

Белорусский национальный технический университет

Факультет горного дела и экологии

Кафедра «Экология»

СОГЛАСОВАНО

Заведующий (начальник) кафедрой

_____ Г.И. Морзак

_____ 2016 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан (начальник) факультета

_____ П.В. Цыбуленко

_____ 2016 г.

**ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ
ДИСЦИПЛИНЕ**

«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ»

(название учебной дисциплины)

для специальности (направления специальности, специализации) _____

1-57.01.02 «Экологический менеджмент и аудит в промышленности»

(код и наименование специальности (направления специальности, специализации))

Составители: Морзак Г.И., Хрипович А.А.

Рассмотрено и утверждено

на заседании совета Горного дела и экологии факультета 27 июня 2016 г.,

протокол N 10

Перечень материалов

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) содержит сведения о происходящих естественных процессах в окружающей среде и процессах, связанных со всеми проявлениями жизнедеятельности человека. В комплексе раскрыты механизмы их протекания и представлены возможные пути воздействия химических загрязнителей на окружающую среду.

В ЭУМК представлены методы прогнозирования поведения поллютантов в окружающей среде для разработки стратегии защиты окружающей среды и исключения в будущем неожиданных или необратимых нарушений экосферы; прогнозирования условий, возникающих в результате антропогенного вмешательства, ведущих к протеканию процессов, опасных для всего живого, комплексного подхода к рассмотрению любого случая воздействия на экосистему и устранения его последствия.

ЭУМК предназначен для студентов, магистрантов, аспирантов, педагогов.

Пояснительная записка

Цель ЭУМК – помочь студентам, магистрантам, аспирантам и педагогам в более эффективном изучении дисциплины, которая является одним из элементов формирования у студентов базовых знаний в получении квалификации инженера-эколога. ЭУМК может использоваться при обучении по очной и заочной формам, повышает качество усвояемого материала. ЭУМК объединяет теоретические знания по процессам трансформации и миграции природных соединений и загрязняющих веществ в атмосфере, гидросфере и литосфере с решением практических задач и прививает навыки комплексного подхода к оценке воздействий на экосистемы.

Особенности структурирования и подачи учебного материала Структура ЭУМК представлена в соответствии с учебной программой учебной дисциплины «Физико-химические процессы в окружающей среде». ЭУМК содержит примеры решения задач, темы практических работ и вопросы для подготовки к экзамену по дисциплине.

Рекомендации по организации работы с ЭУМК – теоретический и практический материал изложен в соответствующих разделах, переход к нужной теме предусмотрен с использованием гиперссылок из содержания комплекса.

Изложенный материал предполагает самостоятельное изучение студентами дополнительного материала.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	7
1. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СОВРЕМЕННОЙ АТМОСФЕРЫ.....	7
1.1. Постоянные, переменные и случайные составные части воздуха.....	8
1.2. Неорганические компоненты атмосферы.....	10
1.3. Аэроионы.....	12
1.4. Органические компоненты атмосферы.....	13
1.5. Температурный профиль атмосферы.....	18
2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ.....	19
3. РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ЧАСТИЦЫ В АТМОСФЕРЕ....	23
3.1. Озон.....	23
3.2. Молекулярный и атомарный кислород.....	24
3.3. Гидроксильный и гидропероксидный радикалы.....	24
3.4. Оксиды азота.....	25
3.5. Диоксид серы.....	26
4. АТМОСФЕРНАЯ ХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	28
4.1. Фотохимическое окисление метана.....	28
4.2. Фотохимическое окисление гомологов метана.....	29
4.3. Фотохимическое окисление алкенов.....	30
4.4. Фотохимическое окисление производных углеводородов	33
5. АТМОСФЕРНАЯ ХИМИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	36
6.ФОТОХИМИЯ ЗАГРЯЗНЕННОЙ АТМОСФЕРЫ ГОРОДОВ	42
6.1. Образование ледяного смога (аляскинского типа)	42
6.2. Образование и состав фотохимического смога (Лос- Анжелесского типа)	44
6.3. Образование и состав английского смога (Лондонский смог)	46
7.ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ	49
7.1.Вода и ее физические и химические свойства	49
7.2.Классификация вод и общая минерализация воды	53
7.3. Ионные реакции и ионный обмен	63
7.4. Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия природных вод	63

7.5. Роль органических веществ и растворенных в воде газов	68
7.6. Загрязнение поверхностных вод	73
8. ХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ	82
8.1. Состав и свойства почвы	82
8.2. Соединения щелочных и щелочноземельных элементов в почвах.	90
8.3. Катионообменная способность почв	94
8.4. Минеральные и органические соединения углерода в почве	99
8.5. Соединения алюминия и проблема почвенной кислотности	105
8.6. Соединения алюминия в почве и алюмосиликаты	109
8.7. Антропогенные загрязнения почв	117
ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	121
1. Физико-химические процессы в атмосфере.....	121
1.1. Превращения примесей в тропосфере.....	124
1.2. Химия стратосферы.....	129
1.3. Химические превращения органических соединений в тропосфере.....	130
2. Физико-химические процессы в гидросфере.....	137
2.1. Жесткость и щелочность воды.....	138
2.2. Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере.....	143
3. Физико-химические процессы в почвах.....	145
3.1. Органическое вещество почвы.....	146
3.2. Поглощительная способность почв.....	147
3.3. Соединения азота в почве.....	151
3.4. Соединения фосфора в почве.....	153
Задачи.....	155
Приложения.....	158
Примерный перечень тем практических занятий	159
РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ	160
Вопросы для подготовки к экзамену	160
Список литературы	162
Учебная программа по дисциплине	163

ВВЕДЕНИЕ

Химия окружающей среды – наука о химических процессах и взаимодействиях в окружающей среде (ОС), а также о последствиях таких взаимодействий.

Развитие современной промышленности и сферы услуг, а также расширяющееся использование биосферы и ее ресурсов приводят к возрастающему вмешательству человека в материальные процессы, протекающие на планете. Связанные с этим планируемые и осознанные изменения материального состава (качества) ОС направлены на улучшение условий жизни человека в техническом и социально-экономическом аспектах. Ранее считалось, что природа обладает неограниченными способностями компенсировать воздействие человека, хотя уже известны столетия необратимые изменения ОС.

На основании структуры и физико-химических свойств вещества можно лишь немного сказать о его поведении в ОС, необходимо экспериментально исследовать наиболее важные особенности каждого вещества. Важно выяснить длительность воздействия химических продуктов на ОС,

Окружающая среда – это совокупность природных и природно-антропогенных тел, явлений и факторов, прямо или косвенно влияющих на условия жизни человека и связанным с ними вещественным и энергетическим обменом. Основными природными компонентами ОС являются геологический фундамент, почва, поверхностные водные системы, подземные воды, атмосферный воздух, живые организмы.

В качестве прогнозного показателя интенсивности участия химических элементов в загрязнении ОС А.И. Перельман предложил использовать термин (понятие) «технофильность химического элемента» – отношение ежегодной добычи элемента в тоннах к его среднему содержанию в земной коре. А.Е. Ферсман предложил для определения среднего содержания химического элемента в земной коре применять термин « кларк элемента» (н-р, кларк железа равен 4,65%, т.е. таково среднее содержание его в земной коре). Наиболее известные загрязнители ОС – химические элементы (С, Pb, S, P, Hg, Cd) – обладают высокой технофильностью (более 10). Вместе с тем, данные свидетельствуют о крайне низком уровне знаний о химических элементах как о загрязнителях ОС. Даже для некоторых элементов с очень высокой технофильностью (Bi, Sn, Br, Sb, W, Ag, Se) нет систематизированных данных с этих позиций. Для многих элементов (Cu, Zn, Cr, As, Cd) отсутствует общая картина их распределения в ОС.

Загрязняющие вещества (поллютанты) связаны с наличием источников загрязнения. Под *источником загрязнения* понимают:

- вид человеческой деятельности (производство, поливное овощеводство, водная рекреация...);
- конкретные объекты деятельности (завод, свалка, хранилища отходов, транспорт...);
- материальные носители загрязняющих веществ (отходы производства, средства химизации...).

Загрязнение ОС происходит в результате миграции загрязняющих веществ. Миграция – непрерывный комплекс процессов, приводящих к перераспределению химических веществ в природных телах. Этот комплекс включает в себя:

- перевод химических элементов в структурное состояние, форму нахождения, которые обеспечивают их подвижность в данных внешних условиях;
- транспортировку элементов в физических и химических градиентных полях природных тел;
- осаждение;
- концентрирование элемента в результате его взаимодействия с веществом транспортирующего потока или вмещающей его природной системы;
- перевод химических элементов в неподвижное структурное состояние, равновесное с новыми внешними условиями.

Каждая миграционная система (природная) является одновременно транспортирующей и вмещающей средой. В результате миграции может происходить как рассеивание, так и концентрирование химических элементов. Процесс рассеивания химических элементов обуславливается их разбавлением или осаждением из транспортирующих потоков.

Процесс концентрации происходит в случаях, когда скорость транспортирующего потока в целом или скорость перемещения каких-либо составных частиц потока резко уменьшается. Такие участки являются геохимическими барьерами. Вся система от источника поставки элементов до геохимического барьера называется миграционным потоком или цепью распространения загрязняющего вещества. Природные среды, накапливающие загрязняющие вещества являются депонирующими. Перемещение загрязняющих веществ происходит благодаря:

- транспортирующим средам;
- водно-миграционным потокам;
- воздушно-миграционным потокам;
- биологическому поглощению элементов (транслокация) растительностью и далее по цепям питания.

Интенсивность миграции зависит:

- от скорости обмена;
- перераспределения химических элементов между компонентами природной среды;
- физических, физико-химических и биологических свойств природных систем, обуславливающих то или иное соотношение между скоростями перехода элементов в мобильное состояние, скоростями их транспорта и осаждения.

В конечном итоге интенсивность миграции зависит от ландшафтных условий, т.е. от специфики сочетания:

- гидрометеорологических
- литолого-геохимических;

- почвенно-ботанических характеристик конкретной территории, ландшафта.

Ландшафт – природный комплекс, определяемый как:

- сравнительно небольшой специфичный и однородный участок земной поверхности, ограниченный естественными рубежами, в пределах которых природные компоненты находятся в сложном взаимодействии и приспособлены друг к другу;
- природный географический комплекс, в котором все основные компоненты (рельеф, климат, воды, почвы, растительность и животный мир) находятся в сложном взаимодействии и взаимообусловленности, образуя однородную по условиям развития единую неразрывную систему.

Численно интенсивность миграции выражается в виде индекса или коэффициента миграции – относительного показателя, сопоставляющего содержание химического элемента (или его объемную концентрацию) в фиксируемом наблюдении, месте или моменте времени по отношению к такому же состоянию природной среды, принимаемому за базовый.

Распределение химических соединений между воздухом, водой и почвой происходит в соответствии с их физико-химическими свойствами, причем факторы окружающей среды играют решающую роль. Для расчета концентрации загрязняющих веществ в конкретной среде используют такие физико-химические свойства, как:

- молекулярная масса;
- давление пара;
- растворимость в воде.

Для прогноза концентрации в соответствующей среде вводится понятие фугитивности (летучести). Фугитивность определяют как способность вещества выйти из той фазы, в которой оно находится в данный момент. Измеряется фугитивность в единицах давления (Па).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СОВРЕМЕННОЙ АТМОСФЕРЫ

Окружающая нашу планету воздушная оболочка – атмосфера – является той средой, в которой зародилась и развилась жизнь всех существующих на земле организмов, в том числе людей. Общая масса атмосферы над планетой выражается величиной порядка $5 \cdot 10^{15}$ т, или 0,025 % массы исследованной части земной коры. В нормальных условиях давление атмосферного воздуха на уровне моря составляет 760 мм рт. ст. или $1,0133 \text{ кг/см}^3$. Общее давление атмосферы снижается с высотой при подъеме над уровнем моря. Ближайший к поверхности Земли слой атмосферы называется тропосферой, она простирается в умеренных широтах на высоту 10–12 км, достигая высоты у экватора 16–18 км, а в полярных областях только 8–9 км. Атмосферное давление в тропосфере снижается с 760 мм примерно до 150 мм рт. ст. Этот слой составляет почти четыре пятых всего атмосферного воздуха. Температура в тропосфере снижается с высотой примерно на $5-6^\circ\text{C}$ на каждый

километр. Выше располагается стратосфера. Этот слой атмосферы достигает высоты приблизительно 80 км от поверхности Земли. В нем сосредоточено около 20 % всей массы атмосферы. В верхних слоях стратосферы повышена концентрация озона вследствие его образования из кислорода под влиянием ультрафиолетового излучения солнца. Еще выше располагаются мезосфера, ионосфера и сфера рассеяния. В этих зонах содержится всего 0,5 % всей массы атмосферы. В ионосфере под влиянием солнечной радиации происходит частичная диссоциация молекул газов на электрически заряженные частицы – ионы. В сфере рассеивания 800–1300 км от поверхности земли частицы воздуха могут отрываться от атмосферы и рассеиваться в мировое пространство.

1.1 Постоянные, переменные и случайные составные части воздуха

По своему химическому составу атмосферный воздух представляет собой смесь газов. Различают *постоянные, переменные и случайные составные части воздуха*.

По *постоянным компонентам* состав воздуха выражается следующими цифрами:

	% по объему	%, по массе
Азот	78,16	75,5
кислород	20,9	23,2
Аргон	0,93	1,28
Неон и другие инертные газы	0,01	0,02

Установлено, что состав воздуха в тропосфере, стратосфере и части ионосферы по постоянным компонентам одинаков по своей высоте и над любой точкой земной поверхности.

