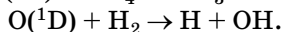
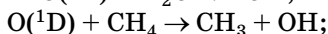
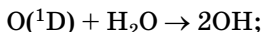
Можно связать процессы окисления в тропосфере с присутствием в ней озона и пероксида водорода. Однако, как показали исследования, основную роль в процессах окисления, протекающих в газовой фазе, играют свободные радикалы. Имея по одному неспаренному электрону на внешней электронной орбите, свободные радикалы являются сильными окислителями и принимают самое активное участие в процессах окисления примесей в газовой фазе тропосферы. Среди свободных радикалов, обнаруженных в атмосфере, прежде всего следует выделить гидроксидный радикал. Радикал ОН может образовываться при протекании ряда химических превращений. В верхних слоях стратосферы возможна прямая фотодиссоциация воды, в результате которой образуется ОН и атмосферный водород. Этот процесс не является характерным для нижних слоев, поскольку в них практически не проникают

необходимые для фотодиссоциации воды жесткие УФ-излучения.

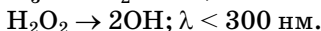
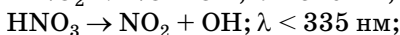
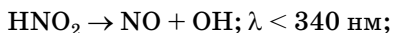
В тропосфере свободные радикалы могут возникать с участием синглетно-возбужденного атома кислорода $O(^1D)$, который появляется в атмосфере в результате фотодиссоциации кислорода, озона и оксидов азота:



Образовавшийся синглетно-возбужденный атом кислорода может вступать в химические превращения, в результате которых образуется гидроксидный радикал. Наибольшее значение среди таких процессов имеют превращения с участием молекул воды, метана и водорода:

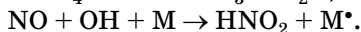
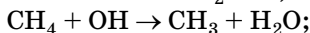
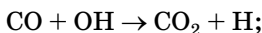


Гидроксидный радикал образуется в тропосфере также при протекании и других реакций:



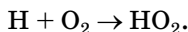
Концентрация OH в тропосфере — $(0,5-5) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$.

Радикалы OH в тропосфере участвуют преимущественно в реакциях с оксидом углерода, метаном и оксидом азота:

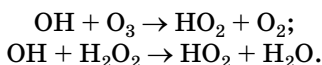


Важную роль в химии атмосферы играет гидропероксидный радикал HO_2 .

Он образуется при реакции атомарного водорода с кислородом:

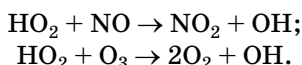


Взаимодействие гидроксидного радикала с O_3 и H_2O_2 также приводит к образованию HO_2 :

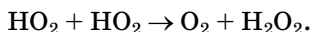


Концентрация HO_2 в тропосфере — 10^7 – 10^8 см⁻³.

В результате реакции гидропероксидного радикала с оксидом азота или озона в атмосфере вновь может появиться гидроксидный радикал:



Рекомбинация HO_2 — основной источник образования атмосферного пероксида водорода:



4.4.2. ОКСИДЫ УГЛЕРОДА В ТРОПОСФЕРЕ

4.4.2.1. МОНООКСИД УГЛЕРОДА

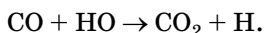
В незагрязненном воздухе содержание CO невелико — $0,05$ – $0,1$ млн⁻¹. В то же время по суммарной массе монооксид углерода является одним из основных загрязнителей воздушной среды.

Общее содержание CO в земной атмосфере — $5,2 \cdot 10^8$ т.

Наиболее существенными антропогенными источниками монооксида углерода в атмосфере являются автомобильный транспорт, промышленные предприятия, ТЭЦ. Только в США за счет сжигания ископаемого топлива в атмосферу выбрасывается ежегодно около 10^8 т CO . Суммарное же количество CO , образующееся во всем мире за счет деятельности человека, оценивается в 30% от общего количества CO в атмосфере. Тот факт, что при этом атмосферный уровень CO невелик, свидетельствует о протекании процессов, приводящих к потреблению CO .

Среднее время пребывания CO в атмосфере составляет примерно 6 мес.

Окисление СО в СО₂ происходит, как указано ранее, с участием гидроксидного радикала:



Токсическое действие СО основано на его способности прочно связываться с ионами железа в молекуле гемоглобина — в 210 раз более эффективно, чем О₂. Образующийся в результате этой реакции карбоксигемоглобин теряет способность переносить кислород. Например, у человека, вдыхающего в течение нескольких часов воздух, содержащий 0,1% СО, способность крови переносить О₂ снижается на 60%.

Монооксид углерода является наиболее серьезным и опасным загрязнителем в крупных городах с высокой плотностью автомобильного движения.

Концентрация СО на городских транспортных магистралях часто достигает 50 млн⁻¹. Поэтому у людей, работающих в зонах с высокой плотностью транспортного движения, содержание карбоксигемоглобина в крови аномально высокое по сравнению с остальной частью населения.

Однако наиболее серьезной причиной отравления монооксидом углерода является курение.

Вдыхаемый при курении дым содержит примерно 400 млн⁻¹ СО. Содержание карбоксигемоглобина в крови курильщиков, выкуривающих пачку сигарет в день, составляет в среднем 4,7%.

В нормальных условиях у некурящих людей содержится всего 0,3–0,5% карбоксигемоглобина. Эта небольшая концентрация создается главным образом в результате выделения незначительных количеств СО при протекании нормальных химических процессов в организме, а также вследствие наличия даже в незагрязненном воздухе небольшого количества СО.

Вдыхание воздуха с повышенным содержанием СО приводит к росту уровня карбоксигемоглобина не сразу, а постепенно — в течение нескольких часов. Точно также при уменьшении содержания СО в воздухе кровь нормализуется лишь через несколько часов.

4.4.2.2. ДИОКСИД УГЛЕРОДА

В конце XVIII в. начался заметный рост концентрации CO_2 , которая составляла тогда 280 млн^{-1} . Увеличение содержания CO_2 в атмосфере было связано вначале с вырубкой лесов, затем с активным сжиганием ископаемого топлива.

Выброс углекислого газа в земную атмосферу постоянно увеличивается. Общее промышленное выделение CO_2 в атмосферу растет примерно на 3,5% в год и в настоящее время достигает около 30 млрд т/г. Это прежде всего предприятия энергетики, затем химические предприятия и транспортные средства. Например, воздушный лайнер за 7 ч полета сжигает около 35 т O_2 , легковой автомобиль сжигает 1 т O_2 каждые 1–1,5 тыс. км пробега. Примерно такое же количество CO_2 выбрасывается в атмосферу.

Население планеты выделяет в год более 6 млрд т CO_2 . С учетом домашних животных эта цифра по меньшей мере удвоится. Тем самым чисто биологический вклад в увеличение содержания CO_2 в атмосфере оказывается соизмеримым с промышленным выбросом CO_2 . Все это происходит на фоне возрастающей скорости уничтожения лесов — «легких» планеты и уменьшения общей массы наземной растительности.

В результате натурных исследований установлено, что средняя концентрация CO_2 в атмосфере постоянно увеличивается примерно на 3,4% в год. В то же время она претерпевает периодические сезонные колебания, амплитуда которых составляет около 2% среднего значения. Все это вызывает серьезную озабоченность в связи с возможным потеплением климата.

4.4.2.3. ПАРНИКОВЫЙ ЭФФЕКТ

По закону сохранения энергии в отсутствие атмосферы тепловой поток от Земли должен был бы совпадать с потоком солнечной энергии, поглощенной поверхностью Земли. Расчеты показывают, что при этом температура поверхности Земли составляла бы 5°C (по другим данным

эта температура была бы более чем на 20°C ниже нуля). Реальная же температура земной поверхности на 10°C выше (или на 35°C по другим источникам), что связано с наличием атмосферы. Тепловое излучение поверхности Земли, наряду с энергией процессов испарения и макроскопических движений, поглощается атмосферой. Часть этого излучения уходит в космическое пространство, а другая часть направляется обратно на поверхность Земли и оттуда вновь поступает в атмосферу.

Это явление аналогично увеличению температуры в парниках и называется *парниковым эффектом*.

Главным по значению «парниковым» газом является водяной пар. За ним следует углекислый газ. Предсказывают, что увеличение содержания CO_2 в атмосфере на 60% от современного уровня может вызвать повышение температуры земной поверхности на $1,2\text{--}2,0^{\circ}\text{C}$. Существование же обратной связи между величиной снежного покрова, альбедо и температурой поверхности должно привести к тому, что изменения температуры могут быть еще большими и вызвать коренное изменение климата на планете с непредсказуемыми последствиями.

Если уровень потребления ископаемых топлив сохранится до 2050 г., то концентрация CO_2 в атмосфере возрастет вдвое. В отсутствие других факторов это приведет к повышению температуры поверхности Земли на 3°C . Растет содержание в атмосфере не только CO_2 , но и других «парниковых» газов, в частности N_2O , SO_2 , NH_3 , O_3 , а также CH_4 , фреонов и других органических веществ. При сохранении темпов роста концентрации этих «парниковых» газов к 2020 г. загрязнение атмосферы будет эквивалентно удвоению содержания CO_2 .

Наряду с увеличением содержания в атмосфере «парниковых газов» значительными темпами растет запыленность воздуха.

Увеличение концентрации аэрозолей в атмосфере приводит к понижению температуры. При увеличении содержания твердых частиц в атмосфере в 4 раза, температура у поверхности Земли в отсутствие компенсирующих факторов понизится на $3,5^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, антропогенный фактор оказывает все более ощутимое воздействие на глобальные процессы, связанные с тепловым режимом атмосферы. При этом, какой бы из факторов ни преобладал — увеличение температуры поверхности Земли под влиянием «парниковых» газов или снижение ее из-за уменьшения прозрачности атмосферы, — эффект в любом случае отрицателен.

4.4.3. СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ В ТРОПОСФЕРЕ

4.4.3.1. ИСТОЧНИКИ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ В ТРОПОСФЕРЕ

Соединения серы поступают в атмосферу как естественным путем, так и в результате антропогенной деятельности (табл. 4.3). При этом в роли естественного источника выступает поверхность суши и океана.

Существуют три основных источника естественной эмиссии серы.

Процессы разрушения биосферы. С помощью анаэробных микроорганизмов происходят различные процессы разрушения органических веществ. Вследствие этого содержащаяся в них сера образует газообразные соединения. Вместе с тем некоторые анаэробные бактерии используют

Т а б л и ц а 4.3

**Природные и антропогенные источники образования
атмосферных соединений серы**

Источники	Количество выбросов серы	
	млн т	%
Природные:		
процессы разрушения биосферы	30–40	29–39
вулканическая деятельность	2	2
поверхность океана	50–200	—
Антропогенные	60–70	59–69
Всего	92–112	100

в качестве окислителя сульфаты также с образованием летучих сернистых соединений. Наиболее важным источником этих соединений являются болота, зоны приливов и отливов, устья рек, некоторые почвы, содержащие большое количество органических веществ. Поверхность моря также может выделять значительные количества газообразных серосодержащих соединений. В частности, считается, что морские водоросли участвуют в образовании диметилсульфида. Предполагается, что выделение серы биологическим путем не превышает 30–40 млн т/год, что составляет около 1/3 всего выделяемого количества серы.

Вулканическая деятельность. При извержении вулканов в атмосферу наряду с большим количеством диоксида серы попадают сероводород, сульфаты и элементарная сера. Эти соединения поступают главным образом в тропосферу, а при извержениях большой силы наблюдается увеличение концентрации соединений серы в стратосфере. С извержением вулканов в атмосферу ежегодно в среднем попадает около 2 млн т серосодержащих соединений. Для тропосферы это количество незначительно по сравнению с биологической эмиссией, для стратосферы же извержения вулканов являются самым важным источником появления соединений серы, в частности карбонилсульфида.

Поверхность океанов. После испарения капель воды, поступающих в атмосферу с поверхности океанов, остается морская соль, содержащая наряду с другими солями сульфаты. Таким путем в атмосферу ежегодно попадает 50–200 млн т серы, однако частицы соли из-за своих больших размеров быстро выпадают из атмосферы, и только ничтожная часть серы попадает в более верхние слои или распыляется над сушей. Следует также учесть, что из сульфатов морского происхождения не может образоваться серная кислота, поэтому с точки зрения образования кислотных дождей они не имеют существенного значения. Их влияние сказывается лишь на регулировании образования облаков и осадков.

Поступление неорганических соединений серы в тропосферу из антропогенных источников составляет в сред-

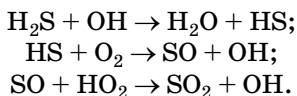
нем 65% от общего количества выбросов, причем около 95% из них приходится на долю диоксида серы. Источниками антропогенного загрязнения являются предприятия энергетики, химические и металлургические предприятия.

4.4.3.2.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ В ТРОПОСФЕРЕ. КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ

В тропосфере происходят процессы окисления соединений серы, основным окислителем в которых выступают свободные радикалы.

Сероводород. Биологические источники выделяют преимущественно сероводород. Масштабы поступления сероводорода в атмосферу и процессы его трансформации изучены еще недостаточно. Считается, что над океаном концентрация H_2S колеблется от 0,0076 до 0,076 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$, а над континентами — от 0,05 до 0,1 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$. Время жизни H_2S в атмосфере оценивают в несколько часов, при этом он последовательно в несколько стадий окисляется до SO_2 . Наиболее вероятным представляется следующая схема превращений:



Диоксид серы. Он относится к наиболее вредным газам из числа распространенных загрязнителей воздуха. Установлена линейная корреляция между концентрацией SO_2 в воздухе и частотой заболевания населения хроническим бронхитом:

$$y = 14,5x - 1,3,$$

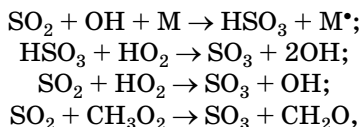
где y — процент заболевания бронхитом; x — концентрация SO_2 в воздухе, $\text{мг}/\text{м}^3$.

Основной вред окружающей среде наносит не столько сам SO_2 , сколько продукт его окисления — SO_3 . Механизм этого процесса изучен достаточно подробно. Окисление диоксида серы может протекать в газовой фазе — это первый путь, в твердой фазе (окислению предшествует адсорб-

ция) — второй путь и в жидкой фазе (окислению предшествует абсорбция) — третий путь.

Установлено, что при газообразном окислении диоксида серы основную роль играет не молекулярный или атомарный кислород, а свободные радикалы.

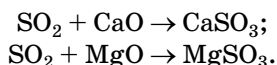
Протекающие при этом процессы можно представить следующими уравнениями реакций:



где CH_3O_2 — метилпероксидный радикал.

Скорость трансформации диоксида серы в воздухе составляет примерно $0,1\% \cdot \text{ч}^{-1}$, что соответствует времени пребывания SO_2 в тропосфере, равному 5 сут. Процесс резко ускоряется в воздухе промышленных регионов, где увеличивается содержание свободных радикалов. Скорость в этом случае может возрасти до $1\% \cdot \text{ч}^{-1}$.

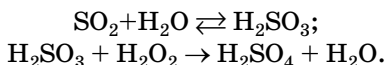
Окисление диоксида серы может происходить на поверхности твердых частиц, присутствующих в воздухе. В этом случае стадии окисления предшествует адсорбция, часто сопровождающаяся химической реакцией:



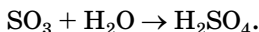
Оксиды железа, алюминия, хрома и других металлов резко ускоряют процесс. Продуктами окисления в этом случае могут быть как триоксид серы, так и сульфаты.

Третий путь окисления диоксида серы в тропосфере связан с предварительной абсорбцией SO_2 каплями атмосферной влаги. В дождливую погоду и при высокой влажности атмосферы этот путь окисления может стать основным в трансформации диоксида серы.

В качестве окислителя в природных условиях часто выступает пероксид водорода:

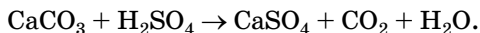


Триоксид серы, образовавшейся в результате окисления диоксида в газовой фазе, также легко взаимодействует с каплями атмосферной влаги с образованием серной кислоты. Все это приводит к выпадению так называемых кислотных дождей:



Под действием кислотных дождей понижается pH пресноводных водоемов, ускоренно корродируют металлоконструкции, нарушается целостность лакокрасочных покрытий, разрушаются здания и памятники архитектуры.

Атмосферная серная кислота реагирует с мрамором, что приводит к шелушению камня:

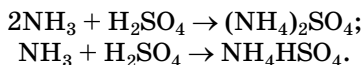


В кислой среде повышается растворимость тяжелых металлов, что создает опасность токсического загрязнения водных и почвенных экосистем.

Кислотные дожди влияют на структуру и строение почв, приводят к гибели растений.

В первый момент после выброса диоксида серы в атмосфере отсутствуют серная кислота и сульфаты. Со временем доля SO_2 уменьшается, доля серной кислоты увеличивается, проходит через максимум спустя 10–15 ч после выброса.

В местностях, где в атмосфере содержится также аммиак или другие соединения основного характера происходит кислотно-основное взаимодействие, приводящее к образованию сульфатов и гидросульфатов, например:



Количество сульфатов будет постепенно возрастать в течение 40–50 ч, затем медленно начнет снижаться. Таким образом, если над источником выбросов соединений серы дует ветер, имеющий скорость порядка 30 км/ч, то спустя 10 ч с момента выброса примеси будут удалены на расстояние 300 км от источника выброса. В этом месте доля SO_2 уменьшится примерно в 5 раз, и основное коли-

чество соединений серы будет представлено серной кислотой. В случае выпадения дождевых осадков над этой территорией практически все соединения серы будут выведены из атмосферы в виде кислотного дождя.

Несмотря на наметившееся в последние годы сокращение общего количества диоксида серы, выбрасываемого в атмосферу, серная кислота остается основным компонентом, приводящим к закислению атмосферных осадков.

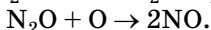
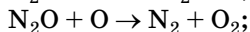
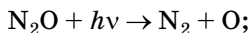
4.4.4. СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА В ТРОПОСФЕРЕ

Соединения азота в тропосфере представлены в основном оксидами азота, аммиаком и солями аммония.

Под общей формулой оксидов азота NO_x обычно подразумевают NO , NO_2 , N_2O , так как другие оксиды (N_2O_3 , N_2O_5) неустойчивы и легко разлагаются.

Гемиоксид азота N_2O выделяется почти исключительно почвенными микроорганизмами в процессах денитрификации. Его концентрация в тропосфере незначительно изменяется с высотой и составляет в среднем $0,26\text{--}0,36$ млн⁻¹. Общее количество гемиоксида азота, поступающего в атмосферу, составляет примерно 100 млн т в год.

Он устойчив в тропосфере и проникает в стратосферу, где распадается под действием жесткого УФ-излучения ($\lambda < 250$ нм) в результате следующих реакций:



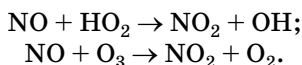
Среднее время пребывания молекул N_2O в атмосфере составляет 20 лет.

Естественная эмиссия других оксидов азота связана с высокотемпературным окислением атмосферного азота (грозовые разряды, горение биомассы).

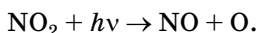
Основной вклад в антропогенный выброс оксидов азота вносят предприятия энергетики и транспорт (36% от общего поступления NO_x в атмосферу).

Как природные, так и антропогенные выбросы преимущественно содержат NO .

В тропосфере NO окисляется до NO₂ несколькими путями:



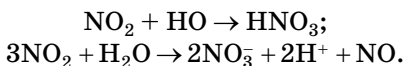
Диоксид азота в тропосфере в присутствии излучений $\lambda < 398$ нм вновь распадается:



Образующийся оксид азота подвергается процессу окисления, а атомарный кислород приводит к появлению в тропосфере озона. Таким образом, взаимные превращения NO и NO₂ в тропосфере влияют на приземную концентрацию озона.

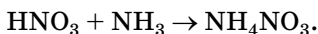
Озон — высокотоксичный газ, его токсичность примерно на порядок превышает токсичность диоксида серы. Озон — сильнейший окислитель, реагирующий практически с любыми веществами от автомобильных покрышек до тканей легких человека. Поэтому его присутствие в воздухе тропосферы даже в сравнительно небольших количествах представляет опасность для всего живого.

Важной частью атмосферного цикла соединений азота является образование азотной кислоты по реакциям:



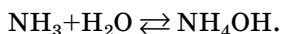
В отличие от серной азотная кислота может долгое время оставаться в атмосфере в газообразном состоянии, так как она плохо конденсируется. Пары азотной кислоты поглощаются в атмосфере каплями облаков или частицами аэрозоля. Основное количество азотной кислоты выводится из тропосферы с атмосферными осадками.

Важную роль в атмосферных процессах с участием азота играет аммиак. Среди нитратов, присутствующих в атмосфере, основное количество составляет нитрат аммония, который, аналогично сульфату аммония, образуется при взаимодействии аэрозолей азотной кислоты с NH₃:



Среднее содержание газообразного аммиака в приземном слое атмосферы составляет $0,3\text{--}9,1 \text{ мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ и резко падает с увеличением высоты. На высоте около 2 км содержание аммиака в воздухе снижается более чем в 3 раза.

Происхождение аммиака в атмосфере имеет преимущественно биологический характер. Он образуется как продукт разложения органических соединений растительного и животного происхождения. Существенным источником его возникновения являются также производство и внесение в почву азотных удобрений. Нейтрализации аммиака может предшествовать его растворение в каплях атмосферной влаги:



4.4.5. ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СМОГ

Понятие «смог» впервые было употреблено более 100 лет назад применительно к смеси дыма и тумана, имевшей желтый цвет и образовавшейся над Лондоном в периоды температурных инверсий. Позже его стали применять для характеристики условий задымления или тумана, наблюдаемых в атмосфере других регионов. В настоящее время различают два основных вида смога: смог, связанный с загрязнением атмосферы копотью или дымом, содержащим диоксид серы (лондонский смог), и смог, вызванный загрязнением воздуха выхлопными газами транспорта, содержащими оксиды азота (смог Лос-Анджелеса). Для второго типа смога необходимой составной частью процесса его образования является протекание фотохимических реакций, поэтому его часто называют фотохимическим смогом.

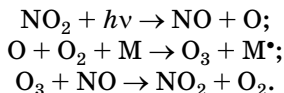
Среди особенностей фотохимического смога следует выделить следующие:

- фотохимический смог образуется в ясную солнечную погоду при низкой влажности воздуха, причем максимальная концентрация вызывающих раздражение органов чувств веществ наблюдается вскоре после полудня;

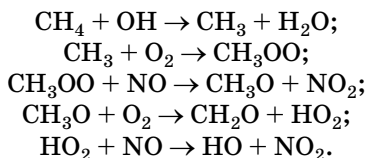
- химически он действует как окислитель (усиливает коррозию металлов, приводит к растрескиванию резины и т. д.)
- фотохимический смог вызывает у людей сильное раздражение слизистой оболочки дыхательных путей и глаз, губит листву на деревьях;
- в атмосфере наблюдается появление голубоватой дымки или беловатого тумана и связанное с этим ухудшение видимости;
- фотохимический смог возникает в городах с большой плотностью автомобильного транспорта (впервые был отмечен в Лос-Анджелесе в 1944 г.)

Окислительный характер фотохимическому смогу придают озон и пероксиацилнитраты. Экспериментально установлено, что повышение концентрации озона в загрязненной городской атмосфере связано с увеличением содержания в воздухе оксидов азота из выхлопных газов автомобилей.

Образование и разрушение озона в тропосфере происходит, в частности, при протекании рассмотренных ранее реакций:

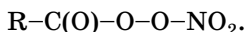


Концентрация озона в тропосфере тем выше, чем больше скорость конверсии NO в NO₂. В атмосфере городов такое ускорение связано с наличием в воздухе органических соединений, особенно углеводов. Общий для всех углеводов процесс окисления в тропосфере можно рассмотреть на примере метана. Окисление CH₄ инициируется гидроксидным радикалом и протекает сопряженно с окислением NO. Цепочку превращений можно представить следующими реакциями:

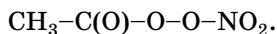


При полном окислении метана в присутствии оксидов азота на каждую молекулу метана в воздухе может образовываться до четырех молекул озона.