К *переменным составляющим* относятся углекислый газ и водяной пар. Их содержание в воздухе может изменяться. Так, содержание CO_2 изменяется в пределах одной сотой процента в ту и другую сторону от средней величины 0,03 % об. Ежедневно на планете сжигается несколько миллионов тонн топлива, и это неизбежно повышает среднее содержание CO_2 в атмосферном воздухе. Установлено, что концентрация CO_2 в воздухе увеличивается за год примерно на $5 \cdot 10^{-7}$ % об. Этот прирост возрастает с развитием промышленности и может оказать заметное влияние на тепловой баланс планеты.

Содержание водяного пара в воздухе зависит от метеорологических условий в данный момент (температуры, барометрического давления, скорости и направления ветра) и наличия источников испарения воды и поэтому колеблется в довольно больших пределах: от малых долей до 4 % вес. При образовании облаков и туманов происходит конденсация водяных паров.

В составе воздуха имеются *случайные составные части*, содержание которых зависит от источника их выделения, количества выхода в атмосферу,

метеорологических условий и плотности рассматриваемых примесей.

Случайными примесями к воздуху являются:

- *различные газы*, которые могут образовываться в результате жизнедеятельности организмов, разложения органических веществ, пожаров, деятельности вулканов или иных выбросов природных (подземных) газов в атмосферу, а также в итоге промышленной деятельности человека;

- *пары или капельки жидкостей*, происхождение которых относят главным образом за счет загрязнения воздуха промышленными процессами;

- *твердые составные примеси* – пыль, дым и прочие, образующиеся как при распылении горных пород и почвы у поверхности земли, так и при производственной деятельности людей;

- *микрорганизмы и их споры, пыльца растений*, составляющие биологический мир атмосферы.

Среди примесей воздуха особое место занимают такие, которые появляются в результате производственной деятельности людей. Производственные загрязнения воздуха по их происхождению подразделяют на следующие группы:

хвостовые газы, получающиеся в конечной стадии производственного процесса. Сюда относятся дымовые газы от сжигания топлива или газа, образующиеся при различных химических процессах, и т. д. Обычно хвостовые газы выбрасываются через заводские трубы на различную высоту над поверхностью земли. Эти выбросы могут и должны подвергаться очистке;

абгазы образуются на промежуточных стадиях производства. Их выбрасывают на небольшой высоте почти у поверхности земли. Абгазы чаще всего представляют собой вредные вещества. Их обеззараживание необходимо и возможно;

газы аспирационных систем, или местной вентиляции. Это воздух из вентиляционных укрытий (шкафов, зонтов, кожухов), устанавливаемых над работающими машинами (дробилками, мельницами, грохотами). Концентрация загрязнений в таких газах обычно высока. Их надо подвергать очистке;

вентиляционный воздух из производственных помещений, т. е. загрязненный примесями из-за неплотностей аппаратуры, несовершенства производственных процессов и др. Очистка такого воздуха весьма затруднительна из-за больших его объемов и обходится дорого;

аэрационный воздух, поступающий из производственных помещений через окна, двери, аэрационные фонари. Очистку такого воздуха организовать почти невозможно;

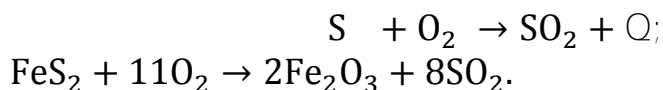
различные неорганические выбросы, например, загрязнения, возникающие при наружных работах с возможным распылением продукции, сырья или отходов производства, испарение вредных газов и паров из сточных вод, открытых канав и т. д.

В перечисленных группах многие из загрязнений являются ценными материалами, теряющимися безвозвратно, если их не улавливать и не возвращать в производство. Сюда относятся летучие растворители, распыленные материалы, сернистый газ и некоторые другие вещества. Рационально в таких случаях

сооружать установки для улавливания этих ценных теряющихся веществ. Такие установки очень быстро окупаются.

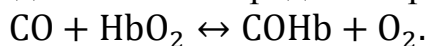
1.2. Неорганические компоненты атмосферы

Сернистый газ. Сернистый газ (сернистый ангидрид, диоксид серы) представляет собой соединение серы с кислородом и имеет формулу SO_2 . Сера в этом соединении положительно четырехвалентная. SO_2 встречается в природе в составе газообразных продуктов вулканических извержений, лесных пожаров, морской пены, микробиологических превращений серосодержащих соединений. Антропогенными источниками загрязнения окружающей среды SO_2 являются процессы обжига и плавления сернистых руд, работы в кузнечных, литейных, плавильных, прокатных и других цехах металлургического производства, химические процессы производства серной кислоты, получения сульфитов, при отбеливании шерсти, очистка нефтепродуктов, изготовление резины, производство удобрений, получение доменного, коксового, светильного газов и другие промышленные процессы. Образуется SO_2 при горении серы и обжиге железного колчедана и сульфидов цветных металлов по следующим формулам:



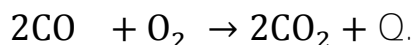
Время пребывания в атмосфере – две недели, легко растворим в воде, переносится воздухом. Страны – импортеры SO_2 (получают больше, чем производят) – Норвегия, Швеция, Финляндия, Австрия, Швейцария, страны экспортеры SO_2 (выпускают больше) – Дания, Нидерланды, Бельгия, Великобритания, Германия, Франция. Во время переноса SO_2 и другие кислотные выбросы лишь в очень малой степени теряют свою активность. Нейтрализация происходит только в том случае, если в воздухе одновременно находится и пыль, содержащая гидроксилы щелочных и щелочно – земельных элементов. Атмосфера очищается главным образом при вымывании кислых газов водой или снегом, а также при их «сухом» осаждении, т.е. в виде самого газа или адсорбированного на мельчайших частицах пыли.

Оксид углерода (CO) – вещество очень токсичное, попадая в легкие вытесняет кислород из его соединения с гемоглобином крови и дает карбоксигемоглобин. Склонность к реакции присоединения CO у гемоглобина Hb в 300 раз выше склонности к реакции присоединения кислорода. Эта реакция обратима.



При повышении концентрации или парциального давления CO равновесие смещается вправо.

Оксид углерода является низшим оксидом углерода и при нормальных условиях представляет собой газ без цвета и запаха. CO – горючий газ и может создавать с воздухом взрывоопасные смеси, при сгорании превращается в CO_2 , выделяя при этом тепло:

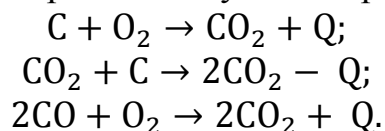


Оксиду углерода присуща восстановительная функция. При высоких

температурах этот газ может отнимать от других веществ кислород и тем самым восстанавливать другие элементы в их соединениях с кислородом.

Природными источниками поступления СО в окружающую среду являются вулканизм, процессы окисления метана (с помощью ОН- радикала); антропогенными источниками – неполное сгорание топлива, получение искусственного топлива, генераторного, водяного газа, газа переработки сланцев, газа подземной газификации, выхлопные газы автомобилей, углеобогадательные фабрики, заводы по нефтепереработке, металлургическая промышленность.

Одним из главных источников загрязнения атмосферного воздуха СО является сжигание топлива как в промышленности, так и в быту. При сжигании твердых и жидких топлив протекают поочередно следующие процессы:



Считается, что при сжигании 1 т топлива в окружающую среду выделяется около 20 кг СО. Во многих видах искусственно получаемых топливных газов содержится СО. К ним относится генераторный газ, газ, полученный от подземной газификации угля, водяной газ, газ от переработки сланцев.

В металлургической промышленности многочисленны процессы, при которых выделяется СО: доменный процесс; литейное и кузнечное производство. СО загрязняет воздух при обжиге кирпича, извести, шихты для производства цемента. Особо необходимо отметить загрязнение воздуха СО при работе двигателей внутреннего сгорания на автомобилях, тепловозах, тракторах. Всего в отработавших газах автомобиля обнаружено более 200 компонентов, из которых явно неядовиты только 5. До 1 % СО содержит табачный дым. Так у горожанина курильщика в крови содержится 5% карбоксигемоглобина, а у некурящих – 1,5 %.

Диоксид углерода (СО₂). В отличие от монооксида углерода диоксид углерода образуется при полном окислении углеродсодержащего топлива. Атмосферный СО₂ находится в состоянии постоянного обмена с почвой, водами и живыми организмами, в результате чего создается постоянный кругооборот его в природе. Природными источниками поступления СО₂ в атмосферу являются вулканические извержения, выветривание содержащих углерод горных пород, микробиологический распад органических соединений над почвой и в почве, дыхание животных и растений, лесные пожары. Выбросу СО₂ противостоят процессы его фиксации из атмосферы: фотосинтез растений, растворение в морской воде, накопление соединений, богатых углеродом, и отложение богатых углеродом залежей горючих ископаемых.

Увеличение количества сжигаемого природного топлива с развитием индустриализации, особенно в течение последних 100 – 200 лет, привело к заметному повышению содержания СО₂ в атмосфере. В результате интенсивной обработки земли и создания новых пашен идет быстрое разрушение слоя гумуса почвы и ускоренный переход углерода в атмосферу. К этому добавляется вырубка лесов, особенно ликвидация тропической растительности, в которой издавна накопились огромные запасы углерода. Эти вырубки в значительной мере

способствуют нарушению равновесия между связыванием и выбросом углерода.

Попавший в атмосферу CO_2 остается в ней в среднем два - четыре года. За это время CO_2 повсеместно распространяется, входя в состав атмосферы. Влияние CO_2 выражается не только в токсичном действии на живые организмы, но и в способности поглощать ИК-лучи (вызывать «парниковый эффект»). Согласно такой модели при удвоении содержания CO_2 в атмосфере среднее глобальное увеличение температуры составляет 0,8 – 2,9 С. В тропиках потепление меньше среднего глобального, в полярных зонах – больше. При удвоении содержания CO_2 в тропосфере изменение климата с повышением температуры становится вполне вероятным, если не происходит никаких компенсирующих процессов – усиленное поглощение и рассеяние излучения в стратосфере из-за загрязнений в виде пыли и аэрозолей.

Оксиды азота. Природные поступления оксидов азота в атмосферу связаны в основном с электрическими разрядами, при которых образуется NO , а впоследствии – NO_2 . В очень небольших количествах NO_2 может выделяться в процессе ферментации силоса. Основная часть NO_x перерабатывается в почве микроорганизмами, причем образуется N_2O .

В последние годы постоянный выброс NO_x связан главным образом с развитием автотранспорта. Кроме того, тенденция к более полному использованию топлива также приводит к увеличению выбросов NO_x , так как повышение эффективности работы мотора связано с ростом температуры.

Образующийся главным образом естественным путем N_2O безвреден для человека, что позволяет использовать его для наркоза. Его роль в загрязнении воздуха заключается в способности при химических изменениях в стратосфере способствовать разрушению озона.

Роль NO и NO_2 оценивается совместно, так как в атмосфере эти газы встречаются только вместе. В дальнейшем они приходят в равновесие с N_2O_3 и N_2O_4 . Оксид азота не раздражает дыхательные пути, и поэтому человек может его не чувствовать. При вдыхании NO образует с гемоглобином нестойкое нитрозосоединение, которое быстро переходит в метгемоглобин, при этом Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} . Ион Fe^{3+} не может обратимо связывать O_2 и, таким образом, выходит из процесса переноса O_2 .

По мере удаления от источника выброса все большее количество NO переходит в NO_2 . Этот последний желто-коричневый газ особенно сильно раздражает слизистые оболочки. При контакте с влагой в организме образуются азотистая и азотная кислоты, которые, подобно многим другим кислотам, разъедают стенки альвеол легких.

1.3 Аэроионы

Под влиянием радиоактивного излучения и космических лучей происходит ионизация части молекул газов, находящихся в воздухе. В результате образуются группы молекул, несущих отрицательный или положительный заряд, это *легкие ионы*, их размер около 10^{-7} см. Электрический заряд также может быть связан со взвешенными частицами воды или пыли, имеющими размер около 10^{-5} см, это

тяжелые ионы. Как легкие так и тяжелые аэроионы могут иметь отрицательный и положительный заряд, с чем связано их движение в электрическом поле атмосферы – положительные ионы двигаются к поверхности земли, а отрицательные от нее. В результате возникает электрический ток. Расчеты и наблюдения показывают, что за счет радиационного излучения в 1 см^3 атмосферы в секунду образуется около 10 пар легких ионов. Концентрация легких ионов колеблется от нескольких десятков до 1000 в 1 см^3 . Тяжелых ионы в ландшафте обычно больше, чем легких, их число колеблется от сотен до сотен тысяч.

Установлено, что аэроионы влияют на здоровье человека, причем отрицательно заряженные легкие ионы оказывают благотворное действие. Особенно много таких ионов образуется на морском берегу во время прилива, вблизи водопадов и фонтанов, на берегах бурных горных рек. Наоборот, в сильно запыленном воздухе число легких ионов уменьшается. Имеются данные, что повышенное содержание положительно заряженных легких ионов на горных вершинах способствует возникновению горной болезни, что эти же ионы ухудшают самочувствие людей.

Таким образом, ионизация воздуха является важным гигиеническим фактором и должна стать составной частью геохимической характеристики ландшафта.