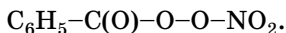
С присутствием органических соединений в воздухе городов связаны и процессы образования высокотоксичных пероксидных соединений:



Наиболее распространенным соединением такого типа, синтезирующимся в атмосфере, является пероксиацетилнитрат, часто сокращенно называемый ПАН:



В случае присутствия в воздухе ароматических углеводородов возможно образование ароматических производных, например, пероксибензилнитрата:



Этот слезоточивый газ был идентифицирован в атмосфере Лос-Анджелеса во время фотохимического смога наряду с пероксиацетилнитратом и его гомологами.

4.4.6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТРОПОСФЕРЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Основным загрязнителем атмосферы городов органическими веществами является автомобильный транспорт. Другой мощный источник углеводородов — испарение органических растворителей на бензоколонках, в производстве и быту. Количество органических соединений, выделяющихся с отработанными газами, зависит от многих факторов — типа двигателя, режима его работы, состава топлива. Отработавшие газы бензиновых двигателей содержат больше несгоревших углеводородов и продуктов их неполного окисления (СО и альдегидов), а дизельных двигателей — больше сажи. Состав отработавших газов бензиновых двигателей зависит от соотношения топлива и воздуха в горючей смеси. На холостом ходу, при средней скорости, торможении и ускорении концентрация

углеводородов в выхлопных газах меняется в соотношении 2,3:1,0:9,2:1,3 соответственно. Это означает, что в городах наибольшее количество углеводородов выделяется с отработавшими газами при кратковременных остановках на перекрестках.

Отработавшие газы представляют собой многокомпонентную смесь не только исходных углеводородов, но и продуктов их неполного сгорания и термической деструкции. Всего в составе отработавших газов идентифицировано более 100 органических соединений. В первую очередь — это углеводороды, среди которых примерно половину составляют метан, этан, этилен, ацетилен, толуол. По сравнению с исходным топливом отработавшие газы оказываются обогащенными непредельными углеводородами.

В результате неполного сгорания в выхлопные газы попадают разнообразные промежуточные продукты окисления углеводородов топлива — альдегиды, кетоны, спирты, фенолы, нитрометан. Концентрация этих соединений гораздо ниже, чем углеводородов. Но они являются более реакционноспособными и токсичными, чем исходное топливо. Практически все обладают высокой биологической активностью.

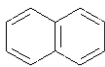
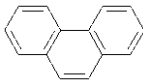
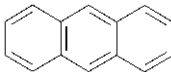
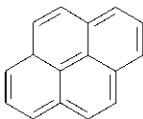
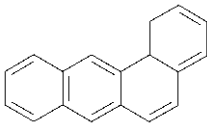
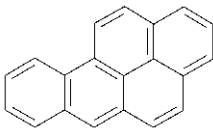
В выхлопных газах как бензиновых, так и дизельных двигателей присутствуют также полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) и их кислород- и азотсодержащие производные (табл. 4.4).

Вторым по мощности после автомобильного транспорта антропогенным источником органических загрязнителей атмосферы являются промышленные предприятия. Ассортимент загрязняющих веществ насчитывает тысячи наименований, особенно на предприятиях химической и нефтехимической промышленности.

Значительные количества летучих углеводородов выбрасываются в атмосферу с отходящими газами ТЭЦ. При сжигании 1 т нефтепродуктов выделяется 0,25 кг, а при сжигании 1 т угля — 0,16 кг углеводородов. Наименьшее количество углеводородов (0,48 кг/млн м³) выделяется при использовании природного газа.

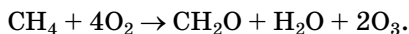
Т а б л и ц а 4.4

**Некоторые полиароматические углеводороды,
идентифицированные в окружающей среде**

Название	Химическая формула
Нафталин	
Фенантрен	
Антрацен	
Пирен	
Бензантрацен	
Бензпирен	

В то же время добыча природного газа служит одним из наиболее серьезных источников загрязнения атмосферы метаном. По некоторым данным, при добыче, транспортировке и использовании теряется около 2% CH_4 , что соответствует выделению 20 млн т в атмосферу ежегодно. Сравнимы по масштабам и величины выделения CH_4 при добыче каменного и бурого угля.

Суммарная реакция окисления метана в атмосфере может быть выражена уравнением

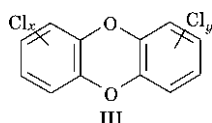
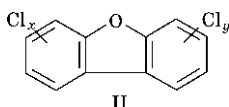
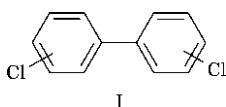


Образующийся формальдегид CH_2O окисляется далее радикалами OH с образованием CO . Этот канал вторичного загрязнения атмосферы монооксидом углерода сравним с поступлением CO от неполного сгорания ископаемого топлива.

Существенный вклад в загрязнение воздушной среды вносят предприятия по производству и потреблению галогенуглеводородов (CHCl_3 , CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3CCl_3 , CFCl_3 и др.). В связи с подписанием Монреальского протокола темпы загрязнения атмосферы этими соединениями постепенно снижаются.

Источниками опасных долгоживущих загрязнений атмосферы служат некоторые объекты коммунального хозяйства. Например, вентиляционные выбросы мусоропроводов содержат более 40 токсичных и дурнопахнущих веществ. При сжигании в быту природного газа в продуктах его сгорания обнаружено 22 различных компонента, в частности большое количество формальдегида (150 мг CH_2O при сжигании 1 м^3 природного газа).

При сжигании твердых отходов образуются опасные вещества, среди которых особенно высокотоксичными являются полихлорированные производные дифенила (I), дибензофурана (II) и дибензо-*p*-диоксина (III):



Полихлорированные дифенилы (ПХД) выпускаются промышленностью, начиная с 1930 г., и за это время их произведено более 1 млн т. Они химически инертны, устойчивы к действию высоких температур, имеют низкую летучесть.

Соединения II и III в виде многочисленных изомеров (несколько десятков) образуются в процессах горения и поступают в атмосферу с дымовыми газами и в составе летучей золы мусоросжигательных печей. В атмосфере они присутствуют в виде аэрозолей и, оседая с осадками, загрязняют почвы и природные воды.

4.4.7. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ В АТМОСФЕРЕ

Дисперсные системы, состоящие из твердых или жидких частиц, распределенных в газовой фазе, называют *аэрозолями*.

Для существования устойчивого аэрозоля необходима малая скорость седиментации и высокая удельная поверхность частиц. Аэрозоли в атмосфере, как правило, гигроскопичны и представлены мельчайшими частицами минералов, дыма, солей, каплями газовых растворов, органическими веществами. Жидкая вода присутствует в атмосфере главным образом в виде дымки, тумана, облаков и дождя.

Почвы и горные породы — важнейший источник обогащения атмосферы аэрозолями во время бурь, ураганов, ветров, смерчей. Типичные компоненты континентального аэрозоля — SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 . Аэрозоли почвенного происхождения обогащены соединениями железа и марганца. В зоне степей, полупустынь и пустынь аэрозоли обогащены солевыми частицами.

Растительность и животный мир образуют три группы веществ, из которых формируются аэрозоли: газообразные соединения (метан, цианистый водород, изопрен, карбонилсульфид), пыльца и споры, живые организмы (грибы, микробы, вирусы).

Большое количество аэрозолей продуцируется при лесных пожарах (см. табл. 4.5).

Помимо большого количества сажевых частиц в атмосферу поступают Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HPO_4^{2-} , NH_4^+ . За счет сгорания биомассы в атмосферу поступают соединения калия, цинка, брома, мышьяка.

Водная поверхность морей и океанов поставяет аэрозоли, которые состоят в основном из хлоридов и сульфатов натрия, магния и кальция. Это главный источник соединений йода в атмосфере. Морские водоросли выделяют в атмосферу диметилсульфид и сероуглерод.

Хозяйственная деятельность человека — мощный источник аэрозолей различного состава.

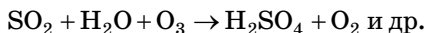
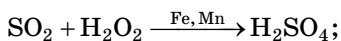
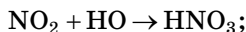
Атмосферные аэрозоли играют важную роль при формировании химического состава атмосферных осадков.

Т а б л и ц а 4.5

Количество выделяющихся в атмосферу при пожаре веществ

Вещество	Масса продуцируемого при пожарах вещества, т/год
C (CO ₂)	4·10 ⁹
C (CO)	8·10 ⁸
H ₂	15·10 ¹⁶
CH ₄	6·10 ⁷
N ₂ O	2·10 ⁶
N (NO ₂)	14·10 ⁶
S (COS)	11·10 ⁵

Помимо растворенных атмосферных газов капли воды содержат также растворенные и твердые неорганические и органические загрязнители атмосферы. В результате капли атмосферной влаги представляют собой газожидкостный микрореактор со сложным и изменчивым химическим составом. В этом реакторе под действием солнечного излучения и электрических разрядов могут происходить различные химические превращения, главным образом окислительного характера. Инициаторами гомогенного и гетерогенного окисления в аэрозолях являются H₂O₂, OH и OH₂, которые образуются в результате фотохимических процессов:



Содержание H₂O₂ в дожде в среднем около 10⁻⁵ моль/л, в грозовом дожде — 10⁻⁴ моль/л, в снеге — 10⁻⁶ моль/л. Наиболее распространенные загрязняющие вещества, которые могут окисляться в жидкой фазе, — SO₂, CH₂O, NH₃.

Одним из наиболее токсичных компонентов твердых аэрозолей являются тяжелые металлы. Они поступают в атмосферу главным образом в результате антропогенной деятельности и являются источниками аэротехногенного загрязнения природных вод и почвы.



ГЛАВА ПЯТАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

5.1.

АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Для очистки отходящих газов от токсичных примесей и улавливания ценных компонентов используют абсорбционный, адсорбционный и каталитический методы. Наибольшее распространение получил абсорбционный метод.

К абсорбентам предъявляют определенные требования. Они должны иметь возможно бóльшую абсорбционную емкость, высокую селективность, невысокое давление насыщенных паров и небольшую вязкость, быть термохимически устойчивыми, не проявлять коррозионную активность, легко регенерироваться, быть доступными и иметь низкую стоимость.

В качестве абсорбентов применяют воду, органические растворители, не реагирующие с известным газом, и водные растворы ряда веществ. При хемосорбции в качестве абсорбента используют водные растворы солей, органические вещества и водные суспензии различных веществ.

В таблице 5.1 приведены некоторые абсорбенты, применяемые для очистки отходящих газов.

Процесс очистки газовых смесей методом абсорбции осуществляют в аппаратах колонного типа, называемых абсорберами.

На рисунке 5.1 приведена схема насадочного скруббера.

Как и другие процессы массопередачи, абсорбция протекает на поверхности раздела фаз. Поэтому абсорбенты должны обеспечить как можно большую поверхность соприкосновения между жидкостью и газом.

Таблица 5.1

Абсорбенты, применяемые для очистки отходящих газов

Поглощаемые компоненты	Абсорбент
Оксиды азота N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5	Вода, водные растворы и суспензии: NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH , K_2CO_3 , KHCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , NH_4HCO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3
Диоксид серы SO_2	Вода, водные растворы: Na_2SO_3 (18–25%), NH_4OH (5–15%), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (15–20%), NaOH (15–20%), KOH (20–25%), ZnSO_3 , K_2CO_3 , суспензии: CaO , MgO , ZnO , CaCO_3 , золы, ксилидин-вода 1:1 диметиланилин
Сероводород H_2S	Моноэтаноламин (10–15% водный раствор), растворы: K_3PO_4 (40–50%), NH_4OH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3
Оксид углерода CO	Жидкий азот, медно-аммиачные растворы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OCOCH}_3$
Диоксид углерода CO_2	Водные растворы: NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , этаноламины
Хлор Cl_2	Растворы: NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CCl_4
Хлористый водород HCl	Вода, растворы: NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3
Соединения фтора HF , SiF_4	Вода, растворы: NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3

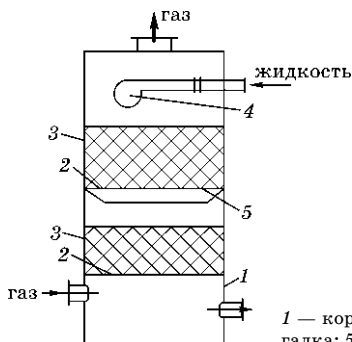


Рис. 5.1

Схема насадочного скруббера:

1 — корпус; 2 — решетка; 3 — насадка; 4 — брызгалка; 5 — направляющий конус.

По способу образования этой поверхности абсорберы условно можно разделить на следующие группы:

- 1) поверхностные и пленочные (например, насадочные);
- 2) барбатажные (тарельчатые);
- 3) распылительные.

Насадочные абсорберы изготавливают из разных материалов — даже из таких, которые не применяются для других конструкций (например, керамика, графит, стекло). Предназначенные для работы с сильными кислотами стальные аппараты футеруют фасонным кислотоупорным кирпичом на кислотоупорном растворе в два-три слоя. Между слоями прокладывают эластичный материал, например, битум. Кислотные абсорберы больших размеров строят непосредственно из кислотоупорных материалов.

В насадочных абсорберах применяют различного типа насадки (размером от 12 до 150 мм) из различных материалов. В промышленных условиях редко используют насадку размером < 15 мм. Наибольшее распространение получили кольца Рашига. Кольца с перегородками изготавливают только больших размеров ≥ 75 мм. Насадочные тела должны быть механически прочными и устойчивыми к коррозии и колебанию температур.

В насадке абсорбера всегда остается какое-то количество жидкости, частично заменяемое поступающим потоком. Это количество жидкости, отнесенное к единице объема слоя насадки, называется *удерживающей способностью* (или задержкой); измеряется в $\text{кг}/\text{м}^3$.

Деревянная решетчатая (хордовая) насадка из гладких или зубчатых реек позволяет использовать более высокие скорости газа и получать более высокие коэффициенты массопередачи. Ее применяют, когда надо обработать большое количество газа сравнительно малым количеством жидкости.

Кусковая насадка изготавливается из кусков кварца или кокса (размером 25–50 мм). Кусковая насадка не рекомендуется, когда нежелательно загрязнение системы осадком. Гидравлическое сопротивление кусковой насадки больше, чем деревянной решетчатой или колец.

Насадка может заполнять объем аппарата полностью или слоями высотой 1,5–3 м. Во избежание растекания жидкости к стенкам кожуха после каждого слоя (кроме нижнего) устанавливают распределительный конус, корректирующий равномерность распределения жидкости в насадке.

Орошение насадки организуют с помощью различных устройств: брызгалки с отверстиями от 3 мм и выше, открытого сита, дискового разбрызгивателя, форсунки, перфорированной трубы и т. д.

Барбатажные абсорберы. Обычно представляют собой тарельчатые колонны с колпачками, что показано на рисунке 5.2.

Распылительные абсорберы. Отличаются тем, что в них поверхность взаимодействия образуется каплями жидкости, полученными с помощью форсунок, распылителей, сеток и т. п. (рис. 5.3).

Распылители можно разделить на три группы:

- 1) гидравлические (работающие под давлением жидкости);
- 2) пневматические (распыление осуществляется сжатым газом или паром);
- 3) центробежные.

Газ, выходящий из абсорбера, выносит мелкие капли и брызги жидкости, находящиеся в пространстве между оросителем и верхней поверхностью насадки (или верхней тарелкой). Для отделения унесенной газом жидкости используют сепараторы, установленные после аппарата, или устройства, вмонтированные в аппарат перед выходом газа.

Десорбция. Десорбция представляет собой процесс удаления растворенных газов из абсорбента и проводится с целью регенерации отработанного поглотителя, а также для выделения поглощенного газа отгонкой или ректификацией.

На рисунке 5.4 представлена схема абсорбционно-десорбционной установки непрерывного действия.

Газ, содержащий извлекаемый компонент, проходит через абсорбер 1 снизу вверх, а жидкость стекает сверху

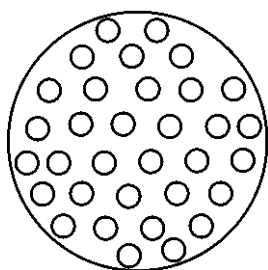


Рис. 5.2
Колпачковая тарелка
с круглым колпачкам

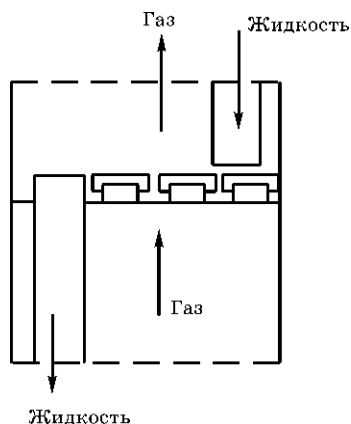


Рис. 5.3
Распылительный абсорбер:
а — полый; *б* — с шаровой насадкой.

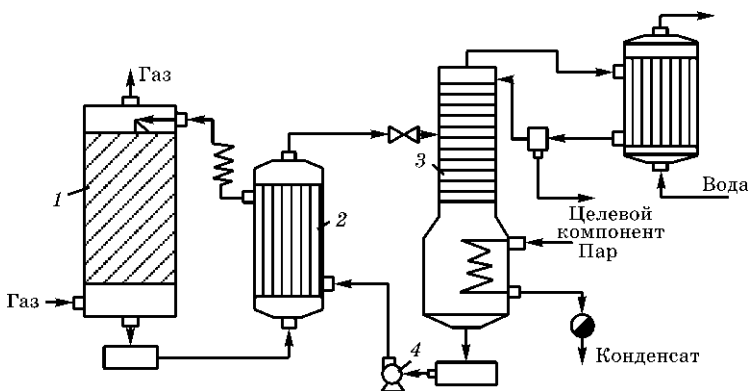
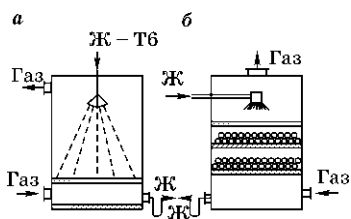


Рис. 5.4
Схема абсорбционно-десорбционной установки непрерывного действия:
1 — абсорбер (насадочная колонка); *2* — теплообменник; *3* — десорбер (ректификационная колонка); *4* — насос.

вниз. При этом поднимающийся газ встречается со свежим абсорбентом, что обеспечивает более полное извлечение поглощаемого компонента. Абсорбер представляет собой колонку, заполненную насадкой. Насадка укладывается на опорную решетку, имеющую отверстия для прохождения газа и стока жидкости. Насадка равномерно орошается жидкостью через распределительное устройство. Поглотитель из адсорбера проходит через теплообменник 2, где подогревается, а затем поступает на десорбцию в ректификационную колонку 3. В десорбере абсорбент освобождается от поглощенного компонента, насосом 4 подается в теплообменник 2, где охлаждается, и возвращается в абсорбер.

5.2. АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Адсорбенты, используемые в системах очистки отходящих газов, должны удовлетворять следующим требованиям:

- иметь большую адсорбционную способность поглощения компонентов при низких концентрациях их в газовых смесях;
- обладать высокой селективностью;
- иметь высокую механическую прочность;
- обладать способностью к регенерации;
- иметь низкую стоимость.

На практике нашли применение следующие адсорбенты: активированные угли, силикагели, алюмогели и цеолиты.

Разные марки и характеристики активных углей см. [2, с. 166].

Силикагели используют для осушки газов и поглощения паров полярных органических веществ (например, метанола). Промышленность выпускает кусковые и гранулированные силикагели с зернами размером 0,2–7 мм, насыпной плотностью 400–900 кг/м³. Характеристика промышленных марок силикагеля КСК, МСК, КСМ, МСМ и КСС приведена в [2, с. 166].

По сравнению с углями силикагели негорючи и имеют низкую температуру регенерации ($100\text{--}200^\circ\text{C}$), низкую стоимость и относительно высокую механическую прочность к истиранию.

Алюмогели (активный оксид алюминия) используются для осушки газов и поглощения полярных органических веществ из газовых смесей. Промышленность выпускает гранулированные алюмогели цилиндрической формы (диаметр гранул — $2,5\text{--}5,0$ мм, высота — $3\text{--}7$ мм, насыпная плотность — $500\text{--}700$ кг/м³, средний радиус пор — $6\cdot 10^{-9}\text{--}10^{-8}$ м), также шарообразной формы (диаметр частиц — $3\text{--}4$ мм, насыпная плотность — $600\text{--}900$ кг/м³, средний радиус пор — $3\cdot 10^{-9}\text{--}4\cdot 10^{-9}$ м).

Цеолиты — алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Они подразделяются на природные и синтетические. Из природных цеолитов практически используются клиноптилонит, морденит, шабазит, эрионит.

Используются синтетические цеолиты следующих марок: КА, NaA, CaA, CaX, NaX. Средний размер пор у них около 10^{-10} м. Синтетические цеолиты выпускаются в виде гранул шарообразной формы (диаметр $2\text{--}5$ мм) и цилиндрической формы (диаметр $2\text{--}4$ мм, длина $2\text{--}4$ мм).

Цеолит КА используется только для осушки газов; цеолит NaA адсорбирует газы с размером молекул $\leq 4\cdot 10^{-10}$ м (H_2S , CS_2 , NH_3 , C_2H_6 , CH_4 , C_3H_6 , CO и др.) Цеолит CaA поглощает углеводороды и спирты только нормального строения. Цеолиты CaX и NaX имеют большие входные «окна» и сорбируют все молекулы, адсорбируемые цеолитами NaA и CaA, а также нафтеновые и ароматические углеводороды, органические сернистые, азотистые и кислородные соединения, галогенозамещенные углеводороды с открытой цепью и др.

Для очистки газовых выбросов от вредных примесей в последнее время исследуются активированные углеродные волокна. Они обладают фильтрующими и адсорбционными свойствами, высокой скоростью процессов адсорбции — десорбции, а также высокой химической, термической и радиационной стойкостью.

Виды адсорберов. Для очистки газов используют адсорберы периодического и непрерывного действия. Адсорберы могут быть периодического действия с неподвижным слоем и с кипящим слоем адсорбента.

Адсорберы с неподвижным слоем (рис. 5.5) представляют собой цилиндрические вертикальные или горизонтальные емкости, заполненные слоем адсорбента.

В таких аппаратах адсорбцию проводят по стадиям:

- 1) адсорбция;
- 2) десорбция;
- 3) сушка адсорбента;
- 4) охлаждение адсорбента.

Установки с периодическим процессом адсорбции (рис. 5.6) содержат, как правило, два аппарата, которые автоматически включаются попеременно: в одном проводится адсорбция, в другом — десорбция. В результате чего весь процесс идет непрерывно.