1.4 Органические компоненты атмосферы

Метан. Метан является одним из главных органических компонентов атмосферы Земли. Выделение его в составе болотного, рудничного и природного горючих газов было известно давно, однако факт присутствия метана во всей толще тропосферы был установлен только в 1948 г. Установлено участие метана в образовании озона в тропосфере в результате фотохимических реакций. Окисление метана в стратосфере служит одним из главных источников оксида углерода и весьма важных промежуточных частиц – гидропероксидных радикалов. Концентрация метана в воздухе над Северным полушарием колеблется в довольно широком интервале от 1,3 до 2,3 частей на миллион по объему (млн^{-1}), но чаще всего эта величина достигает 1,6– 1,7 млн^{-1} . Наиболее высокое содержание CH_4 (5 млн^{-1}) наблюдается в воздухе над территориями, в недрах которых имеются крупные залежи нефти, природного газа или каменного угля. Самые низкие концентрации обнаружены в атмосфере высокогорных районов. Отмечается уменьшение его концентрации зимой и летом и наличие двух максимумов, приходящихся на весну и позднюю осень. Значительные колебания концентрации CH_4 в приземном слое воздуха над сушей указывают на большое влияние на его содержание ряда местных факторов.

Изучение содержания метана в нижней тропосфере показало, что оно носит отчетливый сезонный характер: если в зимнее время наблюдалось почти одинаковое распределение CH_4 до высоты 5 км, то летом в том же слое воздуха наблюдается значительный градиент концентраций. По-видимому, концентрация CH_4 и его распределение в приземном слое воздуха зависит от соотношений между мощностью источников, интенсивностью процессов атмосферной диффузии и фотохимического окисления.

В стратосфере происходит дальнейшее уменьшение содержания CH_4 . Наиболее значительный градиент концентраций наблюдается в тропопаузе: на верхней границе тропосферы (14,5 км) – $1,58 \text{ млн}^{-1}$, а на высоте 19 км – $1,2 \text{ млн}^{-1}$. В верхних слоях стратосферы на высоте 50 км содержание CH_4 составляет всего $0,3 \text{ млн}^{-1}$. Исследования образцов воздуха из пузырьков в толще арктических льдов с возрастом 1100-2600 лет показали, что несколько столетий назад концентрация CH_4 составляла примерно половину современной величины. Заметное увеличение содержания CH_4 в атмосфере началось на рубеже XIX и XX вв. и с тех пор носит экспоненциальный характер. Сохранение нынешнего темпа роста концентрации CH_4 может привести к удвоению его содержания в тропосфере в ближайшие 35–40 лет. С 1915 г. скорость увеличения концентрации CH_4 возросла в 20 раз, что соответствует ежегодному приросту на 1,7 %. Содержание CH_4 в воздухе крупных городов значительно превосходит фоновое. Вызывает опасение, что увеличение количества метана в атмосфере приведет к накоплению тепла, так как он обладает способностью поглощать ИК–лучи (вызывать «парниковый эффект»).

Ацетилен. Ацетилен не относится к главным органическим компонентам атмосферного воздуха, но он часто используется в качестве трассера, характеризующего вклад автомобильного транспорта в загрязнение городского воздуха. Фоновые концентрации ацетилена $0,08\text{--}0,4 \text{ мкг/м}^3$. Так же, как и в случае с CH_4 , наблюдается градиент содержания C_2H_2 в нижних слоях тропосферы между обоими полушариями. В воздухе над сушей в сельских районах, как правило, отмечается более высокое содержание ацетилена ($5\text{--}7 \text{ мкг/м}^3$). Концентрация C_2H_2 быстро снижается с высотой.

Концентрация C_2H_2 в атмосфере городов может достигать значительных величин, в десятки и сотни раз превосходящих фоновые. Его содержание в городском воздухе сильно колеблется в течение суток. Чаще всего максимальные концентрации C_2H_2 приходятся на утренние часы и вечернее время.

Из-за малой реакционной способности C_2H_2 , время полураспада которого в атмосфере оценивается несколькими месяцами, он переносится на большие расстояния воздушными потоками и обнаруживается во всей толще тропосферы, а также в нижних слоях стратосферы.

Летучие углеводороды $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$. Помимо CH_4 и C_2H_2 в открытой атмосфере постоянно присутствуют сотни других легколетучих углеводородов. Большие количества легколетучих углеводородов содержатся над континентом. Общее количество углеводородов в воздухе зависит от вклада обоих источников и может изменяться за короткий промежуток времени более чем на порядок.

Основной природный источник поступления легколетучих углеводородов в атмосферу – растительность. В воздухе под пологом лесов различных типов обнаружено более десяти монотерпеновых и сесквитерпеновых углеводородов. Данные соединения участвуют во многих важных атмосферных процессах. Это относится прежде всего к таким реакционноспособным соединениям, как изопрен C_5H_8 и монотерпеновые углеводороды $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, которые при определенных условиях вступают в фотохимические реакции, приводящие к образованию озона и аэрозольных частиц в тропосфере.

Наиболее значительную фракцию органической компоненты воздушного бассейна городов составляют летучие углеводы $C_2 - C_{20}$. Суммарные концентрации углеводородов в городской атмосфере часто на два-три порядка превышают их количества в не городских районах. Наивысшие концентрации наблюдаются в городах, расположенных в котлованах или защищенных от ветров горами, так как длительное безветрие и частые температурные инверсии благоприятствуют накоплению загрязнителей.

Присутствующие в городской атмосфере углеводороды при подходящих условиях могут вступать в многочисленные превращения, приводящие к образованию вторичных загрязнителей, чрезвычайно вредных для здоровья человека (озон и другие окислители, альдегиды, аэрозоли и т. п.). Участие таких углеводородов в этих процессах зависит главным образом от их реакционной способности, определяющейся химическим строением. Поэтому для характеристики химической обстановки в атмосфере совершенно не достаточно знать общее содержание углеводородов, но необходимо иметь информацию об индивидуальном или хотя бы о групповом составе органических компонентов.

Кислород-, азот- и серосодержащие соединения. Наряду с углеводородами в атмосферном воздухе присутствуют многие их производные, содержащие различные функциональные группы. Вследствие большой реакционной способности время жизни этих соединений в атмосфере довольно мало и, как правило, не превышает нескольких часов, а иногда исчисляется минутами. Поэтому такие короткоживущие соединения часто могут быть обнаружены лишь в непосредственной близости от источников, из которых они поступают в атмосферу. Однако по сравнению с большинством углеводородов их производные, содержащие в составе молекул атомы кислорода, азота и серы, обладают высокой физиологической активностью и оказывают значительное влияние на качество среды обитания человека. Содержание многих из них в воздухе населенных пунктов нормировано уровнем предельно допустимой концентрации (ПДК) или ориентировочно-безопасным уровнем (ОБУВ) концентрации. Общее же число легколетучих производных углеводородов, присутствующих в атмосфере постоянно или хотя бы эпизодически, вероятно, очень высоко. Помимо компонентов природного происхождения, выделяемых живыми организмами или разлагающимися растительными и животными тканями, в воздух в тех или иных количествах поступают практически все соединения, являющиеся промежуточными и конечными продуктами промышленного органического синтеза: формальдегид, метанол, ацетонитрил, этиламин, этиленоксид, муравьиная кислота, ацетон, уксусная кислота, масляный альдегид, диэтиловый эфир, фенолы, этилнитрит, бензальдегид, бензофуран, ацетофенол и др.

Карбонильные соединения. Карбонильные соединения наряду с углеводородами являются постоянными компонентами земной атмосферы. Однако в отличие от углеводородов, источники которых расположены на поверхности Земли и связаны с жизнедеятельностью различных организмов или производственной деятельностью человека, многие карбонильные соединения образуются также непосредственно в атмосфере в результате ряда фотохимических

процессов. Это относится прежде всего к простейшему представителю класса – формальдегиду (CH_2O). В средних широтах Северного полушария фоновые концентрации CH_2O в воздушных массах, поступающих из морских районов, не превышают $0,5 \text{ мкг/м}^3$. Отмечается зависимость содержания CH_2O от погодных условий: максимальные концентрации, как правило, наблюдаются в теплую солнечную погоду, тогда как во время длительного ненастья и после выпадения осадков они резко уменьшаются. Максимальное содержание CH_2O наблюдается в утренние часы и ранним вечером, а минимальное – в ночное время. В течение недели самые высокие концентрации приходятся на рабочие дни, тогда как в субботу и воскресенье они значительно уменьшаются.

Алифатические альдегиды и кетоны присутствуют в атмосфере сельских районов. Количество их зависит в первую очередь от удаленности от городов и крупных автострад. Кетоны, так же как и ацетаты, являются активными растворителями и способны к растворению почти всех органических пленкообразователей лакокрасочных материалов. Наиболее часто используется ацетон CH_3COCH_3 . Это очень подвижная легкоиспаряющаяся жидкость с характерным острым запахом. На человека пары ацетона действуют раздражающе. При длительном вдыхании проявляются наркологические действия.

Спирты и карбоновые кислоты. Ответственными за поступление *n*-бутилового спирта в атмосферу являются некоторые микробиологические процессы, протекающие в верхних слоях почвы, в основном тундры. Спирты широко используются в качестве полупродуктов органического синтеза и растворителей в различных отраслях техники. Чаще всего применяются этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, бутиловый и изобутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ спирты. Применение метилового спирта CH_3OH , хотя и обладающего хорошей растворяющей способностью, ограничено из-за его высокой токсичности (при вдыхании паров или попадании в желудок поражает нервную и сосудистую системы и вызывает временную и постоянную слепоту). Спирты используются при производстве пластмасс и синтетического каучука, в качестве растворителей лакокрасочных материалов, как экстрагенты при извлечении жиров, а также как компонент автомобильных тормозных жидкостей.

Простейшие карбоновые кислоты появляются в воздухе городов главным образом в результате атмосферных фотохимических процессов. Максимальное содержание кислот может наблюдаться после выпадения атмосферных осадков. Это связано с высокой растворимостью их в воде.

Азот- и серусодержащие соединения. Азотсодержащие органические вещества не относятся к постоянным компонентам атмосферы, а появляются в ней эпизодически и лишь в небольших количествах. Тем не менее две группы соединений – *N*-нитрозамины и пероксиацилнитраты – привлекают к себе внимание. *N*-нитрозамины принадлежат к канцерогенным веществам, и одним из наиболее активных в этом отношении является простейший представитель ряда – диметилнитрозамин. Наибольшие количества его фиксируются в воздухе вблизи предприятий, производящих или использующих в качестве промежуточного продукта алкиламины и диалкилгидразины. В летние месяцы содержание

диметилнитрозамина в воздухе увеличивается в ночные часы, а днем, особенно в период максимальной солнечной радиации, заметно снижается. Это свидетельствует о разложении нитрозамина под действием солнечного света и других агентов, присутствующих в наибольших количествах в атмосфере в дневное время. Содержание пероксиацилнитратов в воздухе тоже зависит от уровня солнечной радиации, но зависимость эта носит иной характер: максимальные концентрации обычно наблюдаются около полудня или вскоре после него. Причина заключается в том, что эти соединения – вторичные загрязнители атмосферы, образующиеся в результате фотохимических процессов. Чаще всего в воздухе встречается пероксиацетилнитрат CH_3COOONO (ПАН), который при нормальных условиях представляет собой маслянистую жидкость с резким запахом. Его пары действуют раздражающе на слизистые оболочки и обладают сильным слезоточивым действием. ПАН является фитотоксином, отрицательно влияющим на развитие многих растений. Появление его в атмосфере городов служит признаком смоговой ситуации, опасной для здоровья населения.

Галогенсодержащие соединения. Галогенсодержащие производные углеводов являются одной из наиболее интенсивно изучаемых групп органических компонентов атмосферы. Фторхлоруглеводороды являются в основном антропогенными загрязнителями атмосферы. Промышленный выпуск фторхлоруглеводородов начался в середине 30-х годов XX века, и практически всё произведенное с того времени количество этих легколетучих и химически инертных соединений оказалось в атмосфере, что привело к возникновению ощутимого глобального фона. В открытой атмосфере обнаружено несколько десятков легколетучих галогенсодержащих органических соединений. В результате циркуляции атмосферы происходит проникновение этих долгоживущих компонентов в верхние слои тропосферы и постепенная диффузия в стратосферу. Фотодиссоциация под действием УФ-излучения солнца ($\lambda = 175\text{--}220$ нм) приводит к выделению хлора, который взаимодействует с озоном. Процесс носит циклический характер, причем атомы хлора выполняют роль катализатора. И поэтому даже относительно небольшое количество фторхлоруглеводородов может вызвать заметное уменьшение концентрации озона в стратосфере.

Около 25 % от общего количества хлора, входящего в состав органических компонентов, присутствует в атмосфере в форме метилхлорида, имеющего преимущественно биогенное происхождение. Остальные 75 % приходятся на долю других хлорсодержащих соединений, поступающих из антропогенных источников. Примерно половина из этого количества хлора входит в состав фторхлоруглеводородов. Определение распределения галогенуглеводородов в толще атмосферы показало, что в тропосфере концентрация большинства из них слабо зависит от высоты. В пределах тропопаузы и в нижних слоях стратосферы в целом происходит уменьшение концентраций. Если в средних слоях тропосферы большинство галогенуглеводородов распределено довольно равномерно, то в приземном слое воздуха над континентами иногда наблюдается повышение концентрации.

1.5 Температурный профиль атмосферы

Высотные исследования атмосферы выявили сложную её структуру. По характеру изменения температуры с увеличением высоты можно выделить несколько слоев, разделенных узкими переходными зонами – паузами. Тропосфера характеризуется средним вертикальным градиентом температуры $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{км}$. Высота верхней границы тропосферы меняется от 8 км в полярных широтах до 16 – 18 км над экватором. От более высокого слоя – стратосферы – тропосферу отделяет сравнительно тонкая зона – тропопауза. Высота тропосферы в различных широтах меняется не монотонно, а имеет разрывы. В стратосфере температура остается приблизительно постоянной до высоты 25 км, а затем постепенно возрастает до 265 – 270 К на нижней границе стратопаузы (около 55 км). Расположенная выше мезосфера характеризуется новым понижением температуры до 190 – 180°К на высоте 80 км. Над ней находится отделенная переходным слоем термосфера, в которой кинетическая температура почти равномерно увеличивается с высотой до 1000–1500 К. Изменения температуры в различных слоях атмосферы связаны с изменением в них химического состава воздуха (рис.1.1).

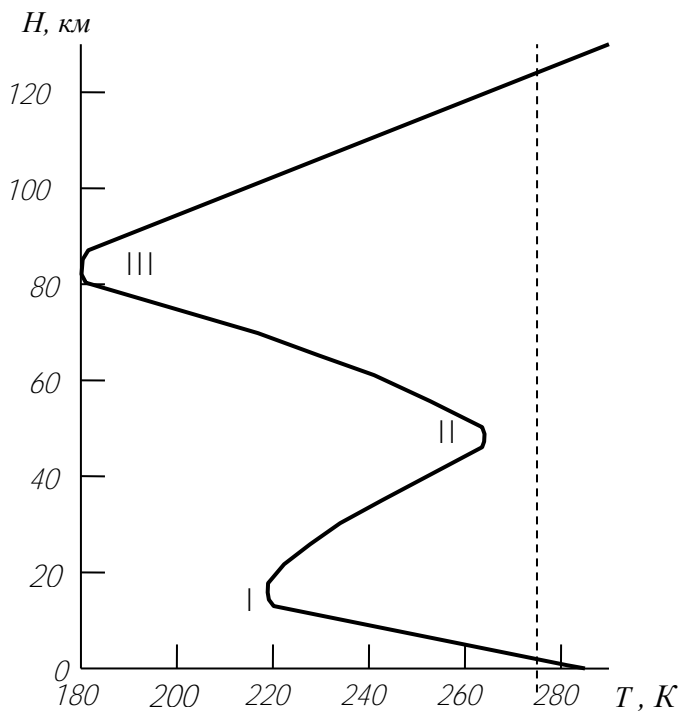


Рис.1.1. Температурный профиль атмосферы

Атмосфера Земли состоит преимущественно из азота и кислорода с небольшой примесью других газов. В целом область ниже 90 км характеризуется интенсивным перемешиванием и поэтому имеет довольно постоянный состав. Одной из наиболее важных переменных по количеству составных частей атмосферы является водяной пар. Содержание паров воды быстро уменьшается с высотой вплоть до тропопаузы. В стратосфере оно чрезвычайно мало (около $2 \cdot 10^{-8}\%$) и мало зависит от высоты. Водяной пар является одним из поглотителей

солнечной энергии и теплового излучения земной поверхности, поэтому уменьшение его концентрации с высотой приводит к снижению температуры. Решающее влияние на тепловой режим стратосферы оказывает содержание в ней озона. Нагревание воздуха стратосферы происходит благодаря поглощению ультрафиолетовой радиации Солнца озоном. В мезосфере концентрации озона и паров воды ничтожны, поэтому температура в ней ниже, чем в тропосфере и стратосфере. Рост температуры в термосфере связан с поглощением жесткой компоненты солнечной радиации молекулами и атомами кислорода и азота. В этой области наблюдается наиболее значительное изменение химического состава воздуха с высотой: по мере удаления от земной поверхности вследствие гравитационной сепарации атмосфера обогащается более легкими газами. Если в слое, расположенном на высоте 100–200 км, основными компонентами все еще остаются азот и кислород, то выше 600 км преобладают гелий и водород.

2 ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ

Основной задачей атмосферной химии является описание глобальных балансов присутствующих в атмосфере химических соединений. Особенности баланса данного компонента сказываются на его пространственном распределении, определяют значимость его вклада в радиационный режим и, тем самым, в динамику атмосферы, влияют на санитарно-гигиенические характеристики воздуха и т. д. Для сбалансированного бюджета того или иного компонента необходимо знать все его источники и механизмы удаления, называемые стоками. Важнейшей характеристикой бюджета компонента служит его время пребывания в атмосфере. Под временем пребывания понимают промежуток времени между поступлением компонента в атмосферу и стоком из нее. Эта величина неодинакова для каждой из молекул. Величина пребывания одного и того же компонента в тропосфере и стратосфере, а часто и в разных полушариях, неодинакова, поэтому она имеет смысл только в приложении к определенному атмосферному резервуару.

Скорость поступления компонента и скорость его стока являются аддитивными величинами. Скорость поступления определяется эмиссией из природных и антропогенных источников, а для очень многих соединений – еще и скоростью образования непосредственно в атмосфере в результате химических реакций.

Стоки включают в себя процессы переноса в другие резервуары (например, из тропосферы в стратосферу), сорбцию и осаждение на подстилающую поверхность и, наконец, процессы химической трансформации компонента в атмосфере. Перенос из одного резервуара в другой характерен для компонентов с достаточно большим временем пребывания. Осаждение на подстилающую поверхность играет особенно большую роль в случае малолетучих соединений, входящих в состав аэрозольных частиц. Основным стоком большинства летучих компонентов служат химические реакции в атмосфере.

На рисунке 2.1. в упрощенном виде показаны основные типы химических превращений в нижних слоях атмосферы. Электронно-возбужденные молекулы

соединений вступают в многоступенчатые (для простоты на схеме рассмотрены только две ступени) газофазные фотохимические реакции, которые служат, с одной стороны, стоками, а с другой – источниками новых соединений, продуктов частичного окисления и деструкции исходных компонентов. Другим направлением является сорбция газообразных примесей частицами твердых и жидких аэрозолей и последующие химические превращения в конденсированной фазе. Эти реакции могут идти как на свету, так и в темноте. Очевидно, что значительную роль в последних процессах играют катализаторы, в качестве которых, скорее всего, выступают минеральные компоненты атмосферы. На каждой из этих стадий образуются конечные неорганические продукты окисления (вода и оксиды углерода), а некоторые промежуточные могут частично выводиться из атмосферы благодаря процессам мокрого и сухого осаждения. Трудно оценить роль того или иного направления в формировании стоков отдельных соединений. Можно только предположить, что гетерогенные процессы особенно важны в химии городской атмосферы, содержащей большое количество аэрозолей.

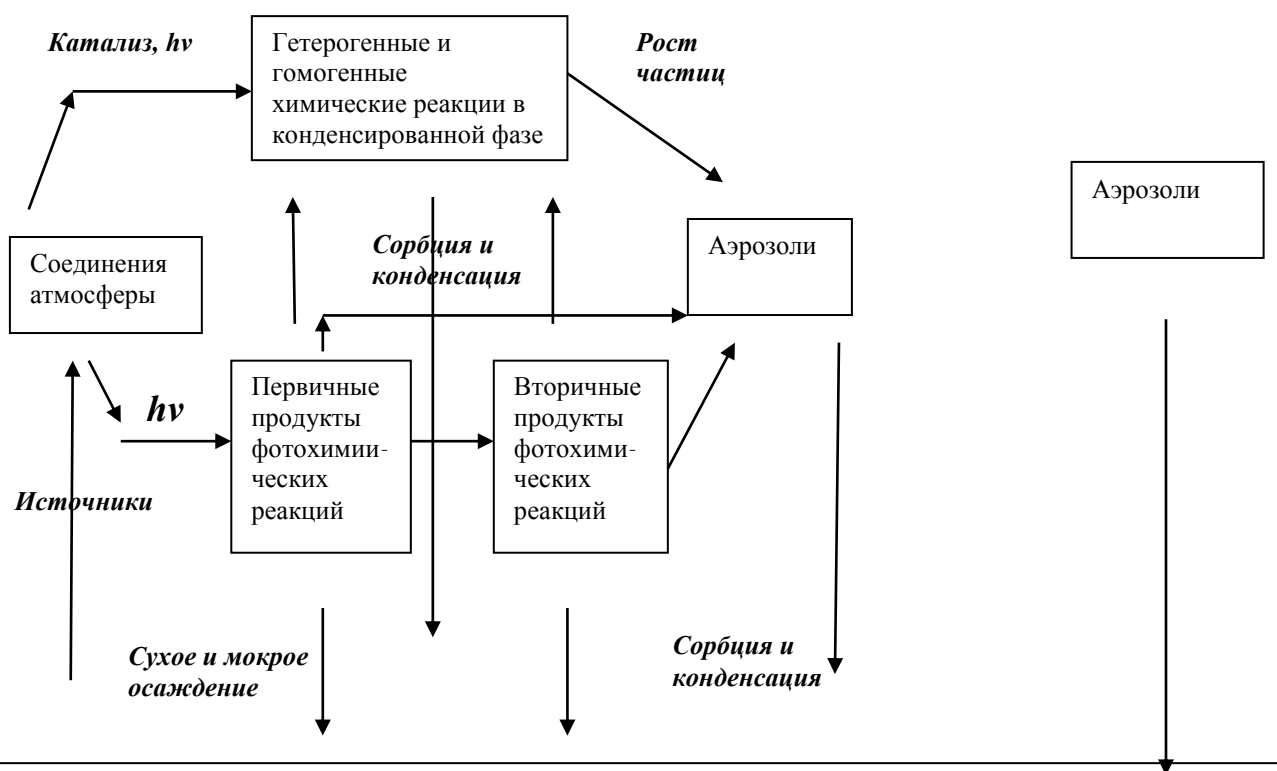
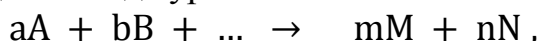


Рис. 2.1. Превращения летучих компонентов в атмосфере

Химическая кинетика дает ценную информацию о числе молекул или иных частиц, участвующих в реакции, и о промежуточных стадиях процесса, т. е. сведения без которых невозможно судить о механизме реакции. Основное положение химической кинетики заключается в том, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов.

Если записать реакцию в виде уравнения



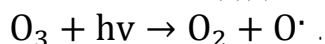
то скорость реакции v будет равна

$$v = k [A]^a \cdot [B]^b \dots$$

Сумма показателей степеней $a + b + \dots = n$ называется порядком реакции. Скорость реакции можно выразить через уменьшение концентраций одного из реагирующих веществ в виде дифференциального уравнения:

$$v = - \frac{d[A]^a}{dt} = \frac{d[B]^b}{dt} = \dots$$

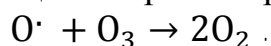
Первый порядок соответствует реакциям разложения. Примером такой реакции может служить разложение озона под действием солнечного света:



Ей соответствует уравнение первого порядка

$$v = k_1 [O_3] = - \frac{d[O_3]}{dt}$$

Взаимодействие образовавшегося в данной реакции атома кислорода с другой молекулой озона дает пример реакции второго порядка:

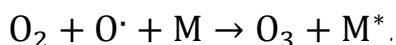


с кинетическим уравнением:

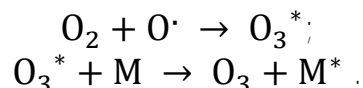
$$v = k_2 [O \cdot] \cdot [O_3] = - \frac{d[O \cdot]}{dt} = - \frac{d[O_3]}{dt}$$

Коэффициент пропорциональности k называется *константой реакции* и имеет физический смысл удельной скорости процесса, когда концентрация каждого из реагентов равна единице.

Реакции более высокого порядка редки, так как вероятность одновременного столкновения трех и более частиц крайне мала. Однако известны многочисленные реакции в атмосфере, подчиняющиеся уравнениям третьего порядка. Примером служит взаимодействие атомарного и молекулярного кислорода с образованием озона:



Роль «третьего» (M) выполняет молекула азота или кислорода. Последние не изменяются химически, но принимают на себя избыток выделившейся при реакции энергии (M^*) и тем самым стабилизируют молекулу озона. Эта реакция протекает в две стадии, называемые элементарными. На первой стадии происходит образование возбужденной молекулы озона, а на второй избыток энергии передается молекуле M:



Скорость этой реакции выражается в виде

$$v = k_3 [O \cdot] \cdot [O_2] \cdot [M] = - \frac{d[O \cdot]}{dt}$$

Скорость химической реакции сильно зависит от температуры. Один из важнейших законов химической кинетики, дающий наибольшую информацию о механизме реакции, связывает константу ее скорости с температурой – закон

Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \text{ где}$$

- A – предэкспоненциальный множитель, частотный фактор, показывающий число столкновений в 1 см^3 за 1 с при концентрации 1 моль/см^3 ;
- e – основание натуральных логарифмов;
- E – энергия активации реакции, Дж/моль;
- R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$);
- T – температура, К.

Молекулы вступают в реакцию, только если их энергия равна E или превышает ее. Таким образом, *энергия активации* – это избыток энергии, который необходим молекулам реагентов (в сравнении со средней энергией молекул газа) для прохождения реакции. Физический смысл энергии активации для обратимого процесса можно представить схемой $A + B \leftrightarrow C + D$ (рис.2.2.).

Средние энергии исходных молекул, продуктов и активированных молекул представлены на нем уровнями энергии. При этом E_1 – энергия активации прямой реакции, а E_2 – обратной. Разница между ними $E_1 + E_2 = \Delta H$ называется *теплотой (энтальпией) реакции*.