Исходная газовая смесь поступает на первую распределительную тарелку и поднимается в адсорбционную зону, где часть газовой смеси адсорбируется движущимся противотоком (сверху вниз) углем. Прошедший адсорбцию газ выводится из под второй тарелки. Из адсорбционной зоны уголь опускается вниз в десорбционную или отпарную зону. Здесь уголь нагревают и одновременно продувают

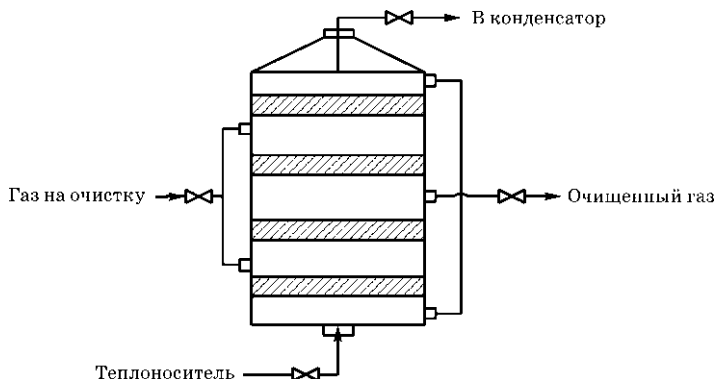


Рис. 5.5

Адсорбер полочного типа с неподвижным слоем адсорбента

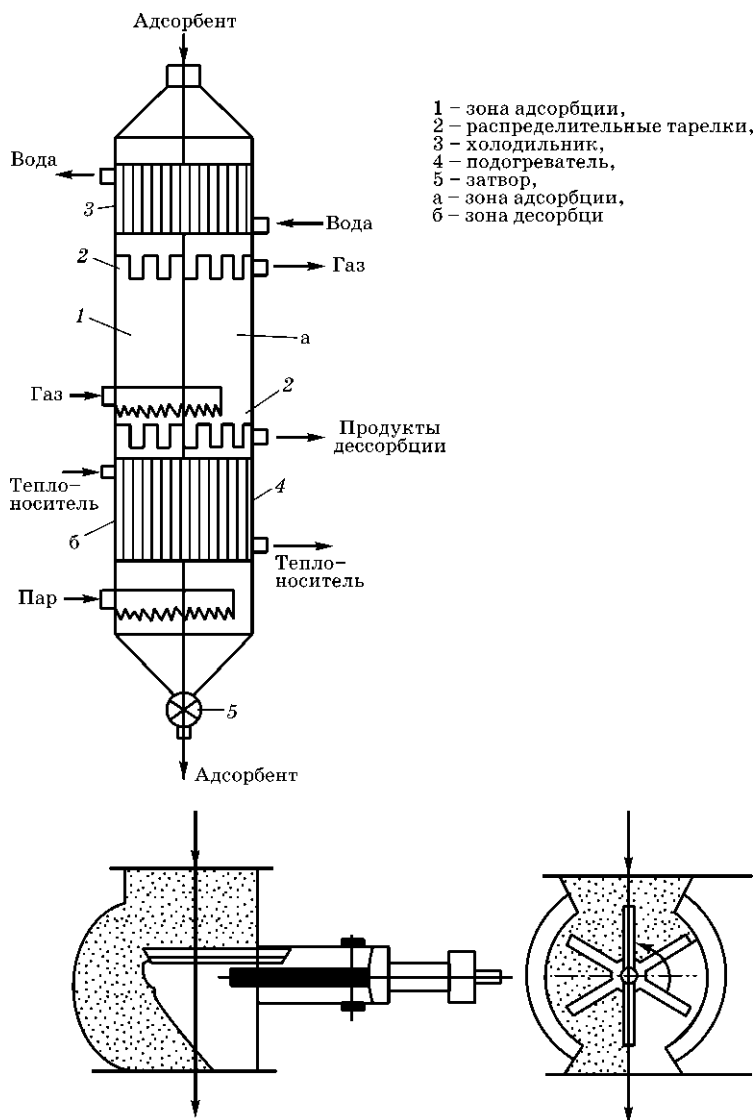


Рис. 5.6

Адсорбер с движущимся слоем адсорбента:

1 — зона адсорбции; 2 — распределительные тарелки; 3 — холодильник; 4 — подогреватель; 5 — затвор; а — зона адсорбции; б — зона десорбции.

острым перегретым паром. Встречая горячий уголь, пар практически не конденсируется, а лишь выдувает десорбируемые вещества.

Десорбер представляет собой пучок вертикальных труб, ввальцованных в две трубные решетки. По трубам проходит уголь и водяной пар, а в межтрубное пространство подается нагревающий агент — водяной пар или пары даутерма — смеси дефенилоксида (73,5%) и дифенила (26,5%).

Распределительные тарелки устанавливают для обеспечения равномерного распределения газа по сечению колонны, наибольшего соприкосновения между газом и поглотителем, а также для предотвращения уноса частиц угля выходящими газами. Распределительные тарелки представляют собой трубную решетку, в отверстия которой ввальцовывают трубы длиной 0,25–0,6 м и диаметром 40–50 мм. Тарелки монтируются в колонну патрубками вниз.

Горячий уголь из зоны десорбции выводится вниз через специальный питательный механизм 5 в так называемый гидрозатвор, предотвращающий попадание пара в подъемную систему. Выпускаемый через гидрозатвор уголь газовым подъемником подается в бункер, расположенный над колонной. Поступающий в бункер уголь подсушивают, пропуская через него часть газа. Из бункера уголь ссыпают в холодильник, а из холодильника — в адсорбционную зону, и цикл начинается снова.

Питательный механизм 5 — механизм выгрузки — имеет очень важное значение, так как обеспечивает постоянную скорость угля и его равномерное распределение по всему сечению колонны.

Регенерация адсорбентов. Регенерацию адсорбентов проводят термическим методом или десорбцией насыщенным, а также перегретым водяным паром или инертным газом. При термической регенерации теряется 5–10% адсорбента и происходит деструкция адсорбируемого вещества. Процесс проводят при 700–800°C в печах различной конструкции.

Для регенерации десорбцией используют перегретый пар при 200–300°C, а инертные газы — при 120–140°C.

Максимальный расход пара на десорбцию определяют из соотношения

$$\frac{G_{\text{ад}}}{G_{n_{\text{max}}}} = \frac{y_2}{x_1},$$

где $G_{\text{ад}}$ — количество адсорбента, кг/с; $G_{n_{\text{max}}}$ — количество перегретого пара, кг/с; y_2 — концентрация адсорбируемого вещества в парогазовой смеси на выходе из десорбера; x_1 — концентрация адсорбируемого вещества в поступающем на десорбцию адсорбента, кг вещества/кг адсорбента.

Для десорбции легколетучих веществ расход пара равен 2,5–3 кг/кг вещества; для высококипящих — в 5–10 раз больше.

5.3.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Каталитические методы очистки газов основаны на гетерогенном катализе и служат для превращения примесей в безвредные или легко удаляемые из газа соединения.

Процессы протекают на поверхности твердых тел — катализаторов, которые должны обладать определенными свойствами: активностью, пористой структурой, стойкостью к ядам, механической прочностью, селективностью, термостойкостью, иметь небольшую стоимость.

Особенность процессов каталитической очистки газов заключается в том, что они протекают при малых концентрациях удаляемых примесей.

Основным достоинством метода является высокая степень очистки, а недостатком — образование новых веществ, которые надо удалять из газа адсорбцией или абсорбцией.

Каталитические реакторы могут быть с неподвижным, движущимся и псевдоожиженным слоем катализатора. Они работают по принципу идеального вытеснения или идеального смешения.

Для очистки газов используют главным образом каталитическое окисление и восстановление.

5.4. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

Развитое промышленное производство и транспорт предполагают выброс в атмосферу больших количеств кислых веществ: оксиды серы, азота, диоксид углерода, сероводород и другие сернистые вещества, некоторые кислоты. Для решения экологических и экономических проблем необходима утилизация этих выбросов и максимальное возможное сокращение их.

В настоящее время используются различные методы извлечения и утилизации кислых компонентов газовых смесей.

5.4.1. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Диоксид углерода (углекислый газ) — бесцветный газ, имеющий слегка кисловатый запах и вкус. При атмосферном давлении и температуре $-78,5^{\circ}\text{C}$, минуя жидкое состояние, образует белую снегообразную массу (сухой лед). Жидкий CO_2 при комнатной температуре существует лишь при давлении выше 5,85 МПа. Плотность твердого CO_2 составляет 1,512 кг/л. Растворимость CO_2 в воде составляет 0,335 и 0,169% (масс.) при температурах 0 и 20°C соответственно. При этом, CO_2 , частично взаимодействуя с водой, образует угольную кислоту. Активно взаимодействует с основаниями, образуя карбонаты. Термически стойкий, распадается на CO и O_2 только при температуре $> 2000^{\circ}\text{C}$.

В нефтяной промышленности используется для закачки в пласт с целью повышения продуктоотдачи. Коррозионно активен, при взаимодействии с материалом оборудования и труб образует карбонат железа.

Адсорбция водой является одним из распространенных методов улавливания диоксида углерода. Процесс проводят в насадочных скрубберах под давлением, чтобы увеличить растворимость CO_2 в воде (рис. 5.7).

Основные преимущества водной очистки:

- простота конструкции;
- отсутствие теплообменников и кипятильников;

- отсутствие расхода тепла;
- дешевизна растворителя;
- отсутствие паров дорогого и токсичного растворителя, переходящего в газовую фазу.

Основные недостатки:

- низкая эффективность поглощения — максимум 8 кг CO_2 на 100 кг воды;
- значительный расход энергии на перекачку раствора;
- недостаточная чистота выделяющегося CO_2 .

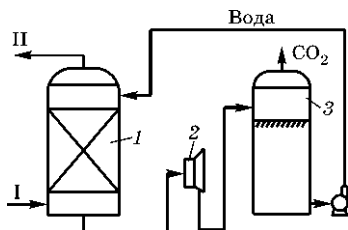
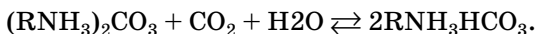
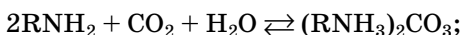
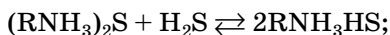
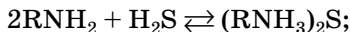


Рис. 5.7

Схема установки для очистки газа от диоксида углерода водой

Поглощение растворами этаноламинов. Под действием этаноламинов наряду с CO_2 из газа поглощаются H_2S , COS и CS_2 (сероводород, серооксид углерода и сероуглерод). Это процессы хемосорбции, основанные на взаимодействии аминов, обладающих слабыми основными свойствами, с кислыми газами CO_2 и H_2S .

Для моноэтиламина (МЭА) эти реакции описываются следующими уравнениями:



Реакции протекают с выделением тепла. Согласно принципу Ле-Шателье, понижение температуры и повышение давления способствуют протеканию указанных реакций в прямом направлении, а повышение температуры и понижение давления — в обратном. Образующиеся соли легко разлагаются при нагревании.

Из серии различных аминоспиртов и гидроксиминоэфиров для очистки газов от CO_2 и H_2S наибольшее применение нашли моно- и диэтанол амины (МЭА и ДЭА). МЭА — наиболее дешевый, имеет более высокую реакционную способность и легче поддается регенерации и очистке от примесей, стабилен. Основным недостатком МЭА является

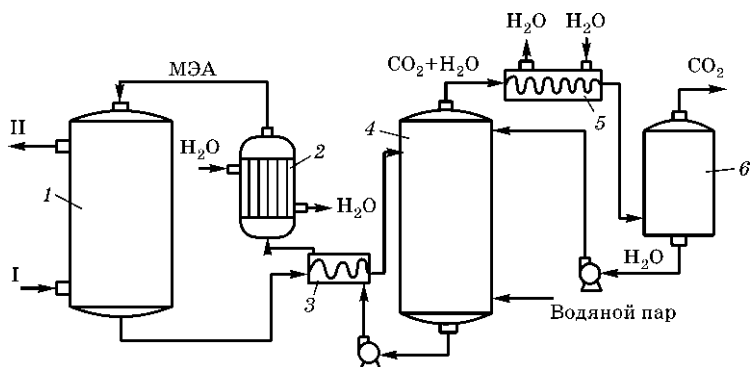


Рис. 5.8

Схема установки очистки газа моноэтаноламином:

I — газ + CO_2 на очистку; II — газ после очистки; 1 — абсорбер; 2 — водный холодильник; 3 — теплообменник; 4 — отпарная колонна; 5 — холодильник; 6 — сепаратор.

его необратимое взаимодействие с COS (компонент природного газа) и CO_2 (обычный компонент газов нефтепереработки).

При наличии в газах COS и CS_2 для очистки газа широко используются водные растворы ДЭА.

На рисунке 5.8 представлена схема установки очистки газа моноэтаноламином.

Поступающий на очистку газ восходящим потоком проходит через тарельчатый абсорбер 1 навстречу потоку раствора МЭА. Насыщенный раствор, выходящий с низа абсорбера подогревается в теплообменнике 3 регенерированным раствором и подается в верхнюю часть отпарной колонны 4, выполняющей роль десорбера. Колонна заполнена насадкой из колец Рашига.

Температура регенерации составляет $118\text{--}120^\circ\text{C}$. В нижнюю часть отпарной колонны 4 подают перегретый водяной пар. Регенерированный, т. е. освобожденный от кислых компонентов (CO_2 и H_2S), моноэтаноламин из нижней части отпарной колонны насосом подается в межтрубное пространство теплообменника 3, затем дополнительно охлаждается в водном холодильнике 2 и возвращается в абсорбер. Очищенный от кислых компонентов газ выходит

из верхней части абсорбера. Кислый газ с парами воды из отпарной колонны 4 охлаждается в холодильнике 5. При этом основная часть водяных паров конденсируется. В сепараторе 6 образовавшуюся в результате конденсации воду возвращают в десорбер 4, разбавляя ее по мере необходимости свежей водой, чтобы избежать повышения концентрации МЭА в десорбере.

Ввод воды осуществляют несколько выше ввода раствора на регенерацию для улавливания капель и паров амина из потока кислого газа.

Содержание CO_2 на выходе из абсорбера менее 0,1% (при исходном содержании 4–5%). Концентрация рабочего раствора МЭА 8–12%.

Поглощение цеолитами. Цеолиты являются эффективным поглотителем диоксида углерода из различных промышленных газов. При этом одновременно удаляются пары воды. Процесс проводят в адсорберах, заполненных цеолитами. Обычно используется синтетический цеолит марки СаА. Этот тип цеолита, наряду с высокими равновесными и кинетическими показателями, сохраняет свою стабильность при многоцикловой эксплуатации в слабокислой среде.

5.4.2. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА

Сероводород — бесцветный газ с характерным запахом. При температуре $-60,4^\circ\text{C}$ H_2S превращается в бесцветную жидкость, кристаллизующуюся при $-85,6^\circ\text{C}$. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе производственных помещений не более 0,01 мг/л. При вдыхании воздуха, содержащего 0,2–0,3 мг/л, наступает острое отравление, при концентрации выше 1 мг/л возможен летальный исход (почти мгновенно). Порог ощущения запаха H_2S у человека соответствует его концентрации в воздухе $(1-3) \cdot 10^{-5}$ мг/л. При $4 \cdot 10^{-4}$ мг/л ощущается значительный запах.

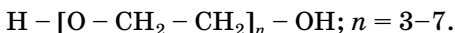
Растворимость H_2S в воде в нормальных условиях составляет 3 об./об. Смеси сероводорода с воздухом взрывоопасны в пределах концентрации H_2S 4–4,5% (об.).

Сероводород вызывает коррозию металлов с образованием сульфидов. Наличие влаги в воздухе резко усиливает коррозионное действие H_2S и других кислых компонентов.

Поглощение H_2S из газовых смесей растворами МЭА и ДЭА описано выше и основано на процессах хемосорбции.

Для очистки газов H_2S (и CO_2) применяют также физические процессы, механизм действия которых основан на избирательной растворимости кислых компонентов в различных жидких поглотителях.

Процесс Селексол. Из физических процессов наиболее широкое применение получил процесс Селексол, где в качестве абсорбента используют вещество под общим названием диметиловый эфир полиэтиленгликоля (фирменное название селексол), фактически являющийся смесью диметилвых эфиров три-, тетра-, пента-, гекса- и гептаэтиленгликоля:



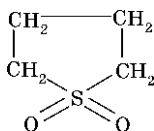
Средняя молекулярная масса — 280, ρ^{20} , кг/л — 1,031; $t^\circ\text{C}$: заморозания — 23–29, вспышки — 151.

Селексол может применяться как в чистом виде, так и с добавлением до 5% воды. Может быть использован без снижения поглотительной способности в течение 10 лет. Подвергается полному биологическому разложению, не токсичен, имеет низкие вязкость и теплоту абсорбции. При температуре ниже -15°C он загустевает и образует высоковязкую массу.

Селексол является хорошим поглотителем сероводорода в смеси его с диоксидом углерода. Фактическое отношение растворимостей H_2S и CO_2 в селексоле при давлении 7,15 МПа и температуре $15,6^\circ\text{C}$ составляет 9,6:1.

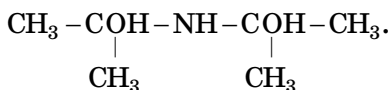
Принципиальная технологическая схема процесса Селексол соответствует общей схеме абсорбции с регенерацией растворителя путем десорбции. Объемное содержание сероводорода в очищенном газе составляет 0,0002%, или примерно 3 мг/м³. Одновременно производится также очистка газа от серооксида углерода (COS) и тиолов. Степень их извлечения составляет 66 и 100% соответственно.

Процесс Сульфинол. Из числа процессов, использующих смесь физического и химического поглотителей, наибольшее применение нашел процесс Сульфинол, разработанный фирмой «Шелл Ойл Компани». Основным компонентом поглотителя в этом процессе является диоксид тетрагидротиофена $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$ (техническое название сульфолан), структурную формулу, которого можно представить в следующем виде:



Основные свойства сульфолана: $t_{\text{плавл}} = 8-10^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 286^\circ\text{C}$; $\rho = 1,2723 \text{ г/см}^3$.

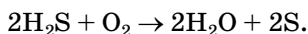
В качестве второго компонента раствора используют диизопропаноламин (ДИПА):



Кислые компоненты, поглощенные сульфоланом, выделяются из него при снижении давления насыщенного раствора.

Важным преимуществом процесса Сульфинола является возможность очистки газа одновременно от H_2S , CO_2 , COS , CS_2 и тиолов.

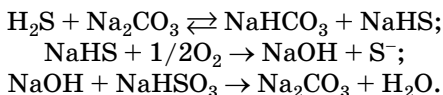
Окислительные методы очистки. Большую группу методов очистки газа от примеси сероводорода составляют окислительные методы, в которых его улавливают тем или иным абсорбентом (водные растворы карбонатов натрия или калия Na_2CO_3 , K_2CO_3 , аммиака NH_4OH с некоторым содержанием арсенатов, гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.), а затем поглощенный H_2S окисляют кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов, добавляемых в виде раствора или суспензии, с получением элементарной серы:



Технические схемы и аппаратура этих процессов однотипны. Поэтому одна и та же установка без существенных переделок может быть использована для любого окислительного процесса очистки газа от сероводорода. Основными элементами такой установки являются скрубберы обычного типа, орошаемые поглотительным раствором. Из скруббера раствор, поглотивший H_2S , вводится в регенераторы, куда подается сжатый воздух. Выделяющаяся в процессе окислительной регенерации сера образует пену, поднимающуюся в верхнюю часть регенератора. Отделенная от раствора серная пена поступает на дальнейшую переработку.

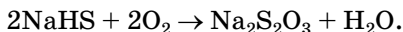
Ниже приведены примеры процессов окислительной очистки.

Сиборд-процесс — содовый метод. Основан на абсорбции H_2S 2%-ным раствором соды с последующим окислением воздухом:

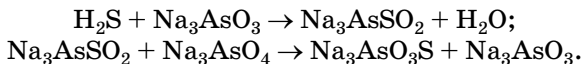


Степень извлечения — 95%. Это первый регенеративный процесс, нашедший практическое применение.

Примерно 5% поглощенного H_2S окисляется в тиосульфат натрия:



Мышьяково-содовый процесс. Данный метод — также один из самых старых. Достоинством мышьяково-содового метода является селективность поглощения H_2S в присутствии больших концентраций CO_2 и обеспечение тонкой очистки газов, требующейся при их использовании для бытовых целей (20 мг/м³):

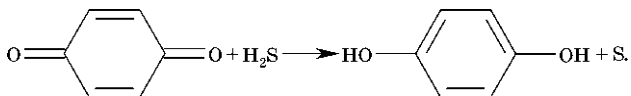


Очистку от H_2S осуществляют с помощью слабощелочных растворов трех- и пятивалентного мышьяка. Поглощение происходит при атмосферном давлении и температуре 20–40°C.

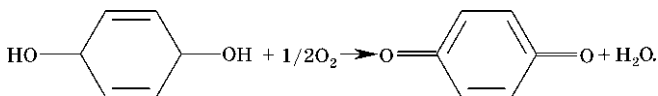
Метод обеспечивает высокую степень очистки газов от H_2S .

Недостаток — использование токсичных реагентов.

Щелочно-гидрохинонный метод. В этом процессе окисление сероводорода до элементарной серы ведут уже на стадии поглощения, причем передатчик кислорода сосредоточен в самом реагенте (т. е. роль окислителя выполняет пара-хинон):



Регенерацию раствора проводят кислородом воздуха:

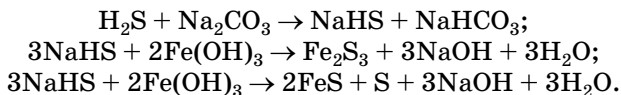


Метод применим при необходимости очистки больших объемов воздуха с относительно невысокой начальной концентрацией сероводорода (от 0,1 до 1,5 г/м³) — например, вентиляционные выбросы производств, выпускающих химическое волокно.

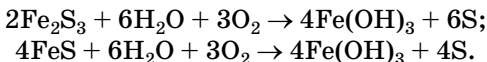
Метод обеспечивает высокую степень очистки (остаточная концентрация H_2S не выше 20 мг/м³).

Железо-содовый процесс. Осуществляют на предприятиях производства химических волокон. Аппаратурно процесс аналогичен предыдущему. Используют суспензию гидроксида железа (III) в растворе соды, имеющем pH от 8,5 до 9,0.

Абсорбция сероводорода характеризуется следующими реакциями:

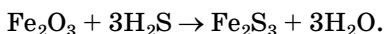


Регенерация поглотительной суспензии описывается реакциями:



Ее осуществляют пропусканием воздуха через раствор. При этом около 70% сероводорода переводится в элементарную серу, а 30% окисляется до тиосульфата натрия.

Для тонкой очистки газов от сероводорода применяют сухие методы очистки с использованием оксида железа:



В зависимости от количества подаваемого на регенерацию воздуха можно получить как элементарную серу, так и оксиды серы.

5.4.3. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

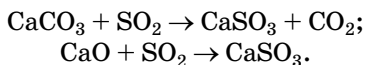
Продолжительность существования SO_2 в атмосфере 5–120 ч. Однако из-за высокой подвижности атмосферы вредные вещества могут переноситься на значительные расстояния, выпадать с осадками на почву (кислотные дожди). Поэтому все шире применяют различные методы очистки отходящих газов от диоксида серы.

Применяемые и апробированные в промышленных условиях методы можно разделить на три основные группы:

- методы нейтрализации;
- каталитические методы окисления диоксида серы;
- адсорбционные методы.

Методы нейтрализации диоксида серы. Эти методы основаны на поглощении диоксида серы из дымовых газов растворами или суспензиями различных реагентов.

Известковый метод. Заключается во взаимодействии диоксида серы с известняком или известью:



Преимущества метода: небольшие капитальные затраты, простота, надежность, возможность использования технологического оборудования из некислотоупорных материалов, относительно небольшая площадь, занимаемая установкой.

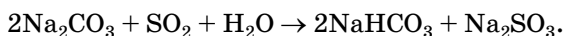
Недостаток — образование шлама, содержащего сульфит и сульфат кальция, которые плохо растворимы в воде

и вместе с непрореагировавшими известняком и уловленной пылью сбрасываются в отвал.

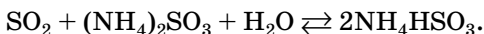
За рубежом разработана технология получения из шлама гипса, который после соответствующей обработки отвечает требованиям строительной промышленности.

Степень очистки газа этим методом достигает 98%.

Содовый метод. По химизму близок к известковому; основан на поглощении SO_2 раствором соды с образованием бикарбоната и сульфита натрия:



Аммиачные методы. Основаны на взаимодействии диоксида серы с водными растворами сульфита аммония:

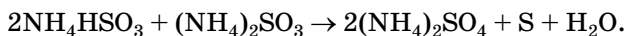


В зависимости от способа разложения бисульфита аммония различают несколько вариантов этого метода.