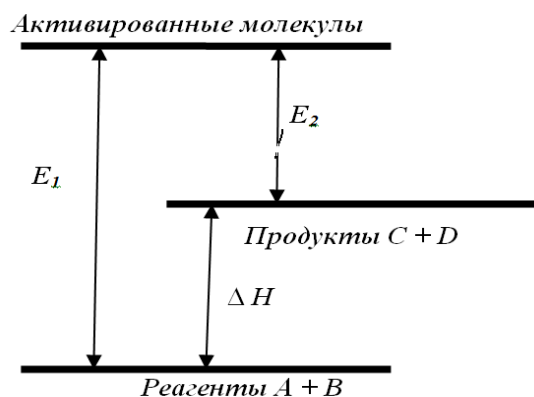


Рис.2.2. Схема уровней энергии реагентов, активных молекул и продуктов реакции.

Активация молекул осуществляется благодаря бимолекулярным столкновениям, которые тем чаще, чем выше температура. Для атмосферных реакций, обычно происходящих при довольно низких температурах, важным фактором активации является солнечный свет. При этом поглощение энергии часто приводит к разрыву связей в молекулах с образованием свободных радикалов.

Свободные радикалы имеют орбиталь с неспаренным электроном, и поэтому

они обладают высокой реакционной способностью и могут существовать только лишь очень короткое время.

Реакции, инициируемые квантами света, называются *фотохимическими*. Поглощение света с длиной волны менее 800 нм (граница красной области видимого света) приводит к изменениям электронной, вращательной и колебательной энергии молекул. В общем случае при поглощении кванта света с частотой ν могут проходить следующие процессы:

- образование электронно-возбужденных молекул:
$$A + h\nu \rightarrow A^*;$$
- дезактивация за счет флуоресценции $A^* \rightarrow A + h\nu^*$;
- дезактивация (тушение) за счет соударения с другими молекулами $A^* + Q \rightarrow A + Q^*$;
- диссоциация $A^* \rightarrow B + C$.

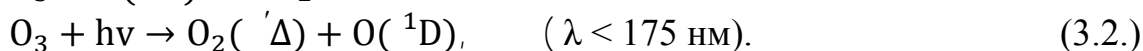
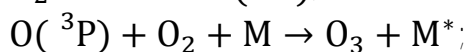
Согласно закону Эйнштейна каждый квант поглощенного света вызывает элементарную химическую реакцию. Однако после поглощения могут происходить побочные процессы (тушение и т. д.), поэтому число молекул, подвергающихся химической реакции при поглощении кванта света, обычно отличается от единицы.

3. РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ЧАСТИЦЫ В АТМОСФЕРЕ

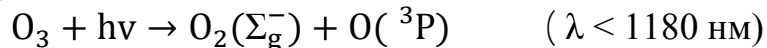
Химические превращения в тропосфере и стратосфере инициируются главным образом продуктами фотолиза таких молекул, как O_3 , O_2 , N_2O и NO_2 .

3.1 Озон

Важнейшим компонентом, определяющим химию стратосферы, является озон. Главные процессы, ответственные за цикл озона в стратосфере, описываются реакциями (цикл Чепмена)



Выделение тепловой энергии при разложении озона в реакциях 3.1 и 3.2 приводит к образованию инверсионного слоя на высотах примерно от 15 до 50 км. Максимум равновесной концентрации озона приходится на высоту около 25 км. В приземистых слоях воздуха присутствие озона связывают как с процессами переноса их стратосферы, так и с его образованием в результате ряда фотохимических реакций с участием оксидов азота и органических веществ. Фотолитическое разрушение озона происходит под действием света видимой области с длиной волны менее 1180 нм. При этом образуется молекулярный и атомарный кислород в основном состоянии:



где:

($^1\Delta$) – метастабильное возбужденное состояние

молекулы, не отличающиеся высокой реакционной способностью;

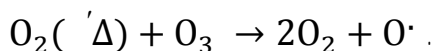
(1D), – метастабильное состояние атома;

(3P – атом в основном состоянии;

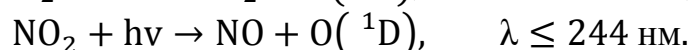
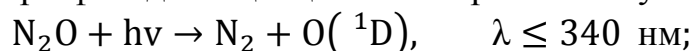
(Σ_g^-) – молекула в основном состоянии.

3.2 Молекулярный и атомарный кислород

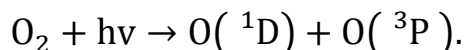
При фотолизе озона светом с длиной волны менее 310 нм происходит образование молекулярного кислорода в метастабильном возбужденном состоянии $O_2(^1\Delta)$ по уравнению 3.2 со средним временем жизни в стратосфере 64,6 мин. Наибольшие концентрации его наблюдаются на высотах 30–80 км с максимумом $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ на высоте 50 км. Молекула $O_2(^1\Delta)$ не отличается высокой реакционной способностью. С наибольшей скоростью она реагирует с озоном:



В химии стратосферы более важное значение имеет вторая частица, образующаяся в реакции 3.2 – $O(^1D)$, метастабильный кислород. Его образование наблюдается также при фотодиссоциации некоторых молекул:

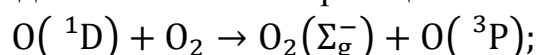


В верхних слоях стратосферы он образуется вместе с атомом кислорода в основном состоянии при поглощении света с длиной волны менее 175 нм по уравнению

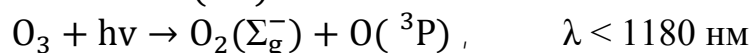
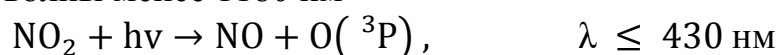


Метастабильный кислород – активная частица с временем жизни около 110 с. Его химическое и физическое тушение происходит с большой скоростью. В заметных концентрациях он обнаруживается только на высотах более 20 км.

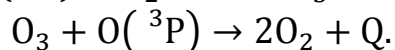
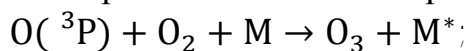
Сток $O(^1D)$ происходит в основном по реакции:



Атомарный кислород в основном состоянии $O(^3P)$ в тропосфере образуется при разложении диоксида азота светом с $\lambda < 430 \text{ нм}$ и озона при облучении светом с длиной волны менее 1180 нм



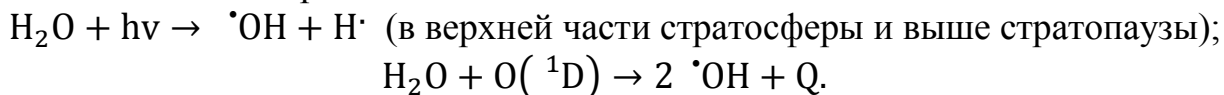
$O(^3P)$ участвует в образовании и разложении озона в реакциях



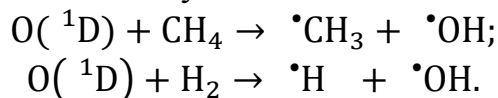
3.3 Гидроксильный и гидропероксидный радикалы

Гидроксильный радикал $\cdot OH$ образуется в результате фотолиза воды и как промежуточная частица в некоторых реакциях. Прямая фотодиссоциация воды происходит, очевидно, только в верхней стратосфере и выше стратопаузы. В

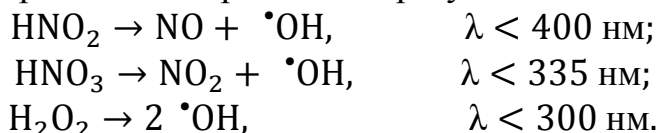
стратосфере основным процессом образования $\cdot OH$ является реакция H_2O с метастабильным кислородом:



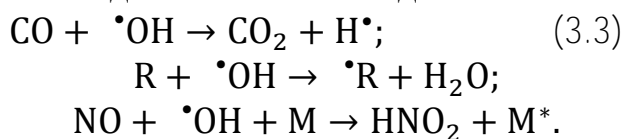
Дополнительным источником служит окисление метана и водорода:



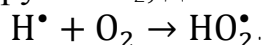
В тропосфере гидроксильный радикал образуется также в реакциях:



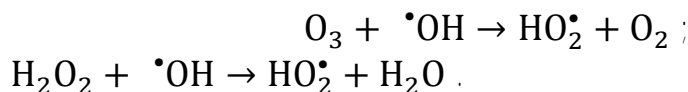
Главным стоком $\cdot OH$ в тропосфере считаются его реакции с оксидом углерода, органическими соединениями и оксидом азота:



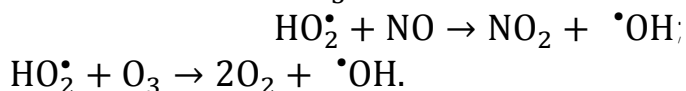
Окисление оксида углерода до CO_2 – завершающая стадия разложения углеводородов и их производных в атмосфере. Образующийся в реакции 3.3. атомарный водород быстро реагирует с O_2 , давая гидропероксидный радикал $HO_2\cdot$:



Он образуется также в тропосфере при разложении O_3 и H_2O_2 гидроксильным радикалом:



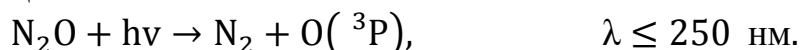
Установлено, что гидропероксидный радикал является важной промежуточной частицей в процессах горения и образования фотохимического смога. Он активно участвует в окислении NO и O_3 :



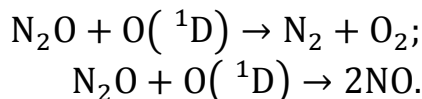
Гидропероксидный радикал примерно равномерно распределен на высотах 5–30 км с концентрациями порядка $10^7 - 10^8 \text{ см}^{-3}$.

3.4 Оксиды азота

Оксид азота (I) N_2O , выделяемый почти исключительно почвенными микроорганизмами, устойчив в тропосфере. Выше тропоспаузы он подвергается фотолизу по реакции:

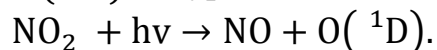


В стратосфере другим стоком для N_2O служит реакция с метастабильным атомарным кислородом:

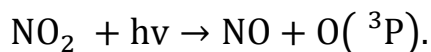


Оба процесса протекают с примерно одинаковой скоростью.

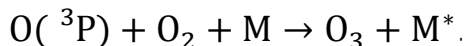
Диоксид азота NO_2 при облучении с длиной волны менее 244 нм разлагается в стратосфере с образованием $O(^1D)$ по уравнению



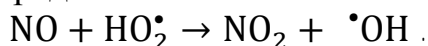
Свет с большей длиной волны (244 - 398 нм) приводит к NO и атомарному кислороду в основном состоянии:



Последний легко вступает во взаимодействие с молекулой кислорода, в результате чего образуется озон

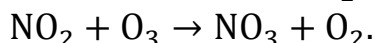
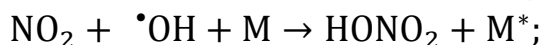
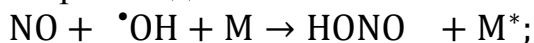


Оксид азота вновь окисляется до NO_2 гидропероксидным радикалом с выделением гидроксильного радикала

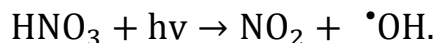
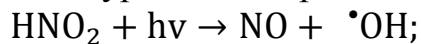


Образовавшиеся в результате такого цикла $O(^3P)$, O_3 и радикал $\cdot OH$ инициируют окисление углеводородов. Особенно активно такие процессы протекают в сильно загрязненной атмосфере городов, в которых основным источником оксидов азота служит автомобильный транспорт.

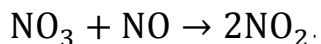
Цикл соединений азота в тропосфере дополняется образованием азотистой кислоты, а также азотной и триоксида азота:



Разложение кислот происходит по уравнениям реакций



Триоксид распадается при взаимодействии с NO

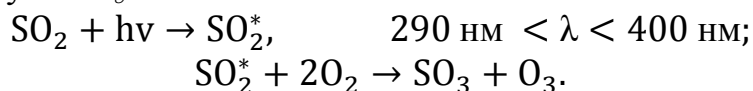


3.5 Соединения серы

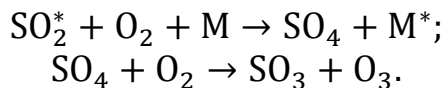
Диоксид серы поступает в атмосферу при сжигании ископаемого топлива, а также с вулканическими газами и благодаря жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. Поглощение солнечного света в области 340–400 нм приводит к появлению в атмосферном воздухе фотовозбужденных молекул в триплетном состоянии $SO_2(^3B_1)$. Время жизни таких частиц в отсутствие столкновений около 8мс. При поглощении света в области 290–340 нм образуются синглетные возбужденные молекулы $SO_2(^1A_1)$ со временем жизни 42 мкс. Столкновение их с молекулами кислорода или азота приводит к образованию триплетного диоксида серы в состоянии $SO_2(^3B_1)$. Средние концентрации SO_2 в тропосфере находятся на уровне $0,2 \text{ млрд}^{-1}$. тогда как в воздухе городов они могут превышать эту величину в десятки раз.

Основным окислителем соединений серы в тропосфере выступают свободные радикалы. Окисление диоксида серы может протекать в газовой фазе, в твердой фазе (окислению предшествует адсорбция) и в жидкой фазе (окислению предшествует абсорбция).

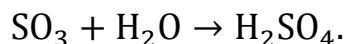
Основной механизм процесса газофазного окисления связан с образованием диоксида серы в возбужденном состоянии, который реагируя с молекулярным кислородом, образует SO_3 :



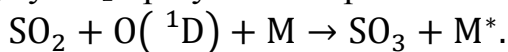
или реакцией с участием третьего тела:



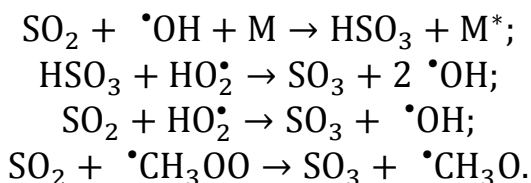
Образующийся SO_3 вступает во взаимодействие с молекулой воды:



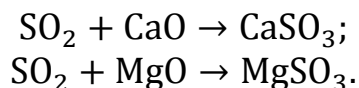
Реакция окисления SO_2 значительно ускоряется, если в воздухе содержатся оксиды азота или углеводороды. В этом случае становится возможным протекание процессов с участием атомарного кислорода и свободных радикалов. Атомарный кислород окисляет молекулу SO_2 при участии третьего тела:



Т.к. время существования диоксида серы в приземном слое воздуха не высоко, следует, что данная реакция не играет существенной роли в трансформации соединений серы в тропосфере, а ведущая роль в этом процессе принадлежит свободным радикалам. Взаимодействие протекает по следующим реакциям:



Получающийся серный ангидрид легко взаимодействует с частицами атмосферной влаги и образует растворы серной кислоты, которые, реагируя с аммиаком или ионами металлов, частично переходят в соответствующие сульфаты. В основном это сульфаты аммония, натрия и кальция. Образование сульфатов происходит и в процессе окисления на поверхности твердых частиц, присутствующих в воздухе. В этом случае стадии окисления предшествует адсорбция, часто сопровождающаяся химической реакцией (второй путь окисления диоксида серы):



Оксиды железа, алюминия, хрома и других металлов, которые также могут находиться в воздухе, резко ускоряют процесс окисления диоксида серы.

Третий путь окисления диоксида серы в тропосфере связан с предварительной абсорбцией SO_2 каплями атмосферной влаги. В дождливую погоду и при высокой влажности этот путь окисления может стать основным в процессе трансформации диоксида серы. В качестве окислителя в природных условиях часто выступает пероксид водорода. При высоких значениях рН, когда в растворе в основном находятся ионы SO_3^{2-} , скорость окисления заметно возрастает. Конечным продуктом окисления, как и в случае окисления в газовой фазе, является серная кислота, которая в дальнейшем может перейти в сульфаты.

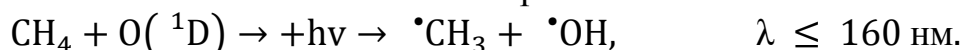
4 АТМОСФЕРНАЯ ХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

4.1 Фотохимическое окисление метана

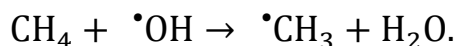
Углеводороды, выделяемые поверхностными источниками, попадая в атмосферу, включаются в реакции, конечным относительно стабильным продуктом которых является оксид углерода. Простейший из углеводородов – метан – отличается малой реакционной способностью и, следовательно, имеет большое среднее время пребывания в атмосфере. Поэтому для него ощутимым стоком из тропосферы служит диффузия в стратосферу. Химические превращения, происходящие с метаном в тропосфере и стратосфере, в общих чертах сходны, отличаются только начальными стадиями окисления на разных высотах. В стратосфере происходит фотолиз под действием света с длиной волны менее 160 нм.



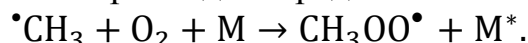
В средних слоях стратосферы окисление начинается при взаимодействии с метастабильным атомарным кислородом.



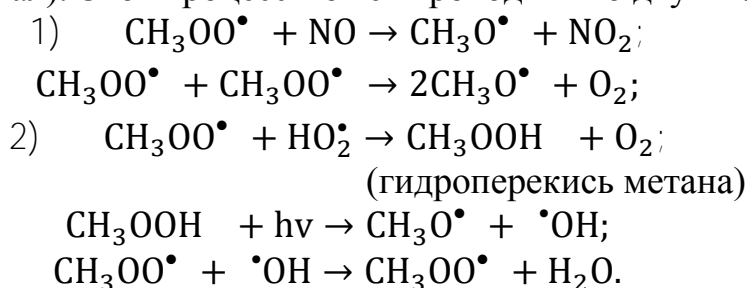
В нижней стратосфере и в тропосфере, куда не проникает коротковолновая солнечная радиация и где мала концентрация атомов кислорода в состоянии $\text{O}({}^1\text{D})$, основным процессом является атака $\cdot\text{OH}$:



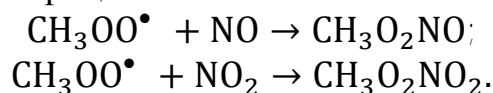
Основным процессом стока образовавшегося метильного радикала $\cdot\text{CH}_3$ является его взаимодействие с молекулой кислорода, при этом образуется другая неустойчивая частица – метилпероксидный радикал:



В условиях открытой атмосферы последний разлагается с образованием $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ (метоксильный радикал). Этот процесс может проходить по двум направлениям:

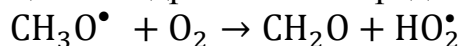


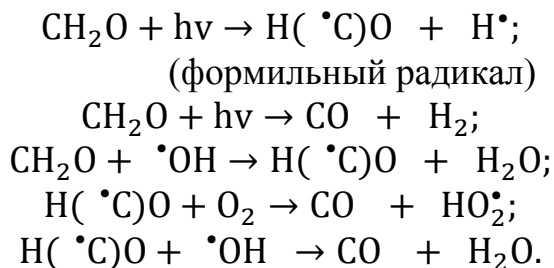
Могут протекать побочные процессы:



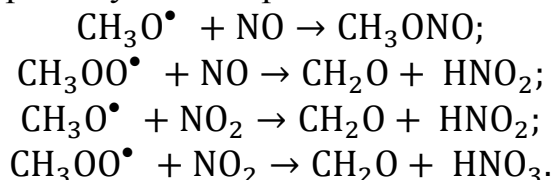
Образовавшиеся продукты неустойчивы и под действием света вновь распадаются на исходные компоненты.

Атака метоксильным радикалом $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ кислорода приводит к образованию формальдегида, который подвергается фотолизу в ближней ультрафиолетовой области или вступает в реакцию с гидроксильным радикалом:

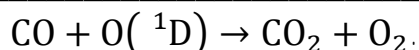
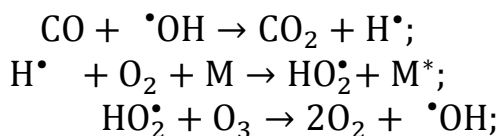




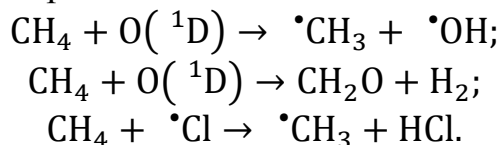
Также возможны промежуточные реакции:



Роль метана в цикле озона может быть продемонстрирована следующей последовательностью реакций с участием конечного продукта окисления - оксида углерода:



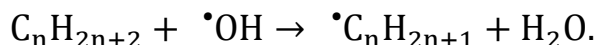
Образование и расходование таких важных радикалов, как $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$ указывает на значимость процессов окисления метана в формировании бюджета озона в верхней тропопаузе. Определенное влияние на цикл озона в стратосфере могут оказывать следующие реакции:



Считается, что фотохимическое окисление метана является главным источником окисления оксида углерода в атмосфере.

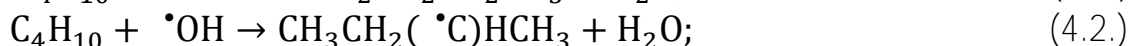
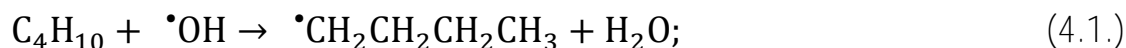
4.2 Фотохимическое окисление гомологов метана

Фотохимическое окисление гомологов метана протекает по механизму, имеющему много общего с механизмом процессов для метана. Первой стадией является образование алкильного радикала при взаимодействии с гидроксильным радикалом



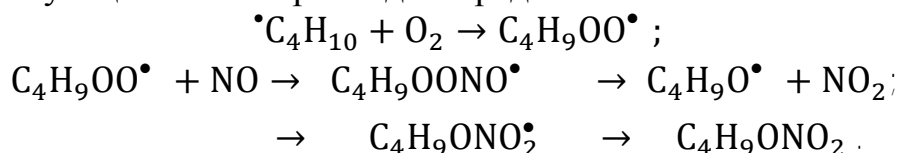
Наличие углерод-углеродных связей в молекулах алканов приводит к появлению новых направлений в реакциях фотохимического окисления в сравнении с метаном, т. е. происходит расщепление - C - C - связей и дальнейшая изомеризация промежуточно образующихся радикалов. n-Бутан является типичным представителем гомологического ряда насыщенных углеводородов, он позволяет показать все стадии, характерные и для более высоких гомологов, и в то же время достаточно прост. Атака гидроксила может происходить по метильной или метиленовой группе и приводить к образованию первичного или вторичного

радикала:

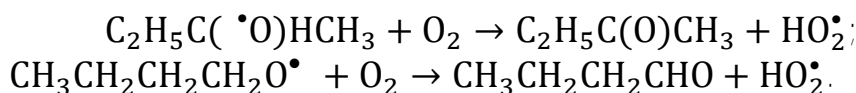


Отщепление вторичного атома идет с большей скоростью, вследствие чего реакция на 85 % протекает по направлению (4.2.).

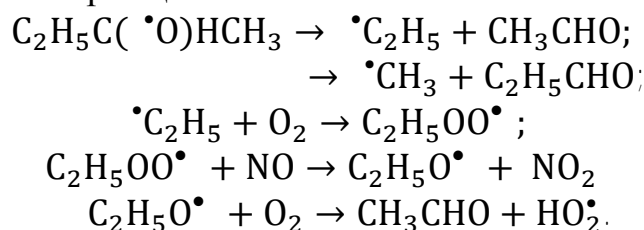
Бутильные радикалы при столкновению с молекулами кислорода воздуха дают соответствующие алкилпероксидные радикалы:



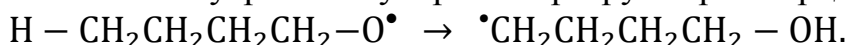
Образовавшиеся в результате реакций бутоксильные радикалы в дальнейшем подвергаются превращениям по одному из трех возможных направлений. Первое – взаимодействие с молекулой кислорода, приводящее к образованию карбонильного соединения:



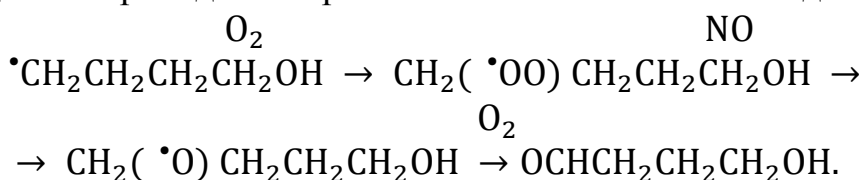
Второе направление – расщепление – C – C - связи:



Третье направление - внутримолекулярная перегруппировка радикала:



Дальнейшие превращения образовавшегося в результате перегруппировки алкильного радикала приводят к образованию оксимасляного альдегида:



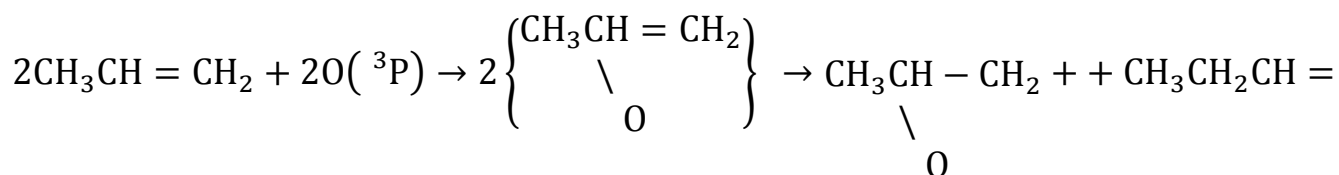
4.3 Фотохимическое окисление алкенов

Алкены, содержащие в составе молекулы двойную углерод-углеродную связь, отличаются высокой реакционной способностью. Вследствие ненасыщенности молекулы на первый план выступают процессы присоединения различных частиц, таких как атомарный кислород $O(^3P)$, гидроксильный радикал и озон. Наименее реакционноспособными оказываются неразветвленные гомологи этилена с концевой двойной связью. Появление алкильного заместителя во втором положении несколько активизирует молекулу. С большей скоростью протекают реакции алкенов с ди-, три- и тетраалкилзамещенными двойными связями. Высокая реакционная способность присуща также сильнонапряженным молекулам циклоалкенов, особенно циклопентенов. Наиболее изучены механизмы фотохимического окисления этилена и пропилена. Хотя эти углеводороды

относительно малореакционноспособны, роль их в химии атмосферы велика. Они поступают в атмосферу как из природных, так и антропогенных источников. На долю этилена и пропилена приходится более 60 % от общего количества алкенов, выделяющихся с отработавшими газами автотранспорта в воздушный бассейн городов.