Аммиачно-серноокислый метод. Заключается в обработке бисульфита аммония серной кислотой. Выделяющийся SO_2 направляют на производство серной кислоты, часть которой используют в этом процессе для разложения бисульфита аммония.

Аммиачно-азотнокислотный метод. Основан на разложении бисульфита аммония азотной кислотой, *аммиачно-фосфорнокислый* — фосфорной кислотой. При этом образуется диоксид серы и соответственно аммиачная селитра, азотные и фосфорные удобрения.

Аммиачно-автоклавный метод. Основан на разложении раствора сульфита-бисульфита аммония не кислотами, а нагреванием в автоклаве при 140–160°C и 0,5–0,6 МПа с получением товарных продуктов — сульфата аммония и серы.



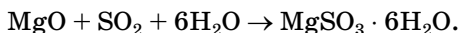
Аммиачно-циклический метод. Заключается в поглощении SO_2 раствором сульфит-бисульфит аммония при низкой температуре и выделении его при нагревании. Степень извлечения диоксида серы — 90%.

Аммиачно-нециклический метод. Отличие от аммиачно-циклического метода состоит в том, что раствор бисуль-

фита аммония не регенерируют, а насыщают концентрированным диоксидом серы до требуемой концентрации и выпускают как готовый продукт.

Аммиачные методы относительно экономичны и эффективны, их недостаток — безвозвратные потери дефицитного продукта — аммиака.

Магnezитовый метод. Основан на взаимодействии SO_2 с суспензией оксида магния:



Образовавшиеся кристаллы сульфита магния отделяют от воды центрифугированием и обжигают во вращающихся печах до SO_2 и MgO .

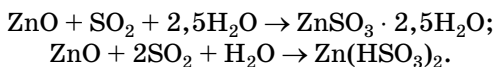
Оксид магния возвращают в процесс, а SO_2 направляют на переработку в SO_3 и H_2SO_4 .

Для предотвращения окисления сульфита магния в сульфат в поглотительный раствор вводят 0,005–0,01% ингибитора окисления пара-фенилендиамин (ПФДА). Остаточное содержание SO_2 в очищенных газах — 0,03–0,06%.

Преимущества магнезитового метода: возможность очистки запыленных газов, имеющих высокую температуру, отсутствие отходов и сточных вод, высокая степень извлечения диоксида серы (95–96%).

Недостатки: частые забивки насадок в абсорбционных башнях, большой расход энергии на регенерацию поглотителя, сложность технологической схемы, громоздкость оборудования и установки, для функционирования которых требуются значительные капитальные и эксплуатационные расходы.

Цинковый метод. Основан на поглощении SO_2 суспензией оксида цинка:



Кристаллы образующегося сульфита цинка отделяют фильтрацией или центрифугированием и разлагают при 300–350°C на H_2O , ZnO и SO_2 . Оксид цинка возвращают в процесс.

Отличительная способность этого метода: на очистку можно подавать газы при высокой температуре (до 200–250°C), предварительно очищенные от пыли.

Цинковый, аммиачный и магнетитовый методы в отличие от известкового позволяют возвращать реагенты в производство или получать товарные продукты.

Для очистки отходящих газов теплоэнергетических установок наиболее перспективны аммиачно-циклический, магнетитовый, известковый и содово-циклический способы.

В целом методы нейтрализации диоксида серы обеспечивают высокую степень очистки газа. Недостатки этих методов: значительные затраты на оборудование и обслуживание, снижение температуры газа, что ведет к ухудшению рассеивания, и образование во многих случаях твердых отходов, идущих в отвал.

Каталитические методы окисления диоксида серы. Известно несколько способов окисления диоксида серы в триоксид серы, отличающихся применяемым катализатором и механизмом.

В качестве катализаторов используют в основном оксиды различных металлов: марганца, ванадия, железа, хрома, меди, а также их композиции.

Методы каталитического окисления SO_2 позволяют использовать достаточно простые и надежные в эксплуатации технические схемы, полностью автоматизировать процесс.

Адсорбционные методы. Эти методы основаны на применении в качестве поглотителей активных углей, синтетических и природных цеолитов, оксидов металлов.

Использование активных углей позволяет получать непосредственно серную кислоту, однако концентрация последней не превышает 20%.

Применение цеолитов и оксидов металлов дает возможность проводить адсорбцию при высоких температурах.

Недостатки: необходимость регенерации адсорбентов, их механическое разрушение, невозможность, как правило, наряду с диоксидом серы извлекать оксиды азота и углерода, присутствующие в газе.

5.4.4. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

Источники выброса газов, содержащих оксиды азота, разнообразны. Эти газы различаются по содержанию в них оксидов азота и других примесей, по степени окисления оксидов азота, температуре, давлению и т. д.

Газы, содержащие оксиды азота, условно можно разделить на четыре группы:

- концентрированные газы с содержанием 2–30% оксидов азота, служат сырьем для производства азотной кислоты;
- выхлопные газы химической промышленности с содержанием оксидов азота 0,07–0,15% (об.);
- дымовые газы с высоким содержанием кислорода в смеси с оксидами азота; степень окисления оксидов азота различна и ниже, чем у газов второй группы; объемы этих газов значительно превосходят выхлопные газы химических производств;
- газы термической переработки топлив, направляемые на получение чистого водорода.

Методы очистки газов от оксидов азота можно разделить на окислительные, восстановительные и сорбционные.

Окислительные методы. Эти методы основаны на предварительном окислении монооксида азота и последующем поглощении диоксида азота и триоксида диазота различными поглотителями.

Окисление монооксида азота в газовой фазе кислородом мало эффективно, так как скорость окисления очень низка. Использование обогащенного кислородом воздуха или озона нецелесообразно, поскольку очень незначительная их часть вступает в реакцию.

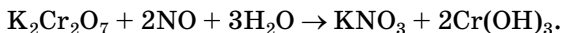
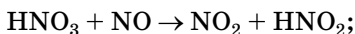
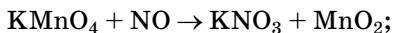
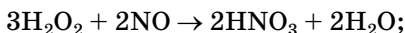
Более эффективным является окисление монооксида азота в жидкой фазе газообразным кислородом. Содержание оксидов азота в отходящих газах 0,02–0,03% (об.). Эффективность окисления может быть повышена циркуляцией озонированного кислорода и применением более активных окислителей, например, озона.

Окисление монооксида азота газообразным кислородом на катализаторах протекает с большой скоростью.

Наиболее эффективные катализаторы — голкалит, карбоалюмогель, силикагель, а также катализаторы на основе драгоценных металлов. Окисление монооксида азота можно интенсифицировать также добавлением соответствующего количества диоксида азота.

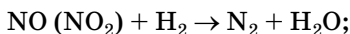
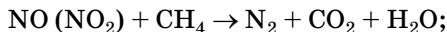
Окисление монооксида азота жидкими окислителями (например, водный раствор H_2O_2 , растворы HNO_3 , хроматы и бихроматы, KMnO_4) является еще более эффективным процессом.

При этом протекают следующие реакции:



Жидкие окислители довольно дороги, требуется их регенерация. В то же время они обеспечивают окисление до остаточного содержания оксидов азота в газе $50\text{--}100\text{ см}^3/\text{м}^3$ и ниже, позволяют вести очистку при обычных давлениях и температурах.

Восстановительные методы. Основаны на восстановлении оксидов азота до азота различными восстановителями в присутствии катализаторов — сплавов из металлов платиновой группы (палладий, рутений, платина, родий) или составов, содержащих никель, хром, медь, цинк, ванадий, церий и др. Восстановителями служат водород, оксид углерода, метан и другие углеводороды:

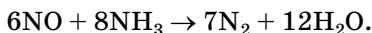
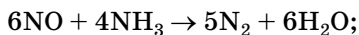


Газы, подлежащие очистке, в смеси с газом-восстановителем нагревают до требуемой температуры ($150\text{--}480^\circ\text{C}$ в зависимости от применяемого катализатора и восстановителя) и пропускают через слой катализатора.

Тепло, выделяющееся в процессе восстановления, можно использовать в газовых трубах для получения допол-

нительной энергии, что улучшает экономические показатели процесса очистки.

Селективное восстановление оксидов азота с помощью аммиака занимает особое место среди каталитических методов очистки газов:



Для более полного протекания реакции необходим избыток аммиака 20–30% к стехиометрическому.

Основное количество избыточного аммиака окисляется кислородом.

Главное преимущество селективного восстановления оксидов азота аммиаком — значительно меньший расход газа-восстановителя.

Для очистки газов от оксидов азота их восстановлением применяют катализаторы на основе пентаоксида ванадия и многокомпонентные каталитические системы, состоящие из оксидов различных металлов: ванадия, марганца, хрома, железа, никеля, кобальта на носителях.

Сорбционные методы. Эти методы основаны на поглощении оксидов азота жидкими или твердыми сорбентами.

Щелочная абсорбция оксидов азота целесообразна при санитарной очистке газов от оксидов азота при степени окисления, близкой к 50%. В качестве абсорбента можно применять растворы соды, известковое молоко, растворы едкого натра.

Адсорбция оксидов азота твердыми адсорбентами (силикагелем, алюмогелем, алюмосиликатами, цеолитами, активным углем и др.) из-за дефицитности и малой адсорбционной емкости сорбентов, больших затрат тепла на регенерацию не нашла широкого применения. Для этой цели предложены природные адсорбенты (торф, лигнин, фосфатное сырье, бурые угли), которые не нуждаются в регенерации.

Адсорбционные методы имеют определенные преимущества перед абсорбционными: компактность и простота конструкции аппаратуры, отсутствие жидких сточных вод.

Недостатки методов: цикличность (адсорбция — десорбция), необходимость проведения регенерации при высокой температуре с последующей утилизацией оксидов азота, а также поглощение адсорбентами не только оксидов азота, но и других примесей, включая влагу.

5.5. МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Углеводороды и их производные относятся к основным вредным выбросам нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий. Мероприятия по снижению их выбросов в атмосферу в основном направлены на устранение потерь углеводородов при хранении, транспортировке, приеме и выдаче, а также на совершенствование контроля за герметизацией оборудования и соблюдением технологического режима. Эти мероприятия можно разделить на четыре группы:

- совершенствование организации хранения и транспортирования углеводородов нефти и газа;
- совершенствование технологических процессов;
- рекуперация углеводородов и их производных;
- каталитический дожиг выбросов.

5.5.1. РЕКУПЕРАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Рекуперация предназначена для улавливания углеводородов из производственных или вентиляционных газов и повторного их использования. Это обеспечивает не только охрану окружающей среды, но и имеет большое экономическое значение. На долю углеводородов приходится 70% всех вредных выбросов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств (предприятий).

Потери растворителей и их выбросы в атмосферу в нашей стране оценивают в 1 млн т в год. Это относится в первую очередь к таким растворителям, как ацетон, бензин,

бензол, толуол, ксилолы, метилэтилкетон, низшие спирты, гептан, диэтиловый эфир, сероуглерод, хлорпроизводные углеводороды.

Метод рекуперации выбирают в зависимости от концентрации паров органических растворителей (в том числе углеводородов) в воздухе. При больших концентрациях (170–250 г/м³) применяют конденсацию охлаждением, средних (140–175 г/м³) — абсорбцию, низких (140–150 г/м³) — адсорбцию.

Конденсацию осуществляют в поверхностных конденсаторах охлаждением рассолом (обычно раствором CaCl₂) до –10 – –15°C.

Абсорбцию проводят в вертикальных аппаратах, заполненных насадкой и орошаемых сверху жидкостью-абсорбентом. Обычно в качестве абсорбентов используют минеральные масла с молекулярной массой 280–300.

5.5.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ДОЖИГ ВЫБРОСОВ

Этот метод применяют для вентиляционных выбросов с повышенной концентрацией углеводородов. Установка дожигателя представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с совмещенной топкой, камерой смешения и слоем катализатора ЩПК-2. Рабочая температура 400°C, эффективность очистки 98–100%.

5.5.3. РАСSEИВАНИЕ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРЕ

При невозможности или высокой стоимости извлечения вредных веществ до необходимой степени, невозможности полной герметичности производства прибегают к рассеиванию вредных выбросов в атмосфере. В этом случае задача рассеивания состоит в том, чтобы выбрасываемые вредные компоненты перемещались в большом объеме воздуха и концентрация их на уровне земли не превышала ПДК.

Отходящие газы, не содержащие токсичных веществ, также должны быть рассеяны в атмосфере, так как при

повышенном содержании инертного газа снижается концентрация кислорода в воздухе.

Методы очистки газов необходимо сочетать с рассеиванием их в атмосферу.

Дымовые газы выбрасывают в атмосферу через одну или несколько дымовых труб, которые изготавливают из металла, кирпича или железобетона.

Трубы из металла сооружают высотой не более 60–80 м, кирпича — не более 1200 м, железобетона — 200, 300 м и более. Железобетонные трубы обладают большой механической прочностью, но нестойки к действию сернистых соединений, влаги и повышенной температуры. Поэтому они имеют двойную оболочку: внутреннюю поверхность железобетонного ствола покрывают изоляцией — эпоксидным лаком и стеклотканью, внешнюю футеруют кислотоупорным кирпичом на кислотоупорной замазке. Из-за возникновения избыточных статических давлений появляются неплотности, что значительно сокращает срок службы труб. Для снижения статического давления в верхней части труб устанавливают диффузоры, в узкой части которых, примыкающей к стволу, создается разрежение. На величину этого разрежения падает статическое давление газов в стволе.

На многих нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях эксплуатируют факельные установки. Они предназначены для сжигания образующихся при пуске оборудования и в процессе производства газов, дальнейшая переработка которых экономически нецелесообразна или невозможна, а также для сжигания аварийных выбросов.

К факельным установкам предъявляются следующие требования:

- полнота сжигания, исключая образование альдегидов, кислот и других вредных продуктов;
- безопасное возпламенение, бесшумность и отсутствие яркого свечения;
- отсутствие дыма и сажи;
- устойчивость факела при изменении количества и состава газовых выбросов.

На практике применяют различные системы факельных установок: со сбросом газов на факельную трубу, со сбросом факельных газов высокого давления на переработку или для сжигания в котельных установках.

Утилизация сбросных газов нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий на факельных установках не является рациональным методом защиты окружающей среды. Поэтому необходимо снижение сбросов газов на факел, которое может быть достигнуто различными путями.

Мероприятия по охране воздушного бассейна на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях должны быть направлены на повышение культуры производства, строгое соблюдение технического режима, усовершенствование технологии, максимальное использование образующихся газов, уменьшение потери углеводородов на объектах общезаводского хозяйства, сокращение выбросов вредных веществ, разработку и усовершенствование методов контроля и очистки выбросов в атмосферу. Только повышение культуры производства, ведение технологического процесса в соответствии с регламентом, своевременный ремонт и замена оборудования позволят сократить сбросы газов на факел на 30%.



ГЛАВА ШЕСТАЯ

ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Гидросфера — прерывистая водная оболочка Земли. Гидросфера служит естественным аккумулятором большинства загрязняющих веществ, поступающих непосредственно в атмосферу или литосферу. Это связано с наличием глобального цикла круговорота воды, со способностью воды к растворению различных газов и минеральных солей, а также с тем, что с потоками воды в водоемы смываются с суши всевозможные твердые частицы. Широкое использование воды в промышленности, сельском хозяйстве и быту обуславливает ее загрязнение веществами антропогенного происхождения. Присутствие в водной среде веществ, чуждых живой природе, оказывает влияние на процессы жизнедеятельности отдельных живых организмов и на функционирование всей водной экосистемы.

Вмешательство человека в гидродинамический режим водообмена также оказывает значительное влияние на водные экосистемы.

6.1. ОСНОВЫ ГИДРОХИМИИ

6.1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природные воды представляют собой сложные растворы различных веществ. Под химическим составом природных вод подразумевают весь набор растворенных газов, минеральных солей и органических соединений.

Таблица 6.1

Классификация природных вод по значению минерализации

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

Существует несколько способов классификации природных вод.

Один из самых распространенных основан на определении общего количества растворенных веществ — минерализации. Пробу воды предварительно профильтровывают, затем выпаривают и высушивают до постоянной массы при 105°C. Полученная масса сухого остатка и определяет величину минерализации воды. В настоящее время в зависимости от минерализации природные воды принято делить на восемь видов или классов (табл. 6.1).

Хорошая питьевая вода содержит не более 0,5 г/л солей. Но в некоторых районах для питья используют и воды, содержащие 1–3 г/л растворенных солей.

Предложенная О. А. Алекиным классификация природных вод учитывает различие в содержании преобладающих анионов и катионов. В соответствии с ней все воды делятся по преобладающему аниону на три больших класса: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные. Класс гидрокарбонатных вод объединяет пресные и ультрапресные воды рек, озер и значительной части подземных вод. Класс хлоридных вод объединяет пресные и ультрапресные воды рек, озер и включает значительное количество подземных вод. Сульфатные воды по распространению и

минерализации занимают промежуточное положение между хлоридными и гидрокарбонатными водами.

Каждый класс подразделяют на три группы по преобладающему катиону: кальциевая, магниевая и натриевая группы.

В гидрохимии компоненты химического состава природных вод делят на шесть групп:

- 1) главные ионы;
- 2) растворенные газы;
- 3) биогенные вещества;
- 4) микроэлементы;
- 5) растворенные органические вещества;
- 6) токсичные загрязняющие вещества.

Для измерения содержания главных компонентов и примесей в природных водах используют различные виды концентраций: промилле (тысячная доля), %; количество граммов на килограмм раствора, млн^{-1} , г/л, мг/л, мкг/л, моль/л, мг-экв/л.

6.1.2. ГЛАВНЫЕ ИОНЫ

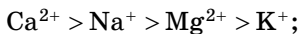
К числу главных ионов, содержащихся в природных водах, относятся ионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , которые образуют основную часть их минерального состава. Главные ионы определяют химический тип вод, иначе их называют макрокомпонентами. Микрокомпоненты содержатся в водах в гораздо меньших количествах и не определяют химического типа воды. Ряд компонентов, растворенных в водах, занимает промежуточное положение между макро- и микрокомпонентами. К ним относятся H^+ , NH_4^+ , NO_3^- , H_2SiO_3 .

Концентрация главных ионов может изменяться от нескольких мг/л в весьма пресных водах до сотен промилле в рассолах.

В воде открытого океана независимо от абсолютной концентрации количественные соотношения между главными компонентами основного солевого состава всегда постоянны. Эта зависимость доказана экспериментально по результатам многочисленных анализов проб воды, взятых

в различных частях Мирового океана, и получила название закона Дитмара.

В речной воде преобладает следующее распределение главных катионов и анионов:



Для среднего состава дождевой воды преобладающим катионом является Na^{+} , а анионом SO_4^{2-} . Однако необходимо отметить, что для речной и дождевой воды количество и соотношение катионов и анионов меняется в широких пределах в зависимости от территориальных особенностей местности.

Рассмотрим подробнее свойства и происхождение главных ионов.

Хлорные ионы обладают высокой миграционной способностью. Они не образуют труднорастворимых минералов, не адсорбируются коллоидными системами, не накапливаются биогенным путем. Растворимость солей NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 очень высокая. Все это способствует их миграции с водами. Они присутствуют во всех природных водах от следов до сотен граммов на 1 л. В слабо- и умеренно минерализованных водах ионы хлора обычно находятся на третьем месте. С увеличением минерализации содержание их растет абсолютно и относительно. В водах повышенной минерализации ионы хлора по количественному содержанию занимают первое или второе место. В высокоминерализованных водах и рассолах ионы хлора преобладают.

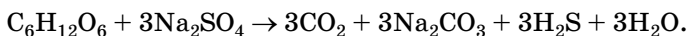
Основными источниками поступления иона хлора в природные воды являются:

- хлористые минералы (галит NaCl , сильвин KCl и др.) из горных пород и почв;
- атмосферные осадки;
- вулканические выбросы;
- стоки промышленных предприятий;
- хозяйственно-бытовые отходы.

Сульфатные ионы также обладают хорошей подвижностью, но уступают в этом отношении хлоридным.

Содержание SO_4^{2-} в природных водах лимитируется присутствием в воде ионов Ca^{2+} , которые образуют с SO_4^{2-} сравнительно малорастворимый CaSO_4 . В отсутствие кислорода (в анаэробной среде) сульфатные ионы становятся неустойчивыми и восстанавливаются до сероводорода под действием сульфатредуцирующих бактерий, развивающих свою деятельность при наличии органического вещества.

Схематически восстановление сульфатов изображают следующим образом:



В результате десульфатизации воды обогащаются H_2S и CO_2 , в них понижается содержание SO_4^{2-} , и появляется сода. Таким образом, задерживается накопление ионов SO_4^{2-} в природных водах по мере роста их минерализации.

Поверхностные и подземные воды неглубоких горизонтов почти всегда содержат сульфаты. На больших глубинах, где отсутствует кислород, нередко залегают бессульфатные воды. Сульфатные ионы доминируют в умеренно минерализованных водах рек и озер.

Основным источником появления в воде сульфатов являются различные осадочные породы, в состав которых входят гипс и ангидрит. Источником сульфатов могут быть солончаки, содержащие мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Немаловажное значение в обогащении вод ионами SO_4^{2-} имеют процессы окисления сульфидов, широко распространенные в земной коре. Сульфаты антропогенного происхождения попадают в поверхностные воды при разложении промышленных и бытовых отходов, а также с атмосферными осадками при сжигании ископаемого топлива.

Гидрокарбонатные и карбонатные ионы являются важнейшей составной частью химического состава природных вод. Эти ионы образуют карбонатную систему химического равновесия:



Равновесие является динамическим, и изменение содержания одного из его членов неизбежно влечет изменение другого.

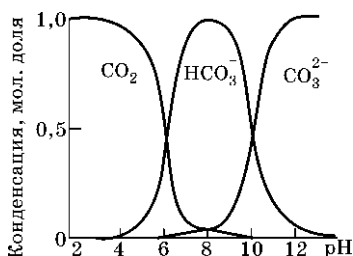


Рис. 6.1
Распределение CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}
в зависимости от pH

Распределение CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} в растворе зависит от его pH и может быть изображено в виде графика на рисунке 6.1.

Концентрация гидрокарбонатных ионов при $\text{pH} < 5$ практически равна нулю.

В нейтральных и щелочных водах ($6 \leq \text{pH} \leq 10$) преобладают гидрокарбонатные ионы. Карбонатные ионы появляются в водах при $\text{pH} > 8$, а в сильно щелочных водах ($\text{pH} > 10$) они становятся доминирующими. Таким образом, по присутствию той или иной формы угольной кислоты можно судить о pH данной воды.

Гидрокарбонатные ионы встречаются во всех природных водах, кроме кислых. При нормальных условиях pH природных систем составляет 7,0–6,5, т. е. этот ион является основной формой угольной кислоты в растворе.

Гидрокарбонатные ионы доминируют над другими анионами (Cl^- и SO_4^{2-}) в водах низкой и довольно часто — в водах умеренной минерализации. Накопление в водах ионов HCO_3^- лимитируется присутствием кальция, образующего с HCO_3^- слабо растворимую соль. Поэтому в природных водах при преобладании Ca^{2+} не наблюдается большого содержания ионов HCO_3^- . Обычно в реках и озерах оно не превышает 250 мг/л.

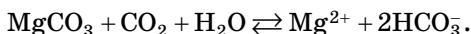
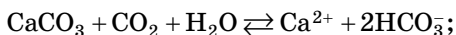
В подземных водах при наличии больших количеств диоксида углерода (CO_2) концентрация HCO_3^- значительно повышается (нарзан — 1,24 г/л).

Ионы CO_3^{2-} находятся в природных водах сравнительно редко. Из-за очень низкой растворимости карбонатов кальция и магния содержание CO_3^{2-} редко превышает несколько миллиграммов на литр. Однако в природе известны воды (не часто встречающиеся), в которых содержание CO_3^{2-} и HCO_3^- выражается граммами и даже десятками граммов на литр. Это так называемые содовые щелочные

воды, в которых основным катионом является Na^+ и очень низко содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Считается, что источником HCO_3^- и CO_3^{2-} служат различные карбонатные породы — известняки, доломиты, мергели и другие, карбонатный цемент осадочных пород.

Растворение карбонатов кальция и магния происходит по следующим уравнениям:



Реакции могут идти слева направо только в присутствии CO_2 , и чем больше его содержится в воде, тем интенсивнее растворяются карбонаты. Источником появления в природных водах CO_2 является воздух, микробиохимические и магматические процессы. На глубине 6 м содержание CO_2 может достигать 7%, что и обуславливает высокие содержания HCO_3^- в подземных водах.

Общий график изменения относительного содержания главных анионов природных вод с ростом минерализации представлен на рисунке 6.2.

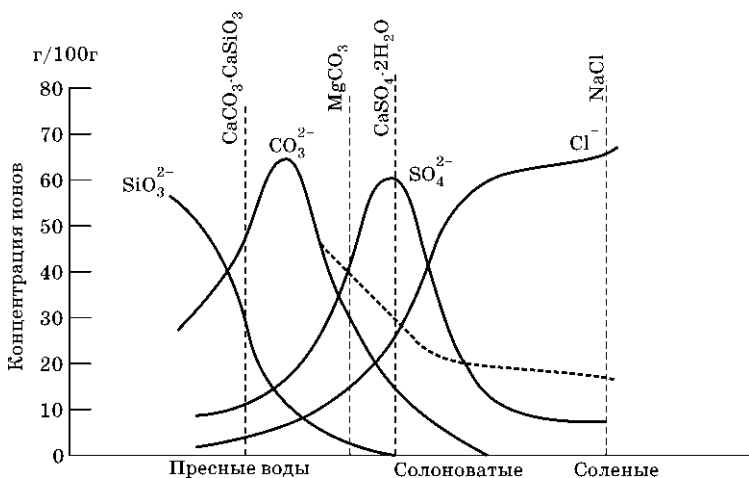


Рис. 6.2

Относительная роль главных анионов в формировании химического состава природных вод различной минерализации

Ионы натрия по распространенности среди катионов стоят на первом месте.

Все соли натрия обладают высокой растворимостью, поэтому миграционные возможности Na^+ весьма высоки. В этом отношении он уступает только иону Cl^- , так как может вступать в обменные реакции с поглощенным комплексом пород и, следовательно, выводится из раствора.

В водах низкой минерализации Na^+ чаще всего занимает третье место по концентрации.

С повышением минерализации содержание Na^+ увеличивается, и уже в водах, имеющих минерализацию несколько граммов на литр, Na^+ в большинстве случаев становится преобладающим ионом.

В морской воде ионы Na^+ составляют около 84% массы всех катионов.

Ионы калия по химическим свойствам и содержанию в земной коре имеют большое сходство с ионами натрия. Калий, так же как и Na^+ , образует легкорастворимые соединения с главными анионами (KCl , K_2SO_4 , KHCO_3 , K_2CO_3). Однако ионы калия содержатся в природных водах в очень незначительных концентрациях, за исключением атмосферных осадков. Количество K^+ обычно составляет 4–10% содержания натрия. Слабая миграционная способность K^+ обусловлена главным образом его большой биологической потребностью для живых организмов, в первую очередь растительных. Относительная концентрация K^+ в атмосферных осадках значительно выше, чем в других видах природных вод.

Кальций среди щелочных и щелочноземельных металлов обладает наивысшим кларком (3,6). Среднее содержание кальция в живом веществе составляет 0,5%. Этот элемент активно участвует в биологических процессах.

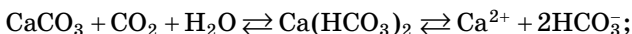
После отмирания организмов кальций быстро переходит в минеральную форму и поступает в почву. Поэтому почвенные растворы, как правило, являются кальциевыми.

Ионы кальция доминируют в катионном составе слабоминерализованных вод. С ростом минерализации относительное содержание Ca^{2+} быстро уменьшается. Это

объясняется ограниченной растворимостью CaSO_4 и низкой растворимостью CaCO_3 .

Источниками Ca^{2+} в природных водах являются:

- известняки, доломиты и известковистый цемент горных пород, которые растворяются в воде по следующей схеме:



- процессы растворения гипса, широко распространенного в земной коре;
- выветривание кальцийсодержащих силикатов;
- фильтрация воды через почву.

Магний по своим химическим свойствам и величине кларка (2,10) близок к кальцию, однако его биологическая активность выражена значительно слабее, чем у кальция.

Хотя ионы магния присутствуют почти во всех природных водах, очень редко встречаются воды, в которых магний доминирует. Растворимость сульфата и гидрокарбоната магния выше, чем CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Ионы магния поступают в природные воды преимущественно при растворении доломитов, мергелей или продуктов выветривания горных пород.

Зависимость концентрации главных катионов природных вод от минерализации приведена на рисунке 6.3.

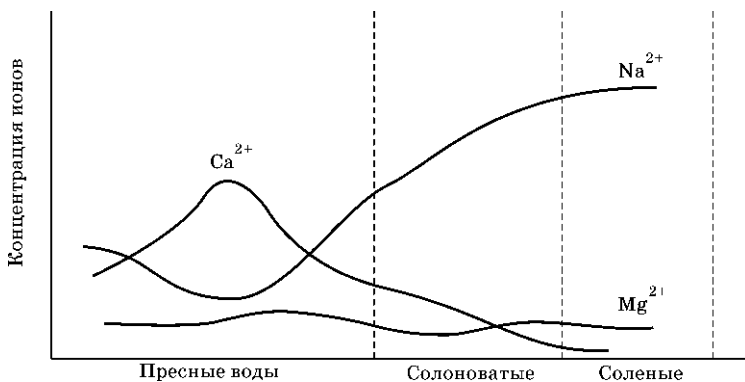


Рис. 6.3

Относительная роль главных катионов в формировании химического состава природных вод различной минерализации

Общее содержание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} определяет жесткость воды. Единицей жесткости является моль (жесткости) на кубический метр — моль/ м^3 (обычно дополнение «жесткости» после слова «моль» опускается). Числовое значение жесткости, выраженное в моль/ м^3 , равно числовому значению жесткости, выраженному в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-экв/л); 1 мг-экв/л соответствует содержанию в воде 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+} .

Различают общую жесткость воды, карбонатную, некарбонатную, устранимую и неустраиваемую жесткость.

Общую жесткость воды можно определить по уравнению

$$\text{Ж} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

где Ж — жесткость воды, моль/л; $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ — концентрация ионов кальция и магния, мг/л.

Под карбонатной жесткостью понимается количество ионов кальция и магния, связанных с карбонат- и гидрокарбонат-ионами. Поэтому численное значение карбонатной жесткости равно сумме концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов, выраженное в мг-экв/л. Если эта величина оказывается больше значения общей жесткости, т. е. карбонат- и гидрокарбонат-ионы связаны с другими катионами, то значение карбонатной жесткости принимается равным значению общей жесткости. Некарбонатная жесткость воды определяется как разность значений общей и карбонатной жесткости.

Таблица 6.2

Классификация природных вод по величине жесткости

Жесткость, моль/ м^3	Группа воды
< 1,5	Очень мягкая
1,5–3,0	Мягкая
3,0–5,4	Средней жесткости
5,4–10,7	Жесткая
> 10,7	Очень жесткая

По величине общей жесткости природные воды принято делить на ряд групп (табл. 6.2).

Среди природных вод наиболее мягкими являются дождевые воды ($J = 0,07\text{--}0,1$ моль/м³). Жесткость подземных вод меняется в широких пределах и зависит от состава контактирующих с ними горных пород. В речных водах жесткость помимо состава контактирующих пород зависит от климатических факторов и испытывает сезонные колебания. Наименьшее значение жесткости речной воды наблюдается в период паводка.

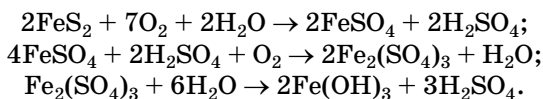
6.1.3. КИСЛОТНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД

Концентрация водородных ионов является одной из важнейших характеристик природных вод, так как ионы H^+ и играют исключительную роль в гидрохимических процессах. Природные воды в зависимости от pH принято делить на семь групп:

- сильнокислые воды ($pH < 3$);
- кислые воды ($pH 3\text{--}5$);
- слабокислые воды ($pH 5\text{--}6,5$);
- нейтральные воды ($pH 6,5\text{--}7,5$);
- слабощелочные воды ($pH 7,5\text{--}8,5$);
- щелочные воды ($pH 8,5\text{--}9,5$);
- сильнощелочные воды ($pH > 9,5$).

Уровень pH в природных водах зависит от различных факторов.

Сильнокислые воды ($pH < 3$) образуются в результате гидролиза солей тяжелых металлов. При окислении сульфидов получаются сульфаты железа, меди, свинца и других металлов, которые гидролитически расщепляются. Так, например, в случае пирита происходят следующие превращения:



Воды обогащаются сульфатами металлов и снижают pH за счет образующейся серной кислоты. В кислых водах

легко мигрирует большинство металлов, таких как алюминий, медь, цинк, свинец и т. д. Кислые и слабокислые воды (рН от 3,5 до 6,5) образуются в результате разложения органических веществ и поступления в воды угольной кислоты, фульвокислот, других органических кислот. Обогащению вод ионами водорода способствуют гумусовые кислоты, присутствующие в почвах, перегное лесной подстилки и в болотных водах. Поэтому воды лесной зоны имеют слабокислую реакцию. В таких водах легко мигрируют анионогенные элементы (Si, Ge, As, V, U, Mo, Se и т. д.). Миграция металлов в слабокислых водах более затруднена, чем в сильноокислых, и происходит в виде комплексных соединений с органическими кислотами. Ряд металлов осаждается в форме нерастворимых солей.

Для большинства природных вод рН определяется главным образом соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов.

Диссоциация угольной кислоты в воде происходит в две степени:

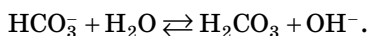


Угольная кислота является слабой кислотой:

$$K_1 = 3,7 \cdot 10^{-7}; K_2 = 5,7 \cdot 10^{-11}.$$

В природных водах ионы HCO_3^- образуются в больших количествах в результате диссоциации гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Увеличение концентрации HCO_3^- ведет к увеличению рН вследствие гидролиза:



Поэтому для поверхностных вод, в которых содержание диоксида углерода небольшое, характерна слабощелочная или нейтральная реакция (рН от 6,5 до 8,5). Повышение рН до 8,5–10,5 в большинстве случаев связано с присутствием соды (Na_2CO_3 или NaHCO_3). Наиболее высокие значения рН (до 11,5) характерны для термальных вод.

Таким образом, рН является одним из важнейших показателей, контролирующих присутствие в водном раство-

ре большинства химических элементов и определяющих форму их нахождения в растворе.

Кроме того, рН принадлежит к числу важных констант в биологических процессах.

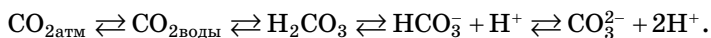
6.1.4. РАСТВОРЕННЫЕ ГАЗЫ

Во всех природных водах растворены те или иные газы. Наиболее широко распространены в поверхностных водах кислород и диоксид углерода, в подземных — сероводород и метан. Кроме того, во всех природных водах постоянно присутствует азот.

Кислород, являясь мощным окислителем, играет особую роль в формировании химического состава природных вод. Присутствие в природных водах растворенного кислорода определяет степень аэрированности воды и возможность существования в ней жизни. Концентрация его колеблется в ограниченных пределах (от 0 до 14 мг/л). Наиболее богаты кислородом поверхностные воды, в которых иногда наблюдается даже пресыщение этим газом, и концентрация его достигает 40–50 мг/л. Перенасыщенность является в основном следствием процессов фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании слоев воды.

Кислороду принадлежит роль потенциалзадающего компонента, определяющего окислительные свойства природы вод. Благодаря этому кислород играет важную санитарно-гигиеническую роль, способствуя быстрой минерализации органических остатков и окислению различных загрязнений.

Диоксид углерода в природных водах участвует в сложной системе равновесных процессов:



Изменение в одной из частей общего равновесия вызывает изменение во всей цепи. Если парциальное давление CO_2 в воде выше, чем парциальное давление CO_2 в атмосфере, то диоксид углерода выделяется в атмосферу, при обратном соотношении происходит поглощение CO_2 водой

из атмосферы. Под концентрацией H_2CO_3 подразумевается общая концентрация CO_2 , допуская, что растворенный CO_2 находится в виде H_2CO_3 .

Главным источником CO_2 в природных водах являются процессы окисления органических веществ и дыхание водных организмов. Содержание диоксида углерода в природных водах весьма разнообразно — от нескольких десятых долей миллиграмма в 1 л до 3–4 тыс. Наименьшая концентрация CO_2 наблюдается в поверхностных водах, особенно минерализованных (моря, соленые озера), наибольшая — в подземных и загрязненных сточных водах. В реках и озерах концентрация CO_2 редко превышает 20–30 мг/л.

Так же, как и кислород, растворенный диоксид углерода имеет важное значение. Для водных организмов он является источником углерода, без которого в природных водах не было бы жизни. Кроме того, диоксид углерода участвует в гидрохимических процессах, увеличивая растворяющую способность природной воды и являясь источником образования ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Метан принадлежит к газам биохимического происхождения. В чистом виде он иногда присутствует в болотах, образуясь при гниении болотной растительности. Метан и его гомологи служат поисковыми показателями на нефть. Для поверхностных вод они не характерны. В подземных водах глубоких водоносных горизонтов, особенно в районах нефтяных и газовых месторождений, содержание их может достигать десятков миллиграммов на 1 л.

Азот в растворенном состоянии присутствует во всех природных водах. Содержание его в среднем составляет 10–16 мг/л. Под действием сине-зеленых водорослей происходит фиксация атмосферного азота.

Сероводород является одним из продуктов распада белковых веществ, содержащих в своем составе серу, и поэтому его скопление часто наблюдается в придонных слоях водоемов вследствие гниения различных органических остатков. В нижних частях глубоких озер и морей, где отсутствует водообмен, часто образуется сероводородная зона.

6.1.5. БИОГЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

К биогенным веществам относятся соединения кремния, азота, фосфора и железа. Наиболее важными источниками биогенных веществ являются внутриводоемные процессы и поступление с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными водами.

Кремний является постоянным компонентом состава природных вод. Однако из-за очень низкой растворимости силикатных минералов, а также в связи с потреблением соединений кремния некоторыми группами организмов содержание кремния в поверхностных водах незначительно. Кремний присутствует в водах в истинно растворенном состоянии в виде кремниевой (H_4SiO_4) и метакремниевой (H_2SiO_3) кислот, в виде коллоидов типа $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и некоторого количества дисперсного кристаллического SiO_2 в составе кварца, силикатов и алюмосиликатов.

Высокое содержание кремнезема (120–300 мг/л) зафиксировано в водах термальных источников с недавно прекратившейся и активной вулканической деятельностью.

Повышенное содержание кремниевой кислоты (50–90 мг/л H_2SiO_3) обнаруживается и в углекислотных источниках.

Маломинерализованные воды силикатного типа характерны для тундровых зон и высокогорных районов Восточной Сибири.

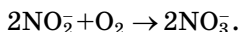
Железо — биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. Присутствует во всех природных водоемах в виде растворимых соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} . Содержание железа в речных водах колеблется от 1 до нескольких мг/л. Более высокие концентрации указывают на загрязнение водоемов железосодержащими стоками.

Железо способно накапливаться в водной флоре, например, в сине-зеленых водорослях, тростнике, хвощах, а также в бактериях. Интенсивная деятельность железобактерий приводит к тому, что железо в водоемах не рассеивается, а окисляется и концентрируется в донных отложениях. Нитратные формы железобактерий являются

обитателями поверхности вод. Железобактерии участвуют в образовании железистых отложений, формируя осадочные железные руды.

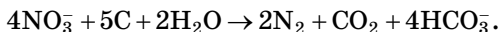
Азот и фосфор являются составной частью всех тканей живых организмов, и поэтому им принадлежит ведущая роль в развитии жизни в водоемах. В свою очередь концентрация этих биогенных элементов целиком зависит от интенсивности биохимических и биологических процессов, протекающих в водоемах.

Азот присутствует в природных водах в виде неорганических и органических соединений. К числу неорганических относятся ионы NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^- . В органических соединениях азот входит главным образом в состав аминокислот и белков тканей организмов и продуктов их распада. Последние возникают в процессе отмирания организмов и в результате разложения продуктов их жизнедеятельности. Конечным продуктом превращения сложных органических азотсодержащих веществ в неорганические является аммиак. Однако в присутствии кислорода под действием бактерий он окисляется в нитриты и нитраты (процесс нитрификации):



Обе реакции являются экзотермическими, и выделяемая при этом энергия используется бактериями для их развития.

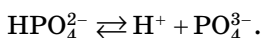
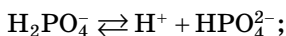
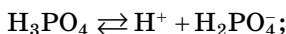
При недостатке кислорода протекает противоположный процесс — денитрификации, приводящий к уменьшению содержания связанного азота в воде:



Главным источником накопления нитратов в поверхностных водах следует считать почвенный покров. В пресных водоемах концентрированию нитратов противодействует потребление их растениями. Содержание нитратов в таких водоемах будет определяться соотношением между поступлением и потреблением и подвержено сезонным колебаниям.

В подземные водоносные горизонты нитраты проникают в результате инфильтрации поверхностных и почвенных вод. В незагрязненных подземных водах содержание ионов NO_3^- не превышает 1–5 мг/л. Однако подземные водоносные горизонты в большей степени подвержены нитратному загрязнению, так как потребитель нитратов (биота) в них практически отсутствует. Вследствие этого содержание ионов NO_3^- под влиянием загрязнений увеличивается настолько, что они становятся преобладающими в анионном составе (до 2000–3000 мг/л).

Растительный фосфор в природных водах присутствует в виде органических и неорганических соединений. Кроме того, фосфор находится в воде в виде взвесей различного происхождения. Формы неорганического фосфора в гидросфере зависят от pH:



При $\text{pH} \geq 7$ преобладает форма HPO_4^{2-} (около 90%) с примесью H_2PO_4^- (примерно 10%). В кислых водах неорганический фосфор присутствует в воде преимущественно в виде H_2PO_4^- . Основной формой фосфора для питательных веществ является HPO_4^{2-} .

Так же, как и для азота, обмен фосфора между его неорганическими формами и живыми организмами является основным фактором, определяющим его концентрацию. В процессе жизнедеятельности биоты и деструкции органического вещества большая часть фосфора, использованная растениями и животными, возвращается обратно в воду. В природных водах фосфор содержится в ничтожных количествах вследствие низкой растворимости его соединений и интенсивного поглощения их гидробионтами.

Повышенные концентрации фосфора и азота в водах указывают на их загрязнение, которое может быть вызвано поступлением промышленных и бытовых сточных вод и применением неорганических удобрений. В частности, установлено, что азотные удобрения вымываются в значительном количестве в коллекторные и грунтовые воды.

6.1.6. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Природные воды почти всегда содержат в себе то или иное количество органического вещества.

С санитарно-гигиенической точки зрения все органические вещества, присутствующие в воде, делят на две группы:

- продукты биохимического распада растительных и животных остатков и обмена веществ (автохтонные);
- продукты разложения разнообразных отходов, попадающих в воду вместе со сточными водами (аллохтонные). Эти вещества являются благоприятной средой для развития некоторых болезнетворных микроорганизмов.

Химический состав органических веществ весьма сложен и зависит от их происхождения. Органическое вещество может находиться в растворе в коллоидном и во взвешенном состоянии. Суммарное количество содержащегося в воде органического вещества определяют по разности между сухим остатком и потерей при прокаливании. Наиболее же распространенным способом является метод характеристики содержания органического вещества по количеству кислорода в миллиграммах, расходуемого на его окисление в литре воды. Это так называемая окисляемость воды. В зависимости от применяемого окислителя различают перманганатную (окислитель KMnO_4) и бихроматную (окислитель $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) окисляемости. Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость по сравнению с подземными.

Чистые горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2–3 мг О/л, реки равнинные — 5–12 мг О/л, реки с болотным питанием — десятки миллиграммов О на 1 л. Окисляемость в подземных водах — менее 1 мг О/л. Исключение составляют воды нефтяных месторождений и грунтовые воды, загрязненные сточными водами или питающиеся за счет болот (окисляемость до сотен мг О/л).

Основные источники обогащения поверхностных вод органическим веществом:

- поступление с водосборных площадей;

- образование непосредственно в водном объекте;
- поступление из подземных водоносных горизонтов;
- поступление с промышленными и бытовыми сточными водами.

Антропогенное загрязнение поверхностных вод органическим веществом наиболее характерно для густо населенных и индустриально развитых районов. Хотя таким источником может быть и сельское хозяйство — смыв органических удобрений и отходов животноводства. В самих водоемах непрерывно протекают сложнейшие процессы, приводящие к синтезу первичного органического вещества и его разложению — минерализации. Но при отсутствии вмешательства со стороны эти процессы находятся в состоянии динамического равновесия, и органические соединения присутствуют в поверхностных водах в сравнительно невысоких концентрациях.

6.1.7. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

Микроэлементами, или микрокомпонентами, в гидрохимии обычно называют элементы, среднее содержание которых в водах менее 10 мг/л. В отдельных случаях содержание микрокомпонентов в водах может быть значительно выше.

К числу микроэлементов относят: бром, йод, фтор, литий, рубидий, стронций, барий, мышьяк, молибден, медь, кобальт, никель, золото и др.

Формы нахождения микроэлементов в воде многообразны: растворы, коллоиды, взвеси. Концентрацию их выражают в мг/л или в мкг/л (1 мкг = 0,001 мг).

Бром содержится в пресных природных водах в количестве 0,001 до 0,2 мг/л, в водах минеральных источников — от 10 до 50 мг/л и в водах некоторых соляных озер — до 900 мг/л. Содержание брома в подземных водах увеличивается с ростом минерализации. Максимальное количество брома обнаружено в рассолах нефтяных месторождений.

Йод. Содержание йода в природных водах меньше, чем брома. В пресных водах его концентрация выражается

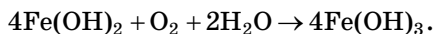
тысячными и сотыми долями миллиграммов на литр, в морской воде — 0,05 мг/л. Аналогично бром у йод в большом количестве скапливается в водах нефтяных месторождений. Одной из особенностей геохимии йода является связь его с живым веществом. Поэтому йод концентрируется в почвах, илах и тонкодисперсных породах, богатых органическим веществом. Кроме того, йод рассеян в виде следов во всех горных породах. Следовательно, и органическое вещество, и горные породы могут быть источниками поступления йода в природные воды. Дождевые осадки, захватывающие йод из атмосферы, в которую он приносится ветром со стороны моря, также являются источником йода в почвах и водах.

Фтор. Геохимия фтора изучена более полно, поскольку этот компонент оказывает большое влияние на питьевые качества воды. Содержание фтора в питьевых водах менее 0,01 мг/л или более 1,5 мг/л вызывает заболевание зубов. В водах рек, озер и артезианских скважин концентрация ионов фтора составляет от 0,04 до 0,3 мг/л. В морской воде количество фтора около 1 мг/л. В некоторых подземных водах содержание фтора достигает от 1 до 6 мг/л. В водах минеральных источников эта величина возрастает до 30 мг/л. Накопление ионов фтора в воде связано со щелочным типом вод, в которых лучше мигрирует фтор с породами с повышенным содержанием фтора, например, апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, турмалины и др.