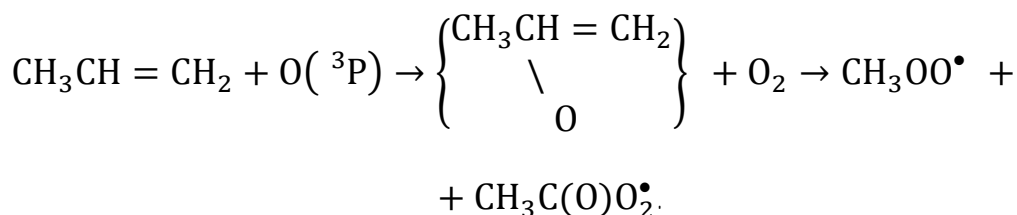
Реакции пропилена с $O(^3P)$. Атомарный кислород активно реагирует с пропиленом, присоединяясь к двойной связи. На первой стадии процесса происходит образование мостиковой структуры, стабилизация которой приводит к образованию пропиленоксида или пропионового альдегида, последующее взаимодействие с молекулярным кислородом – к разрыву $-C-C-$ связи:

1-ая стадия

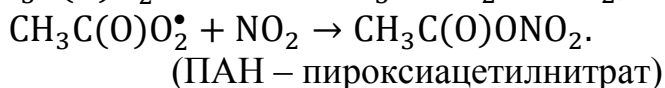
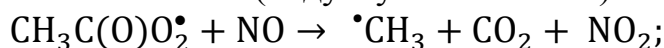
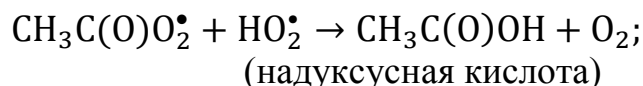


O ; (пропиленоксид)
(пропионовый альдегид)

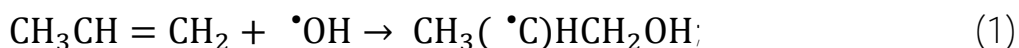
2-ая стадия



Сток радикалов происходит при взаимодействии с гидропероксидным радикалом и оксидами азота

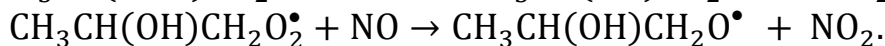
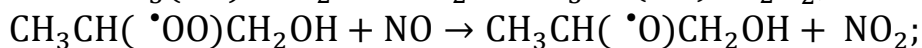
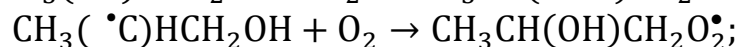
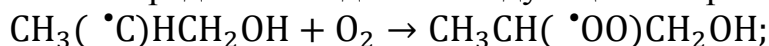


Окисление пропилена гидроксильным радикалом. Присоединение гидроксильного радикала происходит по одному из атомов углерода двойной связи:



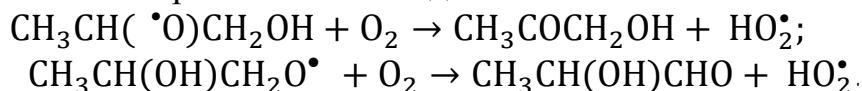
Преимущественно процесс идет по реакции (1).

Сток образовавшихся радикалов идет по следующим направлениям:

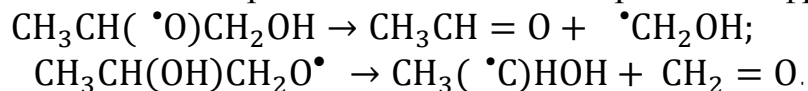


При взаимодействии образовавшихся радикалов с молекулярным кислородом

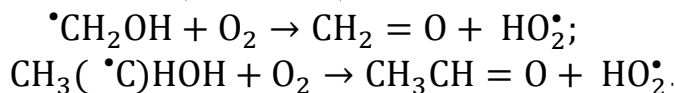
происходит образование карбонильных соединений:



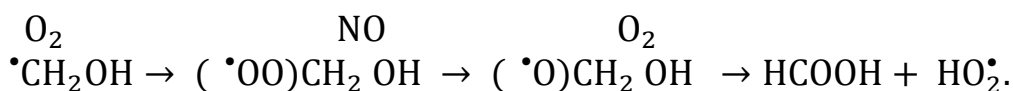
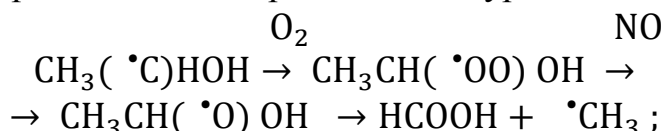
Другим направлением стока радикалов является их распад на фрагменты:



Далее происходит стабилизация частиц:



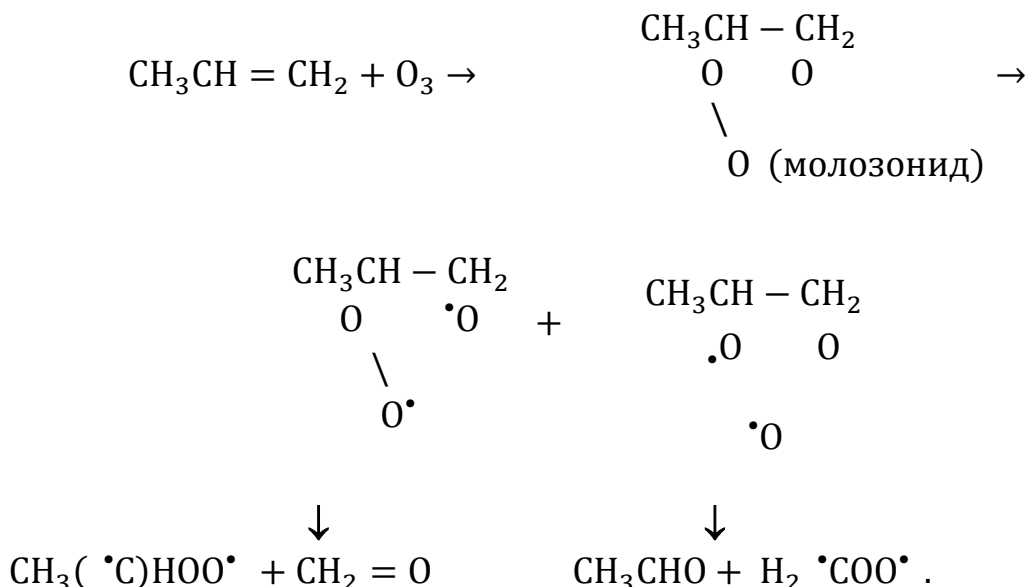
Процесс может происходить с образованием муравьиной кислоты:



Реакция пропилена с озоном.

Скорость взаимодействия пропилена с озоном относительно мала по сравнению со скоростью взаимодействия с $\text{O}({}^3\text{P})$ или $\cdot\text{OH}$. Однако реакция с озоном служит основным стоком алкенов, так как концентрация O_3 даже в незагрязненном воздухе в средних слоях тропосферы примерно в 10^6 – 10^8 раз выше концентрации радикалов гидроксильного радикала и атомарного кислорода.

Основными процессами данного взаимодействия являются образование молозонида и его последующая фрагментация с образованием бирадикалов:



Сток бирадикалов может проходить по трем направлениям:

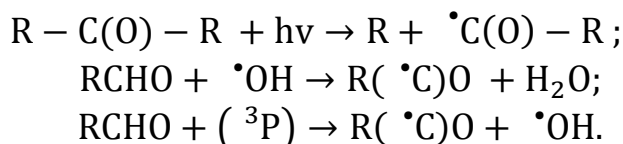
- 1) взаимодействие с карбонильными соединениями приводит к образованию изоозонидов;

- 2) образование промежуточных частиц с последующей изомеризацией и фрагментированием;
- 3) окисление оксидами азота.

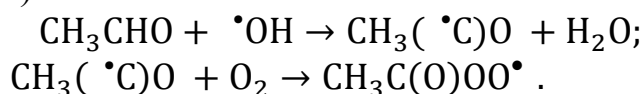
Окисление терпеновых углеводородов $(C_5H_8)_n$ инициируется реакциями присоединения фотозвужденного молекулярного кислорода, озона или гидроксильного радикала и происходит через последовательность элементарных реакция, имеющих большое сходство с постулированными для алифатических олефинов. Среди продуктов их полного окисления обнаружены формальдегид, ацетальдегид, муравьиная кислота, оксид углерода. Вследствие высокой реакционной способности терпеновых углеводородов среднее время пребывания их в атмосфере небольшое. Это является доказательством тому, что они не накапливаются в атмосфере в больших количествах даже вблизи источников эмиссии.

4.4 Фотохимическое окисление производных углеводородов

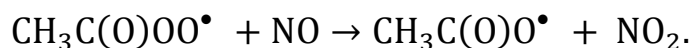
Карбонильные соединения выделяются не только антропогенными и природными источниками с поверхности Земли, но также образуются в атмосфере в результате окисления различных углеводородов. Их роль в атмосферных химических процессах велика, так как они являются предшественниками свободных радикалов. Образование радикалов происходит при фотолитическом разложении карбонильных соединений и при реакциях с такими активными частицами, как $O(^3P)$ и $\cdot OH$. Для альдегидов и кетонов наиболее характерны следующие процессы:



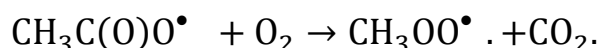
С наибольшей скоростью эти процессы происходят в случае альдегидов из-за относительно низкой энергии диссоциации связи Н-с карбонильной группы. В результате отщепления атома водорода от карбонильной группы образуется ацетильный радикал, включающийся далее в цепь превращений (пример с уксусным альдегидом):



Пероксиацетильный радикал быстро реагирует с оксидом азота окисляя его до NO_2 :



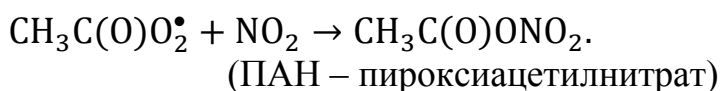
Далее ацетильный радикал при взаимодействии с молекулой кислорода отщепляет CO_2 :



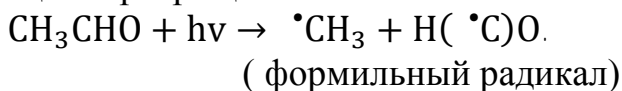
Суммарное уравнение окисления для молекулы уксусного альдегида



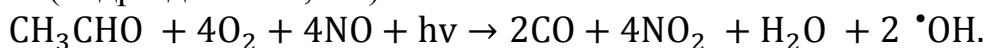
Побочным процессом образования основного загрязнителя атмосферы – пероксиацетилнитрата при взаимодействии пероксиацетильного радикала с диоксидом азота:



Фотолитическое разложение молекулы уксусного альдегида приводит к образованию двух радикальных частиц. Зная стоки образующихся частиц можно написать суммарную реакцию превращения:

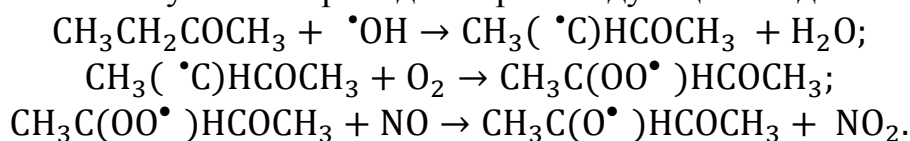


Зная стоки образовавшихся частиц можно написать суммарную реакцию превращений (подразделы 4.1, 4.2)

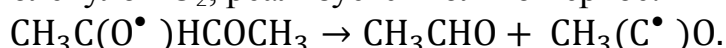


Таким образом, атмосферная химия алифатических альдегидов влияет на цикл оксидов азота. Полное фотохимическое окисление одной молекулы альдегида сопровождается окислением четырех молекул *NO*.

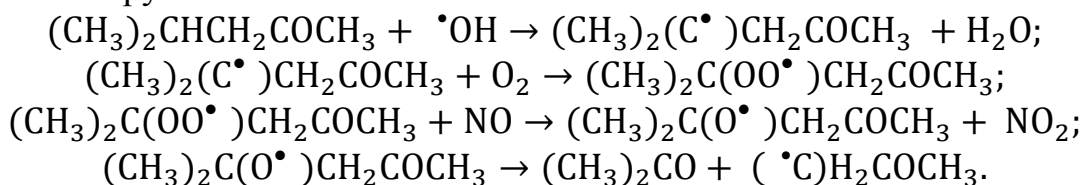
Фотохимическое окисление кетонов начинается с отрыва атома водорода гидроксильным радикалом. У первых членов гомологического ряда алифатических кетонов (ацетона и 2-бутанона) константы скоростей ниже, чем для высших кетонов. Окисление 2-бутанона проходит через следующие стадии:



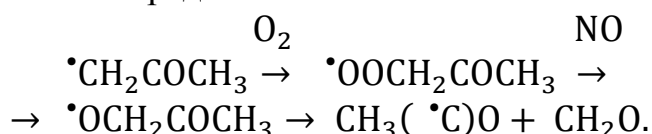
Из двух возможных направлений превращения образовавшегося алкоксильного радикала – фрагментации и образования α -дикетона при взаимодействии с молекулой O_2 , реализуется только первое:



При фотохимическом окислении высших кетонов атака гидроксильного радикала осуществляется по третичному атому водорода в β - положении к карбонильной группе:

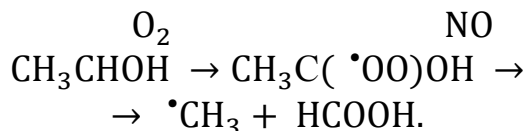


Кетоалкильный радикал в дальнейшем приводит к образованию формальдегида и ацетильного радикала:

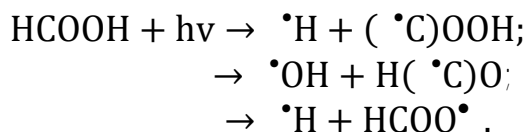


Эти реакции показывают, что алифатические кетоны также ускоряют конверсию *NO* в *NO*₂.