Железо. Железо относится к числу наиболее распространенных элементов в земной коре (около 4,65% по массе). Однако вследствие низкой миграционной способности концентрация железа в природных водах, как правило, настолько незначительна, что его принято относить к числу микрокомпонентов. Однако этот металл присутствует как непреходящий компонент в количестве от микрограммов до нескольких миллиграммов в 1 л.

В водах железо присутствует в виде гидроксидов и гидроксо-ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Для подземных вод характерно двухвалентное железо, которое хорошо мигрирует в кислых водах с $\text{pH} < 4$, удовлетворительно при $4 < \text{pH} < 5,5$, слабее в нейтральных и слабощелочных водах.

В поверхностных водах при наличии кислорода гидроксид Fe^{2+} неустойчив и легко переходит в гидроксид Fe^{3+} :



Образующийся при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ очень мало растворим (при pH 4 около 0,05 мг/л, а при более высоких значениях pH растворимость на один-два порядка ниже), но может присутствовать в растворе в коллоидном состоянии.

Для Fe^{3+} свойственна коллоидная миграция в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (с органическими соединениями).

Соединения железа поступают в поверхностные воды за счет процессов химического выветривания горных пород, с подземным стоком, с производственными и сельскохозяйственными сточными водами. Реки мира ежегодно выносят в океаны и моря $9,6 \cdot 10^8$ т железа, в том числе $9,45 \cdot 10^8$ т во взвешенном состоянии.

Стронций. Этот микроэлемент относится к группе кальция (щелочноземельный металл). В пресных водах концентрация стронция обычно намного ниже 1 мг/л. Однако встречаются районы с повышенной концентрацией этого иона в воде (до 4,5 мг/л).

Будучи близок к кальцию по химическим свойствам, стронций резко отличается от него по своему биологическому воздействию на организм. С избыточным содержанием этого элемента в почвах, водах и продуктах питания связана так называемая урвовская болезнь (по названию реки Уров, где она впервые была обнаружена). Это заболевание суставов, которое поражает людей и животных.

Источниками стронция в природных водах являются горные породы, наибольшие количества его содержат гипсоносные отложения.

Никель. Этот элемент в микроскопических дозах почти всегда присутствует в природных водах. В речных водах никеля в среднем содержится 3 мкг/л. В подземных водах, омывающих никельсодержащие горные породы, концентрация никеля иногда возрастает до 20 мг/л.

Одним из наиболее серьезных источников загрязнения никелем являются сточные воды цехов никелирования,

никелевых обогащительных фабрик. Огромные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемых топлив. В результате этого в атмосферу ежегодно переходит до 70 тыс. т никеля, который потом загрязняет почвы и природные воды. Наиболее распространены в природных водах соединения Ni^{2+} . Соединения Ni^{3+} образуются обычно в щелочной среде.

Никель принадлежит к числу канцерогенных элементов. Он может вызывать респираторные заболевания. Подавляющая часть соединений никеля переносится речными водами во взвешенном состоянии. Благодаря адсорбционным процессам никель способен накапливаться в донных отложениях водоемов.

Кобальт. В природных водах кобальт обнаруживается реже, чем никель, что можно объяснить меньшей его миграционной способностью и низким содержанием кобальта в горных породах. Содержание кобальта в речных водах колеблется в пределах 0,04–8,0 мкг/л.

Соединения кобальта попадают в природные воды в результате процессов выщелачивания медно-колчедановых руд, экзогенных минералов и пород, из почв при разложении организмов и растений и т. д. В последние годы в условиях интенсивного применения этого металла в промышленности и сельском хозяйстве особенно опасными источниками их поступления становятся сточные воды.

Кобальт относится к числу биологически активных элементов и всегда содержится в организме животных и растений. Таежно-лесная нечерноземная зона характеризуется недостаточным содержанием кобальта в почвах и воде. Входя в состав витамина B_{12} , кобальт активно влияет на поступление азотистых веществ, увеличение содержания хлорофилла и аскорбиновой кислоты, активизирует биосинтез и повышает содержание белкового азота в растениях. Вместе с тем повышенные концентрации соединений кобальта являются токсичными.

Медь. Количество меди в водах лимитируется значением рН. Медь становится неустойчивой и выпадает из раствора уже при рН 5,3. Поэтому в водах нейтрального характера (рН около 7) содержание меди невелико (1–100

мкг/л). В кислых рудничных водах количество меди может составлять и сотни миллиграммов на литр. Основными источниками поступления соединений меди в природные воды следует считать горные породы, сточные воды промышленных предприятий, шахтные воды и сельскохозяйственные стоки. Характерной особенностью поведения меди в природных водах является ярко выраженная ее способность сорбироваться высокодисперсными частицами почв и пород.

Свинец. В природных водах наиболее распространены соединения свинца в степени окисления +2 (Pb^{2+}). Концентрация растворенного свинца в природных водах, в которых имеется достаточное количество растворенного CO_2 и pH около 8,0, обычно невелика и не превышает 10 мкг/л. Это объясняется способностью Pb^{2+} образовывать труднорастворимые соединения с главными анионами природных вод (сульфаты, карбонаты, сульфиды, гидроксиды). Однако даже незначительное снижение pH среды увеличивает растворимость соединений свинца, при pH 6,5 последняя составляет около 100 мкг/л Pb^{2+} , и, как следствие, повышается содержание свинца в воде и увеличивается его миграционная способность.

Свинец является одним из сильных токсикантов для живых организмов. Соединения Pb^{2+} нарушают обмен веществ и являются ингибиторами ферментов. Длительное потребление вод даже с низким содержанием свинца вызывает острые и хронические заболевания.

Источниками поступления свинца в поверхностные воды могут быть свинецсодержащие минералы (PbS — галенит, PbSO_4 — англезит, PbCO_3 — церуссит и др.), сточные воды промышленных предприятий, применение тетраэтилсвинца в моторном топливе, а также сжигание углей.

Марганец. Основные состояния марганца в природных водах — Mn^{2+} (в растворе) и Mn^{4+} (во взвешенном состоянии). Его содержание колеблется от единиц до сотен микрограммов в 1 л. Марганец принадлежит к числу важных питательных элементов для растений и животных.

В. И. Вернадский указывал на то, что марганец является сильнодействующим экологическим фактором, обус-

ловливающим распределение растительных видов по земной поверхности.

Марганец принимает участие в процессах фотосинтеза, в реакциях фотолиза воды и выделения кислорода.

Установлено, что существует четкая корреляция между цветностью воды и содержанием в ней марганца.

Цинк. Почти все соединения цинка, кроме ZnF_2 , относительно хорошо растворимы в воде. Вследствие этого в отличие от меди и свинца цинк широко распространен в водах. Миграционная способность его выше, чем у меди и свинца. В речных водах его концентрация может достигать десятков микрограммов в 1 л, в водах озер и водохранилищ эта величина несколько ниже. Максимальное содержание цинка отмечается в слабокислых водах (при pH от 5,5 до 6,5). В области щелочных растворов содержание этого элемента резко понижается вследствие образования нерастворимого гидроксида цинка.

Цинк — необходимый элемент для растений, животных и человека. В организме цинк уменьшает токсичность кадмия и меди. При недостатке цинка в растительных организмах нарушается обмен углеводов и белков, уменьшается содержание хлорофилла. Основные источники поступления цинка в поверхностные воды — это процессы разрушения и растворения горных пород и результат хозяйственной деятельности человека.

6.2.

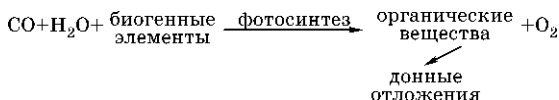
АНТРОПОГЕННОЕ ЭВТРОФИРОВАНИЕ ВОДОЕМОВ

Эвтрофирование представляет собой естественный процесс эволюции водоема. С момента «рождения» водоем в естественных условиях в своем развитии изменяется от ультраолиготрофного до олиготрофного, затем становится мезотрофным и в конце концов превращается в эвтрофный и гиперэвтрофный — происходит «старение» и «гибель» водоема с образованием болота.

Срок «жизни» водоемов в естественных условиях — 10–100 тыс. лет. В течение этого времени в водоеме постоянно протекает цепь взаимосвязанных химических и био-

химических реакций, которые находятся в состоянии динамического равновесия.

В верхних, более прогретых слоях воды реализуются сложные процессы фотосинтеза, в результате которых образуются органические соединения и кислород. Помимо углерода и воды для фотосинтеза необходимы азот, фосфор и ряд микроэлементов. Синтезированное при фотосинтезе органическое вещество в незначительном количестве обеспечивает жизнедеятельность биоты водоема, а в основной своей массе проникает в глубинные, более охлажденные слои воды и под действием растворенного кислорода разлагается, освобождая биогенные элементы в виде неорганических соединений. Таким образом, имеет место замкнутый цикл превращений:



В отсутствие вмешательства извне скорость этих процессов зависит главным образом от температуры (сезонный фактор) и интенсивности солнечного излучения (погодный фактор).

Изменение скорости любой стадии влечет за собой соответствующие изменения во всем цикле превращений, и водоем функционирует длительный промежуток времени. Накопление донных отложений, если оно и имеет место, происходит крайне медленно.

Олиготрофный водоем — водоем, в котором поступление питательных веществ незначительно, поэтому продуктивность фотосинтеза мала, и вода содержит кислород на всех глубинах.

Под действием неконтролируемого притока биогенов и органического вещества, вызванного деятельностью человека (промышленные, хозяйственно-бытовые и сельскохозяйственные стоки) на смену динамическому равновесию приходит такое состояние водной экосистемы, когда происходит увеличение биопродуктивности водоема и, соответственно, биомассы водных организмов в обход процесса фотосинтеза. То есть рост биопродуктивности не сопровож-

дается соответствующим увеличением объема выделяющегося кислорода. В результате начинается интенсивное образование донных отложений, и минерализация их происходит в анаэробных условиях — при недостатке кислорода. В глубинных слоях накапливается сероводород. Это приводит к гибели всего живого и дополнительному накоплению донных отложений, которые в свою очередь являются вторичными источниками загрязнения водоема биогенами. Происходит автоускоренное эвтрофирование водоема.

В условиях антропогенного эвтрофирования деградация экосистемы водоема имеет прогрессирующий характер, происходит всего за несколько десятков лет.

Внешними признаками усиленного эвтрофирования являются вспышки цветения водорослей и дефицит растворенного кислорода. Явление цветения внутренних водоемов и прибрежных морских зон, вызываемое различными видами водорослей, занимает важное место среди экологических проблем века. Особенно большую опасность представляет цветение воды, вызываемое сине-зелеными и другими токсичными видами водорослей.

Скорость любой химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, температуры и интенсивности перемешивания.

В соответствии с общими закономерностями факторами антропогенного эвтрофирования водоемов наряду с загрязнением водной среды биогенными и органическими веществами являются:

- сокращение водообмена и нарушение гидрологического режима;
- строительство плотин;
- образование застойных зон;
- тепловое загрязнение воды (т. е. нарушение естественного температурного режима).

В процессе эвтрофирования водоема в застойной зоне ухудшается санитарно-эпидемическая ситуация: размножаются паразитирующие виды организмов, патогенная микрофлора, вирусы, наблюдаются вспышки заболеваний гидробионтов, водоплавающих птиц животных и населе-

ния через воду, передаются возбудители многих инфекционных заболеваний.

Цветение сине-зеленых водорослей, инициируемое эвтрофированием водоемов, может вызывать появление токсичных форм водорослей и, как следствие, загрязнение воды альготоксинами — сложными органическими соединениями, опасными для здоровья человека.

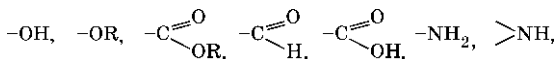
6.3. ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМАХ

Ионы переходных металлов в зависимости от условий могут находиться в природных водах в различных степенях окисления и входить в состав разнообразных неорганических, металлоорганических соединений. Эти соединения могут быть истинно растворимыми, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей.

Одной из основных характеристик природной воды, связанной с формами существования металлов, является ее комплексообразующая способность, которая зависит как от природы и концентрации присутствующих в ней лигандов, так и от pH водной среды. Основные неорганические лиганды природных вод — это HCO_3^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , NH_4^+ , $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HS^- .

Кроме того, в воде присутствуют органические лиганды, такие как этилендиамин, пиридин, аминокислоты, серосодержащие соединения, карбоновые кислоты.

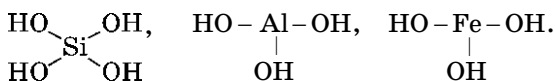
Основными природными лигандами являются фульво- и гуминовые кислоты (ФК и ГК). Вследствие наличия в молекулах этих кислот разнообразных кислород- и азотсодержащих функциональных групп:



они образуют прочные комплексы с ионами переходных металлов.

Наряду с гомогенными комплексообразователями в природных водах присутствуют различные лигандные

группы, находящиеся на поверхности твердых частиц, и биоты (поверхностные лиганды). Минеральные частицы содержат гидроксильные лигандные группы:



На поверхности нерастворимого гумуса, детрита, клеток микроорганизмов присутствуют различные функциональные лигандные группы, подобные перечисленным выше для ФК и ГК.

Переход металлов в водной среде в металлокомплексную форму имеет три следствия.

1. Может происходить изменение концентрации иона металла в растворе. При образовании растворимых комплексных соединений концентрация возрастает в результате перехода металла в раствор из донных отложений. К примеру, установлено, что комплексообразование марганца с растворенным органическим веществом препятствует гидролизу и осаждению его соединений из природных вод. В то же время при образовании комплексов с поверхностными лигандами непрерывно оседающие частицы детрита и других седиментарных частиц способствуют переходу ионов металлов в донные отложения и снижению их концентрации в водной фазе.

2. Мембранная проницаемость комплексных ионов может существенно отличаться от проницаемости гидратированных ионов. В частности, установлено, что комплексные соединения свинца с серо-, фосфор-, кислород- и азотсодержащими лигандами активно аккумулируются в тканях живых организмов водных экосистем.

3. Токсичность металлов в результате комплексообразования может сильно изменяться.

6.4. ВНУТРИВОДОЕМНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Важным параметром природной воды является ее окислительно-восстановительный (редокс-) потенциал. Положительное значение редокс-потенциала свидетельствует

о наличии окислительной среды, отрицательное — о наличии восстановительной среды.

Поверхностные воды, как правило, содержат растворенный кислород и характеризуются окислительным характером. Однако установлено, что наряду с кислородом неизменным компонентом таких вод является пероксид водорода H_2O_2 .

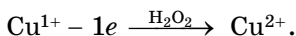
Существует несколько источников поступления пероксида водорода в природные воды:

- с атмосферными осадками (содержание H_2O_2 в дожде — 10^{-4} М, в снеге — 10^{-5} М);
- фотохимическое синтезирование непосредственно в воде;
- при наличии в воде микроводорослей имеет место биохимический синтез пероксида водорода с участием УФ-излучения.

Суммарное содержание пероксида водорода в природных водах зависит от сезона (температура), погодных факторов (интенсивность солнечного излучения) и широты местности.

Содержание пероксида водорода в водной среде изменяется в течение суток, что свидетельствует о протекании наряду с образованием также и процессов разложения H_2O_2 .

Одним из важных направлений разложения H_2O_2 является взаимодействие его с ионами Cu^{1+} , которые окисляются при этом до Cu^{2+} :



В глубинных слоях, где концентрация H_2O_2 ниже, идет накопление веществ-восстановителей. К таким соединениям относятся все органические тиолы RSH , под действием которых Cu^{2+} восстанавливается до Cu^{1+} .

Снижение концентрации пероксида водорода и замена окислительного редокс-потенциала на восстановительный приводит к возникновению фактора токсичности природных вод, активному развитию сине-зеленых водорослей и гибели рыбной молодежи.

В отсутствие в водной среде H_2O_2 как окислителя снижается способность водоема к самоочищению, происхо-

дит накопление токсичных веществ и создаются благоприятные условия для возникновения и размножения патогенной микрофлоры.

Изменению характера среды в водоеме от окислительного к восстановительному способствует поступление сточных вод с различными органическими и неорганическими соединениями-восстановителями: спиртами, фенолами, тиолами, альдегидами, аминами, ионами NO_2^- , HS^- , S^{2-} , NH_4^+ и т. д.

6.5. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

По характеру своего воздействия факторы, определяющие формирование химического состава природных вод, делят на следующие группы:

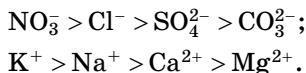
- физико-географические (рельеф, климат, выветривание, почвенный покров);
- геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия);
- физико-химические (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, смешение вод и катионный обмен);
- биологические (деятельность растений и живых организмов);
- антропогенные (все факторы, связанные с деятельностью человека).

Характер формирования природных вод зависит от сочетания и последовательности проявления указанных факторов. Их роль для поверхностных и подземных вод неодинакова.

6.5.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Обогащение природной воды тем или иным элементом определяется не только его общим содержанием в породах и почвах, но и миграционной способностью, т. е. способностью к перемещению, зависящей от физико-химических констант данного иона и условий среды.

Подвижность гидратированных ионов тем больше, чем меньше ионные радиусы и валентность. По значению этих параметров миграционная способность основных ионов может быть представлена в виде следующей последовательности:



Однако в зависимости от характера среды подвижность ионов резко меняется. Так, нитраты вследствие усвоения их растениями и процессов денитрификации в реальных условиях имеют низкую миграционную способность. Только в специфических условиях они способны накапливаться в грунтовых водах. Подвижность калия значительно ниже, чем у кальция и магния, вследствие поглощения его растениями и животными.

Миграционная способность элементов в значительной степени зависит от pH выпадения гидроксидов. Многие химические элементы подвижны в широком диапазоне pH и могут интенсивно мигрировать как в кислой, так и в щелочной среде (Na^+ , K^+ , Li^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- и др.).

Значение pH осаждения гидроксидов для одного и того же элемента зависит от его концентрации в растворе, и в разбавленных растворах осаждение начинается при более высоких pH. Например, при содержании цинка 10 мкг/л pH выпадения его гидроксида равняется 9,5, а pH выпадения меди при содержании 1 мкг/л равно 8. В свою очередь pH природных вод зависит от способности растворенных анионов и катионов к гидролизу.

Гидролиз анионов (HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , H_2BO_3^- , H_3SiO_4^-) приводит к связыванию ионов водорода и освобождению ионов OH^- , т. е. к повышению pH воды. Гидролиз катионов (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} и т. д.), напротив, сопровождается увеличением кислотности воды, т. е. уменьшением величины pH. Скорость гидролиза возрастает с ростом температуры природных вод.

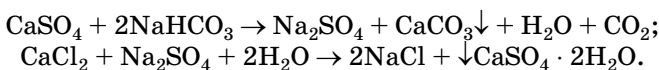
Существенное влияние на миграционную способность элементов оказывают окислительно-восстановительные процессы. В природных водах окислителями, наряду с рас-

смотренными выше растворенным кислородом и пероксидом водорода, могут быть Fe^{3+} , Mn^{4+} , S^{6+} , Cu^{2+} , N^{5+} и др. Основными восстановителями являются Cu^{1+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S , NH_3 , NH_4^+ . В частности, низкая величина окислительного потенциала природных вод в северных болотах и некоторых подземных водах определяет возможность миграции в них железа в форме Fe^{2+} . И, наоборот, в богатых кислородом почвенных и грунтовых водах степей и пустынь (окислительно-восстановительный потенциал $E_h > +200$ мВ) железо находится только в форме Fe^{3+} , образуя труднорастворимые минералы.

Одним из наиболее быстро протекающих процессов, при котором могут одновременно захватываться большие объемы взаимодействующих вод, являются процессы смешения вод.

Характер взаимодействия определяется минерализацией и химическим составом смешивающихся вод.

При смешении вод, содержащих несовместимые соли-антагонисты, например, NaHCO_3 и CaSO_4 , Na_2SO_4 и CaCl_2 , происходит интенсивное выпадение осадка в результате реакций:



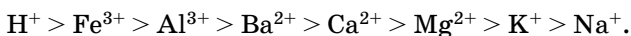
При этом формируется новая вода, непохожая на исходные воды.

Явление смешивания вод имеет место в реках и озерах под влиянием их притоков, обладающих различным химическим составом. Особенно сильно отражается на составе поверхностных водоемов примешивание подземных вод. Поэтому состав воды водоема не является постоянным на всем протяжении, а может изменяться во времени и пространстве. Существенное влияние на состав поверхностных вод оказывает смешение с промышленными и сельскохозяйственными стоками.

В глинах и глинистых породах на химическом составе воды заметно сказывается явление катионного обмена, т. е. обмена катионами между породой и контактирующим с ним водным раствором. Интенсивность катионного об-

мена зависит от многих факторов, главными из которых являются степень дисперсности породы, природа обменивающихся катионов, pH среды, концентрация электролитов в растворе. Изучение обменных реакций показало, что поглощение катионов при прочих равных условиях зависит от их валентности: чем выше валентность, тем сильнее они поглощаются и удерживаются породой. Для катионов одинаковой валентности поглощение растёт с ростом относительной атомной массы.

По энергии обмена катионы располагаются в следующий ряд:



Из приведенной последовательности следует, что если кальциевая вода циркулирует среди пород, в поглощенном комплексе которых присутствует натрий, то кальций, обладающий большей энергией обмена, будет энергично вытеснять натрий из породы, становясь на его место. В результате вода из кальциевой метаморфизуется в натриевую.

Особую роль в реакциях катионного обмена играет ион водорода. Чем больше водородных ионов присутствует в воде, тем сильнее они препятствуют вхождению других катионов в коллоидный комплекс. Обменная способность почвы повышается при увеличении pH раствора, с которым почва находится в равновесии.

В природных водах совершается главным образом катионный, а не анионный обмен. Объясняется это тем, что коллоидный состав пород и почв образуется преимущественно из SiO_2 , Al_2O_3 и других отрицательно заряженных мицелл, поэтому они поглощают положительно заряженные ионы.

6.5.2. РОЛЬ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ФОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ

В формировании химического состава водной среды важную роль играют оседающие взвешенные частицы и донные отложения. В донных отложениях создается своя среда, свойства которой зависят от расстояния до грани-

цы раздела вода — донные отложения. В зависимости от мощности донных отложений в них могут формироваться как аэробные, так и анаэробные слои. Значение донных отложений для водных экосистем многофакторно.

Аккумулируя тяжелые металлы, некоторые минеральные и органические вещества, донные отложения способствуют самоочищению водной среды. Эта функция донных отложений зависит от гидрохимического режима на границе раздела фаз, от степени загрязнения, дисперсности взвешенных частиц и донных отложений, содержания оксидов железа (III) и марганца (IV) и от микробиальной составляющей.

Вместе с тем донные отложения могут при определенных условиях превращаться в источник вторичного загрязнения водоемов.

Кроме того, в донных отложениях могут осуществляться процессы химической и ферментативной трансформации загрязняющих веществ.

Донные отложения служат для водной среды в основном источником биогенных элементов, ионов Mn^{2+} и частично ионов Fe^{3+} .

Процессы трансформации биогенных и загрязняющих веществ, а также обмен с водной средой совершаются в так называемом активном слое ила, толщина которого изменяется в зависимости от свойств донных отложений от 5 до 20 см.

Высокая растворимость минеральных форм азота определяет их высокую подвижность в системе «вода — донные отложения». По отношению к фосфатам донные отложения имеют высокую аккумулятирующую способность в аэробных условиях, которая значительно снижается в анаэробных условиях.

С ростом трофности водоема потоки вещества в системе «вода — донные отложения» возрастают: чем больше первичная продукция органического вещества, тем больше его оседает, минерализуется и возвращается в воду.

Согласно проведенным расчетам, от 25 до 50% N и от 10 до 50% P из поступающих на дно при седиментации биогенов возвращаются в воду.

Время оборота N и P в системе «вода — донные отложения» может быть найдено по формуле

$$t = h \cdot c / L,$$

где h — средняя глубина водоема, м; c — средняя концентрация N (P) в воде, кг/м³; L — поток N (P) со дна в воду (кг/м²·год).

Расчеты показывают, что для азота $t = 2-4$ года, для фосфора от года до нескольких десятков лет в зависимости от трофности водоема. Чем более высокотрофен водоем, тем меньше время оборота P. Для соединений азота наблюдается обратная корреляция: интенсивность обмена N в системе «вода — донные отложения» уменьшается с ростом продуктивности водоема.

Важной характеристикой для оценки состояния водоема является окислительно-восстановительный (редокс-) потенциал донных отложений. Так, при установлении восстановительных условий в поверхностном слое ила наблюдается резкое (кратковременное) увеличение потока фосфора из донных отложений в толщину воды.

В зависимости от величины и знака редокс-потенциала (+ для окислительной среды и – для восстановительной) в донных отложениях происходит окисление или восстановление загрязняющих органических и неорганических веществ.

Важную роль во внутриводоемном круговороте окислительно-восстановительных эквивалентов играют ионы марганца. Оксиды марганца (III, IV) не растворимы в воде и находятся в ней в виде легко коагулирующих коллоидов. Поступая в донные отложения с оседающими частицами, в анаэробных условиях оксид марганца восстанавливается до Mn^{2+} , который в донных отложениях не удерживается и поступает в толщину воды, где вновь окисляется (рис. 6.4). Оседая, оксиды марганца весьма эффективно захватывают другие металлы (Cu^{2+} , Zn^{2+} и др.).

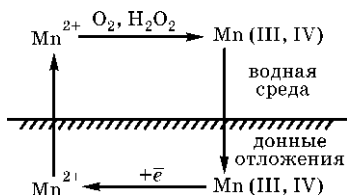


Рис. 6.4
Круговорот марганца в природной водной среде

Аналогичный круговорот, но менее эффективно, совершают ионы железа.

Установлено, что в окислении Mn^{2+} наряду с O_2 и H_2O_2 большую роль играют бактерии.

В результате радиационного загрязнения водоемов в них инициируется массовое развитие цепных свободно-радикальных процессов, что приводит к возникновению сверхокислительного состояния водной среды и донных отложений и является губительным для жизнедеятельности ряда рыб и других водных живых организмов.



ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Под самоочищением водной среды понимают совокупность физико-химических, биологических и химических внутриводоемных процессов, направленных на снижение содержания загрязняющих веществ (ЗВ) в воде до уровня, не представляющего угрозы для функционирования экосистемы.

7.1. ВИДЫ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Загрязняющие вещества условно можно разделить на три группы.

1. Так называемые консервативные вещества — неразлагающиеся или разлагающиеся в природной среде очень медленно. Это ионы металлов, минеральные соли, хлорорганические пестициды, нефтяные углеводороды. К этой группе ЗВ можно отнести и радионуклиды. Снижение концентрации консервативных веществ в водной среде происходит лишь за счет разбавления, физических процессов массопереноса, физико-химических процессов комплексобразования, сорбции и бионакопления. Самоочищение имеет кажущийся характер, поскольку происходит лишь перераспределение и рассеяние ЗВ в окружающей среде, загрязнение им сопредельных объектов.

2. Биогенные вещества, участвующие в биологическом круговороте, минеральные формы азота и фосфора, легкоусвояемые органические соединения. В этом случае самоочищение водной среды происходит преимущественно за счет биохимических процессов.

3. Водорастворимые вещества, не вовлекаемые в биологический круговорот, промышленного и сельскохозяйственного происхождения. Самоочищение водной среды от этих веществ осуществляется в основном за счет их химической и микробиологической трансформации.

Наиболее значимыми для самоочищения водной среды являются: физические процессы массопереноса — разбавление (перемешивание), вынос ЗВ с течением в соседние водоемы; испарение, сорбция взвешенными частицами и донными отложениями, бионакопление, микробиологическая трансформация, химическая трансформация — гидролиз, фотолит, окисление.

7.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ

Испарение и растворение газов на поверхности раздела «воздух — вода» имеют важное значение для массопереноса веществ с высокой летучестью. Скорость процесса зависит от значения константы Генри (от отношения давления насыщенных паров к растворимости в воде) и от скорости молекулярной диффузии вблизи поверхности раздела фаз. На интенсивность процесса испарения влияет скорость воздуха над поверхностью воды, которую принимают равной 3,5% от скорости ветра над водой. Кроме того, заметное влияние оказывает испарение воды. Это связано с тем, что в силу высокой концентрации вода переходит через границу раздела «воздух — вода» со скоростью, в несколько тысяч раз превышающей скорость испарения любого другого компонента.

Для приближенной оценки скорости испарения веществ на границе раздела «вода — воздух» может быть использовано уравнение, по которому рассчитывают время, необходимое для уменьшения концентрации растворенного вещества вдвое за счет испарения:

$$t_{1/2} = 0,69d / (\beta \cdot H \cdot f),$$

где d — глубина слоя воды, из которого происходит испарение; $H = 16,04P_p \cdot M / (T \cdot S_p)$ — константа Генри; P_p —

давление паров растворенного вещества; M — молекулярная масса растворенного вещества; T — температура, К; S_p — растворимость вещества в воде, мг/л; $f = [M/2\pi RT]^{1/2}$; $\beta = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ — множитель, учитывающий испарение вещества в воздух (а не в вакуум).

Чем выше давление паров вещества, тем быстрее при прочих равных условиях оно испаряется. Напротив, вещества с низким давлением паров и высокой растворимостью в воде меньше подвержены процессам испарения. Наиболее быстро испаряются низкомолекулярные углеводороды различных классов.

Сорбционные процессы занимают важное место в перераспределении в водных объектах нейтральных, как правило, гидрофобных веществ. Равновесие сорбционного процесса можно записать в виде

$$P_w \rightleftharpoons P_s,$$

где P_w — растворенное вещество P в водной фазе; P_s — вещество P в сорбционном состоянии.

Сорбция гидрофобных ЗВ в природных сорбентах тем эффективнее, чем выше содержание в них органического вещества. Другими значимыми факторами являются концентрация суспендированного в воде сорбента $[C]$ и коэффициент распределения растворенного вещества K_p в системе «сорбент — вода». При этом доля сорбированного вещества в водной среде F описывается уравнением

$$F = \frac{K_p [C]}{1 + K_p [C]}.$$

Изучение распределения хлорорганического инсектицида дильдрина в водохранилище показало, что до 60% дильдрина, оказавшегося в толще воды, накапливается в рыбах и 12% сорбируется твердыми взвешенными частицами. Часть дильдрина, поступившего в водохранилище, осела на дно и накопилась в донных отложениях. Концентрация вещества в рыбах и донных отложениях находилась в равновесии со средней концентрацией растворенного дильдрина, причем количество дильдрина в рыбах было прямо пропорционально содержанию в них жира и его концентрации в воде, независимо от характера пита-

ния, вида, массы, размера рыб и других условий. По-видимому, такое равновесное распределение — общее правило концентрирования гидрофобных соединений в неполярных фракциях взвешенных частиц и гидробионтов.

Закономерности сорбционного процесса могут изменяться, если сорбируемое вещество претерпевает химические превращения. В этом случае скорость процессов сорбции — десорбции может лимитироваться скоростью химической трансформации ЗВ.

Анализ кинетики процесса сорбции показал наличие двух стадий. На первой стадии сорбция вещества протекает быстро и обратимо. Это поверхностная сорбция. Дальнейшее проникновение вещества вглубь твердого сорбента — процесс медленный и может протекать в течение нескольких суток. Доля поверхностно-сорбированного вещества обычно составляет 0,36–0,6% от общего количества.

Такие вещества, как хлорорганические пестициды, полихлорбифенилы (ПХБ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и другие нелетучие неполярные органические соединения, которые малорастворимы в воде и имеют большие значения коэффициента распределения в системе «органический сорбент — вода», удаляются из воды главным образом путем сорбции. Для них сорбция является наиболее эффективным процессом самоочищения водной среды.

7.3.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ САМООЧИЩЕНИЕ

Микробиологическая трансформация ЗВ считается одним из основных каналов самоочищения природной водной среды. Микробиологические биохимические процессы включают реакции нескольких типов с участием окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов. Оптимальная температура для протекания процессов биodeградации ЗВ составляет 25–30°C. Скорость микробиологической трансформации веществ зависит от их структуры, химических свойств и от метаболической способности микробного сообщества и его видового состава.

В естественных условиях средних широт в результате микробиологических процессов наиболее быстро распадаются *n*-алканы (60–90% за три недели). Разветвленные алканы и циклоалканы распадаются медленнее. Очень медленно разрушаются полициклические ароматические углеводороды. Фенолы и крезолы разлагаются микроорганизмами весьма эффективно.

На процессы биодegradации ЗВ оказывают влияние также освещение, содержание в воде кислорода, питательных веществ, кофакторов. Поэтому, даже если микроорганизмы обладают необходимым для разрушения ЗВ набором ферментов, они могут не проявлять активности из-за отсутствия дополнительных субстратов или кофакторов.

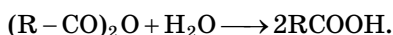
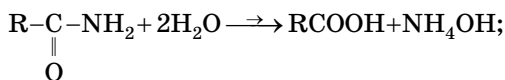
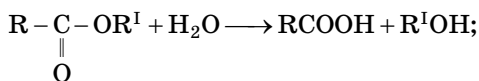
Фактически, несмотря на высокие потенциальные возможности бактерий в отношении трансформации ЗВ, в природных условиях они не всегда могут быть реализованы. Так, внесение активных микроорганизмов в водоем зачастую не оказывает влияния на скорость трансформации ЗВ в природных условиях.

Еще одной особенностью микробиологического превращения ЗВ ксенобиотиков (от *греч.* ξενος — чужой, βιος — жизнь) является возможность образования продуктов трансформации, которые оказываются более токсичными, канцерогенными и мутагенными соединениями, чем исходные вещества. То есть может иметь место дополнительная токсификация водоемов. Это явление имеет место при трансформации некоторых ароматических аминов, нитро- и азосоединений, ненасыщенных соединений и др.

7.4. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ

7.4.1. ГИДРОЛИЗ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Реакция гидролиза вносит существенный вклад в трансформацию ЗВ, склонных к кислотно-основным превращениям. Это, в первую очередь, производные органических и неорганических кислот — сложные эфиры, ангидриды, амиды. Они гидролизуются с образованием соответствующих кислот:



Относительно легко гидролизуются фосфорорганические соединения, обладающие высокой инсектицидной активностью. Тиофосфаты более устойчивы к гидролизу, чем фосфаты. Скорость гидролиза органических галогенпроизводных зависит от природы галогена и строения углеводородного радикала, с которым он связан.

Реакции гидролиза могут осуществляться как некаталитически, так и с участием в качестве катализаторов кислот и оснований, растворенных в природных водах.

Имеющиеся данные показывают, что константа скорости гидролиза вещества в сорбированном состоянии мало отличается от константы скорости аналогичных процессов в гомогенной среде (менее чем в 3 раза).

7.4.2. ФОТОЛИЗ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Фотолитические превращения ЗВ осуществляются в природной водной среде под действием УФ-составляющей солнечного излучения. Поверхность Земли достигает свет с длиной волны > 300 нм, причем интенсивность УФ-излучения претерпевает значительные изменения под влиянием как природных, так и антропогенных факторов. Несмотря на то что доля УФ-составляющей в общем потоке энергии солнечного излучения невелика, в химических превращениях большинства ЗВ участвует свет с длиной волны ≤ 350 нм. Область спектра, в которой свет фотохимически активен, называют спектром действия. Для большинства ЗВ максимум спектра действия находится в диапазоне длин волн 310–330 нм.

Фотохимические превращения ЗВ в природных водах могут осуществляться в результате прямого и сенсibili-

зированного фотоллиза. Реакции прямого фотоллиза происходят, если химические превращения претерпевает вещество, поглощающее свет. При сенсibilизированном фотоллизе свет поглощается светочувствительным веществом (сенсibilизатором), которое передает затем энергию солнечного излучения веществу, подвергающемуся превращению. В природных водах сенсibilизаторами служат растворенные в воде фульвокислоты и гумусовые вещества.

Фотохимическая трансформация ЗВ тесно связана с радикальными процессами окисления. Особенность фотохимических превращений в природных водах заключается во влиянии на скорость их протекания погодных факторов, суточных и сезонных изменений солнечной радиации, широты местности и поглощения фотохимически активного солнечного излучения в толще воды.

Суточные, сезонные и широтные изменения солнечной активности указываются в соответствующих справочниках. Как правило, интенсивность УФ-составляющей солнечной радиации примерно постоянна с 10 до 14 ч.

Погодный фактор оказывает сильное влияние: при низкой облачности в дождливую погоду интенсивность УФ-излучения, достигающего земной поверхности, уменьшается в несколько раз.

Учет поглощения активного излучения в толще воды производят на основе экспериментальных данных, которые получают, исследуя соответствующие модельные системы. Как правило, толщина слоя воды, в котором осуществяются фотохимические превращения, не превышает нескольких метров. Поэтому фотохимические превращения наиболее существенны для трансформации ЗВ в неглубоких водоемах, реках и прудах, а также в прибрежных водах морей, озер и водохранилищ.

7.4.3.

ОКИСЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ


Процессы окисления ЗВ в природных водах могут быть двух типов:

- в качестве окислителя участвуют ионы металлов в окисленной форме;

- в окислении ЗВ участвуют свободные радикалы и другие реакционноспособные частицы.

Оказалось, что среди ионов переходных металлов каталитические свойства в природных водах наиболее ярко проявляют ионы и комплексы меди, а также микроколлоидные частицы гидроксида железа. Эффективность процессов окислительной трансформации ЗВ в природных водах, следовательно, зависит от наличия ионов металлов переменной валентности, редокс-потенциала водоема и интенсивности протекания в нем всех процессов, ведущих к образованию свободных радикалов. Из неорганических ЗВ легче всего окисляются ионы NO_2^- , SH^- , S^{2-} , SO_3^{2-} . Среди органических ЗВ наиболее подвержены окислительным превращениям альдегиды, фенолы, амины, простые эфиры, тиолы, азосоединения, непредельные углеводороды и различные полифункциональные производные, содержащие хотя бы одну из перечисленных функциональных групп. Причем промежуточные продукты окисления могут быть более реакционноспособны и токсичны, чем исходные ЗВ.

Таким образом, самоочищение природной водной среды может быть охарактеризовано совокупностью функциональных зависимостей между параметрами среды и внешними факторами с одной стороны и физико-химическими свойствами ЗВ — с другой. Зная свойства ЗВ, можно прогнозировать наиболее вероятные пути их трансформации в окружающей среде, а зная параметры водной среды — оценивать допустимую нагрузку по тому или иному загрязняющему веществу. Очевидно, не все каналы трансформации одинаково значимы для разных ЗВ, относительный вклад каждого из них зависит от природы ЗВ.



ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

Почва — связующее звено между атмосферой, гидросферой, литосферой и живыми организмами, играет важную роль в процессах обмена веществами и энергией между компонентами биосферы. «Дыхание» почвы существенно изменяет состав приземного слоя атмосферы. Почвенная влага, формируясь из атмосферных осадков, в дальнейшем определяет химический состав грунтовых, речных, озерных и в значительной мере морских вод.

8.1. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОЧВ

Почва представляет собой многофазную полидисперсную систему. Она состоит из твердых частиц (твердая фаза почвы), воды (почвенный раствор) и почвенного воздуха. На долю твердой фазы приходится 40–65% объема почвенной массы. Объем почвенного раствора может изменяться в широком диапазоне. До 35% объема почвы обычно занимает почвенный воздух.

Для типичных почв характерно следующее соотношение объемов твердой, жидкой и газообразной фаз:

$$T:Ж:Г = 2:1:1.$$

Почвенный раствор — это жидкая фаза почвы, существующая в природных условиях. Состав почвенных растворов меняется в очень широких пределах. В незасоленных почвах концентрация почвенного раствора находится

в пределах от десятых долей до нескольких г/л, или примерно от 5–8 до 100–150 ммоль/л катионов и анионов.

Наиболее типичными компонентами почвенных растворов являются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ и анионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- . При изменении влажности почвы концентрация отдельных ионов изменяется по различным законам. Так, концентрация ионов Na^+ , Cl^- , NO_3^- возрастает пропорционально влажности почвы, а концентрация фосфат-иона, обусловленная производением растворимости фосфатов, почти не изменяется.

Почвенный воздух отличается от атмосферного более высоким содержанием CO_2 (обычно от 0,1 до 2–3%), а в торфяных почвах на глубине 20–30 см концентрация CO_2 достигает 10–12% (об.). Содержание кислорода в воздухе верхнего слоя почвы (толщиной 20 см) на 0,5–1,5% ниже его концентрации в атмосферном воздухе. В почвенном воздухе могут содержаться сероводород, метан, гемииоксид азота и органические соединения (углеводороды, спирты, эфиры, альдегиды).

Твердая фаза типичной плодородной почвы на 95% состоит из неорганических и на 5% из органических соединений.

Некоторые виды почв содержат иногда более 95% органических соединений, тогда как в так называемых «бедных» почвах количество органических веществ может быть менее 1%.

Почвы, которые В. И. Вернадский назвал биокосным телом, по качественному и количественному содержанию элементов существенно отличаются от живых организмов и горных пород. Одной из особенностей почв является присутствие в них большого набора элементов, разница в содержании которых может достигать 9–10 порядков. Все виды почв отличает высокое содержание углерода и кремния, что, безусловно, связано с процессом почвообразования.

По абсолютному содержанию в почвах все элементы могут быть объединены в несколько групп. В первую группу следует отнести кислород и кремний, содержание которых составляет десятки процентов. Вторая группа вклю-

чает элементы, содержание которых в почве меняется от десятых долей до нескольких процентов, — это Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C. Первые две группы — типичные макроэлементы. В третью группу входят Ti, Mn, N, P, S, H, концентрации которых измеряются десятymi и сотыми долями процента. Они составляют переходную группу. Микро- и ультрамикроэлементы содержатся в почвах в количестве 10^{-10} – $10^{-3}\%$. К ним можно отнести все остальные элементы, встречающиеся в почвах, например, Ba, Sr, B, Cu, V, Cr, Ca, Li, Mn, Se и др.

Почвы различного механического состава значительно отличаются друг от друга, особенно по содержанию таких элементов, как Si, Al, Fe, щелочных и щелочноземельных металлов. В легких почвах повышена концентрация Si и снижена доля всех прочих элементов (за исключением кислорода). Основную массу составляет SiO_2 . По сравнению со средним составом пород почвы обогащены органическим углеродом, азотом, фосфором, серой, т. е. биогенными элементами, накапливающимися в результате деятельности живых организмов.

Такие элементы, как Si, Al, Fe, Mg, K, Na, практически унаследованы почвами от почвообразующей породы.

Почвенные горизонты возникают в результате приноса, выноса, перераспределения и преобразования веществ. Поэтому почвенные горизонты могут значительно отличаться друг от друга по элементному и механическому составу.

В поверхностных горизонтах накапливаются органические вещества, азот, фосфор, обменные соединения алюминия, кальция, магния, натрия, калия.

Совокупность генетически взаимосвязанных и закономерно сменяющихся почвенных горизонтов, на которые расчленяется почва в процессе почвообразования, определяется как *почвенный профиль*.

В почвенном профиле принято различать три главных генетических горизонта: А — поверхностный гумусово-аккумулятивный, В — переходный к материнской породе, С — материнская горная порода.

Возможно более подробное разделение.

8.2. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ

Органическим веществом почвы называют всю совокупность органических соединений, присутствующих в почве, за исключением веществ, которые входят в состав живых организмов. Основную часть органического вещества почвы составляет гумус.

Гумус — сложная смесь высокомолекулярных полифункциональных соединений, которые образуются в результате гумификации органических остатков, поступающих в почву после отмирания растений. Гумификация представляет собой сложный комплекс физико-химических превращений, протекающих под действием CO_2 , O_2 , H_2O и микроорганизмов.

В составе гумуса можно выделить следующие группы веществ: гумин и гумусовые кислоты.

Гумин, или негидролизуемый остаток, — это та часть органического вещества почвы, которая не растворима в кислотах, щелочах и органических растворителях.

Гумусовые кислоты — высокомолекулярные ароматические оксикислоты, содержащие также азот.

На основании различной растворимости в воде, кислотах, щелочах и спирте гумусовые кислоты подразделяют на гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты.

Гуминовые кислоты — группа гумусовых кислот, растворимых в щелочах и не растворимых в кислотах.

Гиматомелановые кислоты — группа гумусовых кислот, растворимых в этаноле.

Фульвокислоты — группа гумусовых кислот, растворимых в воде, щелочах и кислотах.

То есть гиматомелановые кислоты представляют собой нечто промежуточное между гуминовыми и фульвокислотами.

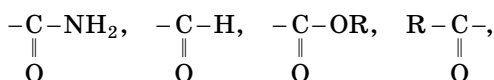
Гуминовые кислоты имеют следующий элементный состав: 50–60% углерода, 2–6% водорода, 31–40% кислорода и 2–6% азота. Колебания в элементном составе гуминовых кислот объясняются тем, что они не являются химически индивидуальными веществами, а представля-

ют собой группу соединений, сходных по составу и свойствам.

Фульвокислоты близки к гуминовым по строению, но имеют меньшую молекулярную массу и, соответственно, более высокую растворимость.

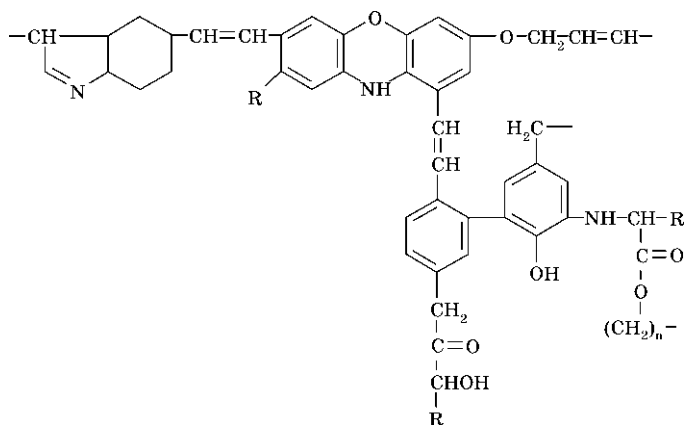
Точное строение гуминовых и фульвокислот до настоящего времени не установлено.

Количественно и качественно определено присутствие в их молекулах групп: $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$ — спиртовых и фенольных.



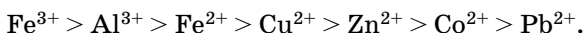
В фульвокислотах кислотность преимущественно связана с карбоксильными группами. В гуминовых кислотах количество фенольных и карбоксильных OH -групп практически одинаково.

Имеющиеся данные позволяют следующим образом изобразить строение структурной ячейки гуминовой кислоты:



Гумусовые кислоты склонны образовывать комплексные соединения со всеми переходными металлами, находящимися в почве в виде микроэлементов или поступающих с антропогенными выбросами.

По способности образовывать соединения с гумусовыми кислотами различные катионы можно расположить в ряд:



Положение металлов в этом ряду может меняться в зависимости от pH среды. Образование комплексных соединений играет важную роль в процессах миграции и трансформации минеральных компонентов почвы. При достаточном количестве органических веществ в почве происходит связывание тяжелых металлов, и тем самым снижается возможность их миграции, как в поверхностном слое, так и по почвенному профилю.

8.3.

ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ

Почвы способны поглощать и задерживать в себе газы, жидкости, солевые растворы и твердые частицы.

Различают пять видов поглонительной способности почв: механическую, физическую, химическую, физико-химическую и биологическую.

Механическая поглонительная способность — свойство задерживать взвешенные частицы в процессе фильтрации их через почву.

Физическая поглонительная способность — изменение концентрации растворенного вещества в слое раствора, пограничном с твердой фазой почвы, обусловленное действием физических сил. Это свойство почв обуславливается притяжением отдельных молекул к твердой поверхности частиц почвы, что приводит к проявлению поверхностной энергии. Величина поверхностной энергии зависит от площади поверхности почвенных частиц, что значительно повышает наличие тонкодисперсных частиц в поверхностном слое почвы. Эти частицы способны притягивать из атмосферы молекулы газообразных веществ, а также молекулы растворенных веществ. Различают положительную и отрицательную физическую адсорбцию нейтральных молекул растворенных веществ. В настоящее время неизвестна положительная физическая адсорбция молекул растворенных веществ. Отрицательная адсорбция наблюдается в почвах при взаимодействии с ра-

створами хлоридов и нитратов. Это обуславливает их высокую подвижность в почве, что может приводить к вымыванию хлоридов и нитратов из поверхностного слоя почвы в условиях повышенной влажности (дождей).

Химическая поглощательная способность — образование нерастворимых или малорастворимых солей в почвенных растворах. Этот процесс осуществляется за счет взаимодействия ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} с растворимыми в воде сульфатами, карбонатами и фосфатами с образованием труднорастворимых соединений, выпадающих в осадок.

Физико-химическая (или обменная) поглощательная способность — свойство почвы эквивалентно обменивать ионы почвенного раствора и твердой фазы почв.

Поскольку на поверхности частиц твердой фазы почв преобладают активные центры, имеющие отрицательный заряд, то для почв характерна преимущественно катионообменная способность. Явление обратимого обмена катионами между твердой и жидкой фазами относят к числу фундаментальных свойств почвы. Катионы, которые входят в состав почвенно-поглощающего комплекса и могут быть замещены в процессе ионного обмена, называют обменными катионами. К ним наиболее часто относят катионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} .

Количественной характеристикой катионного обмена почв является емкость поглощения. Емкость поглощения — это сумма поглощенных катионов в 100 г почвы. Емкость поглощения выражается в мг-экв/100 г почвы.

Емкость катионного обмена почв зависит от механического состава почв, преобладающей группы минералов и, в первую очередь, от содержания гумусовых веществ в почвенно-поглощающем комплексе.

Биологическое поглощение связано с жизнедеятельностью растений и микроорганизмов избирательно поглощать из почвы химические элементы, накапливать их и переводить в органическую форму. После отмирания эти элементы возвращаются обратно в почву. В результате почва обогащается такими химическими элементами как углерод, азот, фосфор и некоторыми микроэлементами.

8.4. ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ

Существует три способа загрязнения почв: агрогенный, гидрогенный и аэрогенный. Первые два воздействуют на природные экосистемы в основном периодически и только через корневую систему. Третий, т. е. аэрогенный перенос загрязнений, — наиболее масштабный способ воздействия на природную среду, который является непрерывно действующим, причем непосредственно на наземный растительный покров.

Загрязнители почв можно разбить на четыре группы:

- почвохимически активные (оксиды Ca, Mg, Ba, Sr), минеральные кислоты, щелочи, нефтепродукты и др.;
- биохимически активные (дефолианты, пестициды, тяжелые металлы, радионуклиды и др.);
- загрязнители, сочетающие в себе признаки обеих групп. Это в первую очередь тяжелые металлы в высоких концентрациях, способные к гидролизу и оказывающие негативное воздействие не только на биоту, но и на физико-химические свойства почв;
- индифферентные загрязнители — оксиды Fe и Si, глинистые минералы.

Загрязнители первой группы воздействуют на щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия почвенного профиля и химическую обстановку в нем.

8.4.1. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ УДОБРЕНИЯМИ

Важнейшим фактором антропогенного воздействия на почвенные экосистемы является применение минеральных удобрений. Не все вносимые в почву удобрения достигают растений, многое теряется, выносится в водные объекты.

Избыточный азот в почве накапливается обычно в форме нитратов. Поскольку в этой форме азот в почве не сорбируется, он легко вымывается почвенными водами, причем от 20 до 40% его поступает в грунтовые воды и близлежащие водоемы. Повышенное содержание нитратов в почве и, соответственно, в сельскохозяйственных растениях и питьевой воде приводит сразу к нескольким отри-

кательным последствиям. При попадании нитратов в организм человека происходит их восстановление до нитрит-ионов, которые переводят гемоглобин в метгемоглобин с последующими серьезными осложнениями. В кислой среде нитриты реагируют со вторичными аминами с образованием высокотоксичных нитрозоаминов. Кроме того, азотные удобрения стимулируют образование в продукции сельского хозяйства опасных для здоровья микотоксинов.

Суточное потребление азота с пищей в виде нитратов не должно превышать в рационе человека 200 мг, а нитритов — 10 мг.

При накоплении нитратов качество сельскохозяйственной продукции резко ухудшается. Теряется устойчивость овощей и фруктов к длительному хранению, снижается питательная ценность продукции.

Применение азотных удобрений и их последующая трансформация вызывает повышение содержания N_2O в атмосфере.

Всего газообразные потери азота за счет процессов денитрификации в среднем составляют 24% от их суммарного внесения на поля.

Эффективность использования фосфора из минеральных удобрений ниже, чем азота. При интенсивном использовании фосфорных удобрений происходит обогащение сельскохозяйственной продукции фтором и мышьяком, которые входят в состав суперфосфата.

По мере обработки почвы фосфорными удобрениями происходит так называемое зафосфачивание почв. При этом фосфор находится в недоступном для растений состоянии, и лишь малая доля его вовлекается в биохимический круговорот. Около 5% вносимого на поля фосфора выносятся в водоемы.

Наряду с минеральными удобрениями в сельском хозяйстве широко используются органические удобрения. В почве в условиях большого содержания органических веществ возникают благоприятные условия для развития различных патогенных (болезнетворных) микроорганизмов. При смыве в водоемы и его обогащении органическими

веществами эти бактерии продолжают свое существование в водной среде. Таким образом, загрязнение почв и природных вод стирает грань между средами обитания микроорганизмов.

8.4.2. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ПЕСТИЦИДАМИ

Пестициды — собирательное название средств защиты растений. Широкое распространение в мире получили около 180 пестицидов. Обычно пестициды классифицируют по их назначению. Наиболее часто применяются: гербициды — для борьбы с сорными растениями; инсектициды — для борьбы с вредными насекомыми; альгициды — для уничтожения водорослей и сорной растительности в водоемах; фунгициды — для борьбы с грибковыми заболеваниями; дефолианты — для уничтожения листьев; бактерициды — для борьбы с растениями и др.

Пестициды могут быть классифицированы по химическому строению:

- хлорорганические пестициды — галоидопроизводные различных классов углеводов;
- фосфорорганические пестициды — сложные эфиры фосфорных кислот;
- карбаматы — сложные эфиры карбаминовой, тио- и дитиокарбаминовой кислот;
- азотсодержащие пестициды — производные мочевины.

С точки зрения экологии наиболее важными свойствами пестицидов является их устойчивость в окружающей среде и способность к бионакоплению. Наиболее стойкими и одновременно наиболее склонными к кумулированию являются хлорорганические пестициды.

Особенностями использования пестицидов в сельском хозяйстве являются их циркуляция в биосфере, высокая биологическая активность, необходимость применения высоких локальных концентраций.

До 80% пестицидов адсорбируется почвенным гумусом, вследствие чего время жизни их в почвенном покрове значительно возрастает.

В адсорбированном состоянии большинство гербицидов практически не подвергается биоразложению. Адсорбционная способность почв по отношению к пестицидам зависит от природы глинистых минералов и от содержания почвенного гумуса.

Повышенная сорбционная емкость почвы за счет гумифицирования глинистого слоя позволяет сдерживать миграцию пестицидов и продуктов их трансформации в водоемы. С этой целью создают специальные «экраны» из перегноя, торфа, лигнинов, которые особенно необходимы в районах орошаемого земледелия с высокой водопроницаемостью почв.

Из других процессов миграции существенны испарение пестицидов с поверхности почв и просачивание их в грунтовые воды. Восходящее движение пестицидов к поверхности осуществляется за счет конвекции, обусловленной испарением воды. При этом испарение пестицидов протекает более эффективно с поверхности влажных почв, чем с поверхности сухих. Проникновение пестицидов в грунтовые воды происходит вместе с нисходящим потоком воды. Через несколько лет применения пестициды обнаруживают в воде колодцев глубиной 50 м.

Пестициды всегда отрицательно влияют на живое «население» почв, жизнедеятельность которых лежит в основе поддержания почвенного плодородия. Они также влияют на насекомых-опылителей, на содержание микроэлементов и других веществ в растениях, на способность сельскохозяйственной продукции к хранению и ее пищевую ценность.

8.4.3. ИЗМЕНЕНИЕ ПОЧВ ПОД ВЛИЯНИЕМ КИСЛОТНЫХ ВЫПАДЕНИЙ

Под влиянием кислотных выпадений существенно изменяется состав почвенного раствора. Меняется сама природа кислотности этого раствора. В исходных почвах низкие значения pH связаны главным образом с присутствием органических кислот. В почвах, подвергшихся влиянию кислотных выпадений, главную роль играют H_2SO_4 и HNO_3 .

При подкислении в органогенных горизонтах замедляется разложение органических веществ. Под влиянием повышения кислотности в почвенном растворе резко возрастает концентрация ионов Al^{3+} и ряда тяжелых металлов, которая достигает токсичного уровня (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}). Количество оснований в почвенном растворе (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) может как возрастать, так и уменьшаться в зависимости от интенсивности и продолжительности кислотных выпадений и от содержания оснований в исходной почве. В органогенных и верхнем минеральном горизонтах наблюдается потеря 50–60% обменных Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и существенная потеря обменного K^+ . Одновременно в этих горизонтах почти вдвое возрастает содержание обменного Al^{3+} . Это связано с вытеснением катионов протоном в результате ионообменных процессов.

Аналогичные процессы протекают в растениях. При взаимодействии кислых техногенных выпадений с растительным покровом за счет процессов выщелачивания с осадками, фильтрующимися через кроны, из растительных тканей в почву поступают катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , вымывание которых из листьев возрастает при увеличении кислотности осадков.

8.4.4. АЭРОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Содержание тяжелых металлов (ТМ) в атмосфере колеблется в широких пределах в зависимости от расстояния от источника загрязнения, характера подстилающей поверхности и метеоусловий. Поскольку аэротехногенные выбросы представляют собой многокомпонентные системы, в которых кроме ТМ присутствуют соединения как кислотного, так и щелочного характера, то воздействие выбросов на геосистемы и поведение в них ТМ будут во многом определяться соотношением этих компонентов.

Промышленные источники аэрогенного загрязнения почвы ТМ условно делят на две группы:

- с высокими концентрациями металлов в составе выбросов при невысокой (до 1000 т/год) общей массе пы-

левого выброса. В эту группу входят заводы цветной металлургии;

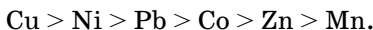
- предприятия с невысокими концентрациями ТМ в составе выбросов, но с большим объемом выбросов — $\geq 10\,000$ т/год. В эту группу входят предприятия энергетики, цементные заводы и другие. Большие массы металлов, выбрасываемых цементными заводами, образуются за счет огромного общего пылевого выброса.

Трансформация загрязняющих веществ происходит уже на поверхности растительного покрова, что подтверждается изменением соотношения основных форм ТМ в исходном пылевом материале и пыли, смываемой с листьев атмосферными осадками. В кронах деревьев и на поверхности листьев происходит комплексообразование ТМ, поступающих с техногенными выпадениями, с органическими соединениями растений. Процесс комплексообразования продолжается в почвенных горизонтах. При этом Pb, Cu, Fe тяготеют к высокомолекулярным органическим соединениям, в то время как Zn, Cd, Mn связываются со среднемолекулярными растительными органическими веществами.

Трансформация соединений ТМ, поступающих в почву, включает следующие процессы: растворение, адсорбцию катионов ТМ твердой фазой почв, образование новой твердой фазы.

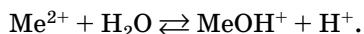
Основным процессом, контролирующим содержание водорастворимых форм ТМ, является адсорбционно-десорбционное равновесие. Адсорбция ТМ органическим веществом почв сопровождается обычно замещением протона в кислотных функциональных группах. Но в отношении некоторых ТМ наблюдается повышенная селективность вследствие образования координационных связей металлов с функциональными группами.

Сродство органического вещества почв к ТМ изменяется следующим образом:



В той же последовательности изменяется склонность соответствующих катионов к гидролизу. Следовательно,

адсорбция ТМ в почве протекает преимущественно в виде гидроксо-ионов, образующихся по реакции



Добавление ионов H^+ смещает равновесие гидролиза влево и приводит к переходу ионов ТМ из адсорбирован-

Т а б л и ц а 8.1

ПДК тяжелых металлов в почве (общее содержание в мг/кг)

Металл	ПДК, мг/кг	Металл	ПДК, мг/кг
Хром	100	Селен	10
Никель	100 (50)*	Молибден	10 (5)
Кобальт	100	Кадмий	5 (3)
Медь	100	Ртуть	5 (2)
Цинк	300	Свинец	100
Мышьяк	50 (20)		

* В скобках указаны данные другого литературного источника.

Т а б л и ц а 8.2

**Классификация почв по степени загрязнения ТМ,
мг/кг воздушно-сухой почвы**

Элемент	Уровень загрязнения			
	Низкий	Средний	Высокий	Очень высокий
Свинец	$\frac{50-10}{100-150}$	$\frac{10-50}{100-500}$	$\frac{50-100}{150-1000}$	$\frac{>100}{>1000}$
Кадмий	$\frac{0,5-1,0}{1-2}$	$\frac{1,0-3,0}{2-5}$	$\frac{3-5}{5-10}$	$\frac{>5}{>10}$
Цинк	$\frac{20-50}{150-200}$	$\frac{50-100}{200-500}$	$\frac{100-200}{500-1000}$	$\frac{>200}{>1000}$
Медь	$\frac{5-10}{100-150}$	$\frac{10-50}{150-250}$	$\frac{50-100}{250-500}$	$\frac{>100}{>500}$
Никель	$\frac{5-10}{100-150}$	$\frac{10-50}{150-300}$	$\frac{50-100}{300-600}$	$\frac{>100}{>600}$
Ртуть	$\frac{\text{не опр.}}{1-2}$	$\frac{\text{не опр.}}{2-5}$	$\frac{\text{не опр.}}{5-10}$	$\frac{\text{не опр.}}{>10}$

Примечание. Числитель — содержание подвижных форм; знаменатель — общее содержание.

ного состояния в почвенный раствор. Поэтому кислые почвы почти всегда остаются ненасыщенными в отношении ТМ, даже при сильном загрязнении. Органические комплексообразователи, содержащиеся в почвенном растворе, способствуют удержанию ТМ в неадсорбированном состоянии, увеличивая тем самым их общее содержание в водной среде.

Поступление ТМ в растения при аэротехногенном загрязнении может происходить двумя основными путями: из атмосферы через листовую поверхность и из почвы через корневую систему.

В таблицах 8.1–8.2 приведены некоторые количественные характеристики содержания ТМ в почве.

Почва в отношении аэрогенного потока техногенных веществ является мощным фильтром, очищающим биосферу, геохимическим барьером, как правило, прочно фиксирующим загрязнители. И в то же время в результате их перераспределения и миграции по внутрипочвенным и поверхностным стокам она может стать источником вторичного загрязнения.

Перераспределение поступающих на поверхность почвы загрязнителей осуществляется путем латеральной (боковой) и радиальной (вертикальной) миграции в пределах элементарных геохимических ландшафтов, которые связаны между собой миграционными потоками и образуют сопряженную цепь (т. е. ведут себя как единое целое).

8.5. ВТОРИЧНОЕ ЗАСОЛЕНИЕ ПОЧВЫ

Одним из наиболее значительных факторов антропогенного воздействия на почву является нарушение баланса по воде. В почвенном профиле можно выделить четыре влагоносных слоя: поверхностный, верхний, нижний и грунтовые воды.

Поверхностный слой контролирует инфильтрацию в почву талой воды и осадков, испарение почвенной влаги в засушливую погоду, поверхностный сток воды. Верхний влагоносный слой совпадает с корневой зоной растений.

Вода, просачивающаяся в нижний слой, — влага фильтрации.

Во многих регионах мира на огромных площадях действуют оросительные системы. При нарушении правил строительства или эксплуатации ирригационных систем возникают такие побочные явления, как вторичное засоление, заболачивание земель, деградация почв.

Вторичное засоление представляет собой процесс накопления вредных для растений солей (Na_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , Na_2SO_4 , NaCl и др.) в верхних слоях почвы и бессточных низменностях. Засоление происходит из-за того, что грунтовые воды минерализованы и их поднятие при орошении сопровождается накоплением солей в почвенном профиле. Наиболее токсично содовое засоление. Оно вызывает резкую смену pH почвенного раствора (увеличение до 9–11), повышает лабильность органического вещества, ухудшает структурное состояние почв.

Для орошения пригодны воды с концентрацией солей до 1 г/л. Особенно нежелательно присутствие в поливной воде Na_2CO_3 . При поверхностном способе орошения через 8–10 лет грунтовые воды поднимаются до критического уровня (1,5–2,5 м), вызывая засоление, солонцевание и заболачивание почв.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

ГЛАВА 1

1. Что понимается под массообменными процессами?
2. Какие параметры характеризуют равновесное состояние биосферы?
3. Какие задачи решает экологическая химия?

ГЛАВА 2

1. Какие существуют виды загрязнений экосистем?
2. Приведите различия химического и физического загрязнения окружающей среды.
3. Какие вещества вызывают загрязнения окружающей среды?
4. Что называется локальным, региональным и глобальным загрязнением?
5. Приведите примеры основных источников загрязнений.
6. Приведите примеры возможных форм миграции загрязнений.

ГЛАВА 3

1. Что представляет собой круговорот биогенных элементов?
2. Что такое биогеохимический цикл?
3. Какие существуют источники поступления CO_2 в атмосферу?
4. Что такое фотосинтез? Роль фотосинтеза в природе.
5. Какую роль играет углекислый газ в природе?
6. Почему азот является жизненно важным элементом?
7. Что такое азотфиксация и как она осуществляется?
8. Что называется нитрификацией и денитрификацией?
9. Назовите небиологический путь образования химически связанного азота?
10. Какое физиологическое действие на человека оказывает избыток CO_2 в воздухе?
11. Какую роль играют соединения фосфора в биологических системах?

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. — Л.: Химия, 1985. — 624 с.
2. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы. — М.: Химия, 1985. — 324 с.
3. Тарасова, Н. П. Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н. П. Тарасова, В. А. Кузнецов. — М.: Мир, 2002. — 365 с.
4. Скурлатов, Ю. П. Введение в экологическую химию / Ю. П. Скурлатов, Г. Г. Дука, А. Мизита. — М.: Высшая школа, 1994. — 399 с.
5. Соколова, Т. А. Изменение почв под влиянием кислотных выпадений / Т. А. Соколова, Т. Я. Дронова. — М.: Изд-во МГУ, 1993. — 56 с.
6. Аэротехногенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами. — М.: Изд-во Почвоведения, 1993. — 64 с.
7. Экологическая химия / под ред. Ф. Кортэ. — М.: Мир, 2002. — 485 с.
8. Тинсли, И. Поведение химических загрязнений в окружающей среде. — М.: Мир, 1982. — 280 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
<i>Глава первая</i>	
Физико-химические процессы в окружающей среде	5
1.1. Некоторые свойства компонентов биосферы	5
1.2. Массообменные процессы	7
1.2.1. Общие сведения о массообменных процессах	7
1.2.2. Равновесные системы в биосфере	9
<i>Глава вторая</i>	
Загрязняющие вещества в биосфере	14
2.1. Возникновение проблемы загрязнения биосферы	14
2.2. Понятие загрязнения и его масштабы	15
2.3. Процессы массопереноса загрязняющих веществ	16
<i>Глава третья</i>	
Круговорот веществ в биосфере	19
3.1. Круговорот углерода и кислорода. Фотосинтез	19
3.2. Круговорот азота	23
3.3. Круговорот фосфора	24
3.4. Круговорот серы	25
<i>Глава четвертая</i>	
Химия атмосферы	28
4.1. Состав атмосферы	28
4.2. Строение атмосферы	31
4.3. Химические процессы в верхних слоях атмосферы	33
4.3.1. Ионизация газов	33
4.3.2. Озон в стратосфере	35
4.3.3. «Озоновая дыра» над Антарктидой	38
4.3.4. Карбонилсульфид в стратосфере	43
4.4. Химические процессы в тропосфере	43
4.4.1. Свободные радикалы в тропосфере	45
4.4.2. Оксиды углерода в тропосфере	48
4.4.3. Соединения серы в тропосфере	52
4.4.4. Соединения азота в тропосфере	57
4.4.5. Фотохимический смог	59

4.4.6. Загрязнение тропосферы органическими соединениями	61
4.4.7. Дисперсные системы в атмосфере	65
<i>Глава пятая</i>	
Физико-химические методы очистки отходящих газов	67
5.1. Абсорбционные методы	67
5.2. Адсорбционные методы	72
5.3. Каталитические методы	77
5.4. Очистка газов от кислых компонентов	78
5.4.1. Очистка газов от диоксида углерода	78
5.4.2. Очистка газов от сероводорода	81
5.4.3. Очистка газов от диоксида серы	86
5.4.4. Очистка газов от оксидов азота	90
5.5. Методы снижения выбросов в атмосферу углеводородов и их производных	93
5.5.1. Рекуперация углеводородов и их производных	93
5.5.2. Каталитический дожиг выбросов	94
5.5.3. Рассеивание вредных выбросов в атмосфере	94
<i>Глава шестая</i>	
Химия гидросферы	97
6.1. Основы гидрохимии	97
6.1.1. Классификация природных вод	97
6.1.2. Главные ионы	99
6.1.3. Кислотность природных вод	107
6.1.4. Растворенные газы	109
6.1.5. Биогенные вещества	111
6.1.6. Органические вещества	114
6.1.7. Микроэлементы	115
6.2. Антропогенное эвтрофирование водоемов	120
6.3. Формы существования ионов переходных металлов в природных водоемах	123
6.4. Внутриводоемные окислительно-восстановительные процессы	124
6.5. Формирование химического состава природных вод	126
6.5.1. Физико-химические факторы формирования химического состава природных вод	126
6.5.2. Роль донных отложений в формировании химического состава водной среды	129
<i>Глава седьмая</i>	
Процессы самоочищения водных экосистем	133
7.1. Виды загрязнений водной среды	133
7.2. Физико-химические процессы самоочищения	134
7.3. Микробиологическое самоочищение	136
7.4. Химические процессы самоочищения	137
7.4.1. Гидролиз загрязняющих веществ	137
7.4.2. Фотолит загрязняющих веществ в водной среде	138
7.4.3. Окисление загрязняющих веществ	139
<i>Глава восьмая</i>	
Физико-химические процессы в почвах	141
8.1. Элементный состав почв	141
8.2. Органические вещества почвы	144
8.3. Поглощительная способность почв	146
8.4. Проблемы загрязнения почвенных экосистем	148
8.4.1. Загрязнение почв удобрениями	148
8.4.2. Загрязнение почв пестицидами	150
8.4.3. Изменение почв под влиянием кислотных выпадений	151
8.4.4. Аэрогенное загрязнение почвы тяжелыми металлами	152
8.5. Вторичное засоление почвы	155
Контрольные вопросы	157
Литература	158

*Ольга Викторовна Топалова
Людмила Анатольевна Пимнева*

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

Издание третье, стереотипное

Зав. редакцией естественнонаучной
литературы *М. В. Рудкевич*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 08.12.16.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.

Печать офсетная. Усл. п. л. 8,40. Тираж 100 экз.

Заказ № 348-16.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в ПАО «Т8 Издательские Технологии».

109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.