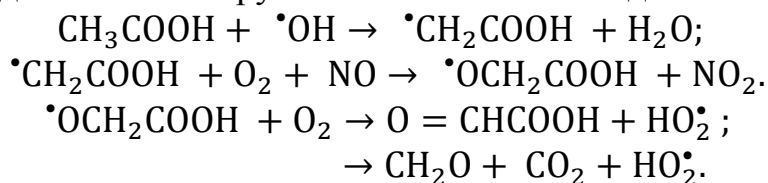
Низшие карбоновые кислоты служат важным промежуточным звеном в стоке алкенов:



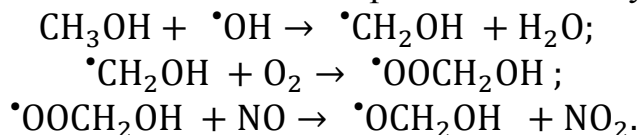
Фотолитическое разложение муравьиной кислоты приводит к образованию следующих радикалов:



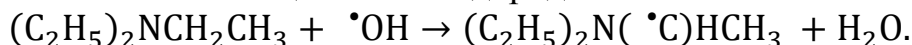
Считается, что фрагментация молекулы с образованием устойчивых продуктов $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ не играет значительной роли. Основным стоком карбоновых кислот в тропосфере служит реакция с гидроксильным радикалом. Окисление гомологов муравьиной кислоты начинается с атаки гидроксильным радикалом водорода алкильной группы и включает последовательность реакций:



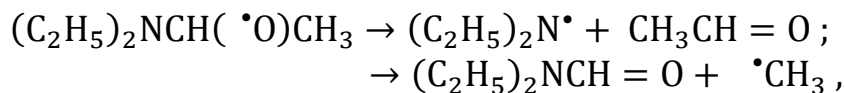
Фотохимическое окисление метанола проходит по следующему механизму:



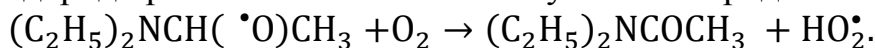
В связи с проблемой образования в атмосфере городов канцерогенных N-нитрозаминов исследованию поведения алифатических аминов в газофазных фотохимических реакциях уделяется значительное внимание. На свету амины с большой скоростью атакуются гидроксильным радикалом, например, окисление триэтиламина начинается с отщепления водорода в α -положении к атому азота:



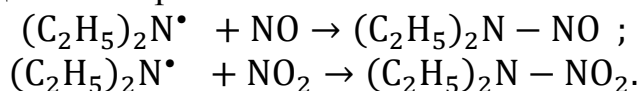
Следующие стадии аналогичны, как и для алкильных радикалов: происходит образование пероксидного радикала при взаимодействии с молекулярным кислородом, а затем окисление NO до NO_2 и фрагментация с разрывом связи $-\text{C}-\text{C}-$ или $-\text{C}-\text{N}-$:



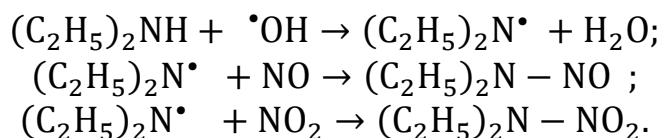
или теряет водород при столкновении с молекулой кислорода:



Образовавшийся радикал $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot$ реагирует с оксидами азота, образуя диэтилнитрозамин и диэтилнитроамин:

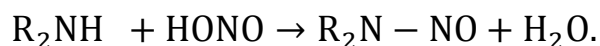


Фотохимическое окисление диэтиламина в аналогичных условиях приводит к значительно более высоким выходам диэтилнитрозамина и диэтилнитроамина. Это объясняется тем, что на первой стадии происходит отщепление водорода не только от алкильной группы, но и от атома азота:

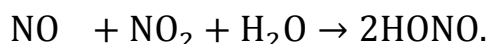


Другими продуктами реакции являются ацетальдегид и этилацетамид.

Установлено, что нитрозамины образуются не только при фотохимических процессах, но и в темноте. В этом случае происходит взаимодействие вторичных аминов с азотистой кислотой:



Лимитирующим скорость реакции является процесс образования азотистой кислоты



В атмосфере городов наблюдается снижение концентрации нитрозаминов в дневное время и увеличение ее ночью. Это связано с тем, что молекулы нитроаминов подвергаются фотолизу при поглощении света в ближней ультрафиолетовой области. В отличие от них нитроамины не поглощают свет с длиной волны более 300 нм и поэтому не подвергаются фотолизу в тропосфере.

Гидроксильный радикал играет ключевую роль в фотохимии серусодержащих органических соединений. Главными газообразными продуктами окисления диметилсульфида являются диоксид серы и формальдегид. Фотохимическое окисление обуславливает образование SO_2 в воздухе над океанами вдали от побережья. Фотохимическое окисление диалкилсульфидов приводит к образованию алкилсерных кислот, алкилсульфоновых кислот ($\text{R} - \text{SO}_2 - \text{OH}$). Механизм конверсии алкилсульфидов в неорганические соединения серы и последующего их окисления до сульфатов в настоящее время точно не установлен.

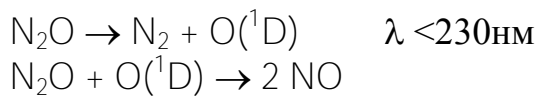
5. АТМОСФЕРНАЯ ХИМИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ни одна из многочисленных проблем атмосферной химии не вызывает такой оживленной дискуссии, как проблема влияния галогенсодержащих соединений на слой озона, расположенный в стратосфере. В 70-х годах был создан и действует по настоящее время в рамках Программы ООН по окружающей среде (UNEP) Координационный комитет по озоновому слою (ККОС) Всемирной метеорологической организацией создана Международная комиссия по атмосферному озону (МКАО). Такой интерес к проблеме озона понятен: эта аллотропная форма кислорода, содержащаяся в атмосфере в ничтожном количестве защищает биосферу от губительного действия ультрафиолетовой радиации Солнца. Кроме того, инверсионный слой относительно теплого воздуха, образующийся в результате экзотермического разложения озона, предохраняет нижерасположенные слои и земную поверхность от выхолаживания.

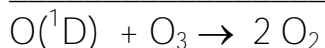
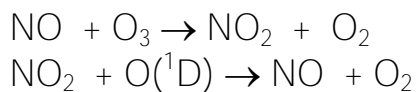
Многими учеными одновременно было высказано мнение об участии оксидов азота в разрушении озонового слоя и формировании его стратосферного цикла.

Источником NO служит N_2O :





Каталитический цикл разрушения озона описывается уравнениями:



Разрушение озона в реакции с оксидом азота происходит более чем в 7 раз быстрее, чем в его отсутствии.

Помимо процесса фотолиза оксида азота (1), скорость эмиссии которого сильно зависит от интенсивности использования в сельском хозяйстве азотных удобрений, источником NO в стратосфере служат газы, выбрасываемые сверхзвуковыми самолетами, к которым в последние годы присоединились американские космические корабли многоразового использования (программа «Шаттл»). Многие исследователи считают, что при увеличении интенсивности полетов в стратосфере скорость разрушения озона резко возрастет и это неблагоприятно отразится на растительном и животном мире планеты.

На другую опасность для озонового слоя указали в 1974 году. Молина и Роулэнд. Ими была высказана гипотеза о разрушении озонового слоя под действием фреонов-11 и 12. Основные положения этой гипотезы:

1. поступление фтортрихлор-и дифтордихлорметанов в атмосферу примерно эквивалентно их мировому производству;
2. эти соединения, исключительно инертны в условиях тропосферы, медленно диффундируют в стратосферу;
3. фотолитическое разложение фторхлоруглеводородов в стратосфере приводит к выделению атомарного хлора, вступающего в каталитический цикл разрушения озона.

Фреоны использовались в качестве распылителей при изготовлении аэрозольных упаковок. Сейчас широко используются в холодильниках и кондиционерах, а также как пенообразователи при получении искусственных пен, стиральных и чистящих порошков. Ежегодно используется около 2 млн. т этих веществ. «Жесткие» фторхлоруглеводороды – молекулы которых не содержат C-H связей (R-11, R-12). Они и N₂O в тропосфере не изменяются химически и диффундируют в стратосферу. Продолжительность пребывания ФХУ в атмосфере 100 и более лет. Только «мягкие» фторхлоруглеводороды (CHClF₂) могут претерпевать изменения в тропосфере. Фотолитическое разложение фторхлоруглеводородов в стратосфере приводит к выделению атомарного Cl, вступающего в каталитический цикл разрушения озона.

Фторхлоруглеводороды практически не участвуют в реакциях с радикалами и очень медленно разлагаются светом в ближней УФ области вследствие высокой энергии диссоциации связи C-Cl. Поэтому среднее время пребывания их в тропосфере оценивается многими десятилетиями.

Существует техническая классификация галогенсодержащих углеводородов – трехзначное цифровое обозначение, которое указывает количество атомов фтора, водорода и углерода. Так, например фреон 013 содержит 3 атома фтора (F), 2 атома H, 1 атом C., т.е ,если обозначить цифровое значение через как авс , то а это количество атомов C минус 1, в – количество атомов H плюс 1, с – количество атомов F, а открывающая связь C , закрывается атомами Cl. Для бромсодержащих фреонов к цифровому обозначению добавляется В и цифра, которая указывает сколько атомов брома содержится в молекуле. Например фреон-12В1: означает, что в молекуле содержится 2 атома F, 1 атом В, 1 атом H, 1 атом C, а открывающая связь C , закрывается атомами Cl (дифторбромхлорметан).

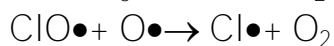
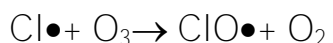
Изучение фотолиза фтортрихлорметана УФ светом в интервале длин волн 213,9–147 нм показало, что первичным процессом является отрыв одного или двух атомов хлора:

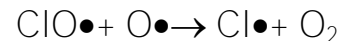
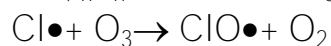


Фотолиз дифтордихлорметана:



Образовавшиеся при фотолизе атомы хлора включаются в циклический процесс разрушения озона:

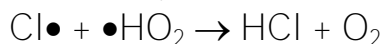
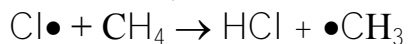




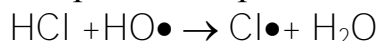


Реакции протекают очень быстро – значительно быстрее, чем реакции разложения O_3 NO

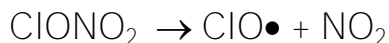
Обрыв цепи происходит при взаимодействии каталитически активных частиц с метаном, диоксидом азота, гидропероксидным радикалом:



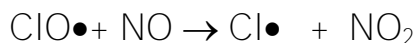
Хлор вновь переходит в активную форму путем реакции



$h\nu$



Большое значение имеют также следующие процессы:



Полное описание каталитического цикла разрушения озона под действием генерируемых фторхлоруглеводородами атомов хлора должно включать 80 различных реакций. Это связано с мощностью и пространственным распределением источников фторхлоруглеводородов, скоростью диффузии в стратосферу, кинетикой ключевых реакций.

Критически важным параметром является среднее время пребывания фторхлоруглеводородов в атмосфере. Так продолжительность пребывания CFCl_3 – 54 года, CF_2Cl_2 – 80 лет.

Фторхлоруглеводороды – главный, но не единственный источник атомов хлора, разрушающих озон. В составе CFCl_3 и CF_2Cl_2 в стратосферу поступает около 0,57 Тг хлора в год, что составляет примерно 82 % суммарной эмиссии из антропогенных источников. На долю природных источников относят поступление еще 0,24 Тг хлора в составе CH_3Cl .

Большое значение в химии атмосферы имеют CCl_4 и CH_3CCl_3

Необходимо учитывать долю хлористого метила (CH_3Cl), хлороформа (CCl_4), метилхлороформа (CH_3CCl_3). Процесс протекает как и для фторхлоруглеводородов.

Фотолиз:

$h\nu$

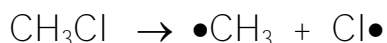


$h\nu$



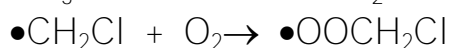
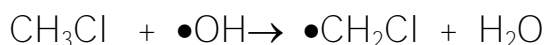
Не полностью галогенированные углеводороды при фотолизе отщепляют атом хлора, но не водорода. Например,

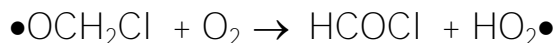
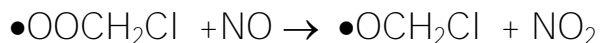
$h\nu$



В отличие от CFCl_3 и CF_2Cl_2 , такие соединения имеют значительный сток в тропосфере, так как они могут взаимодействовать с радикалами гидроксила. Среди продуктов окисления хлористого метила обнаружены HCl , CO и нестойкий хлорангидрид муравьиной кислоты.

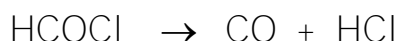
Сток не полностью галогенированных углеводородов:





Фотолиз хлорангида муравьиной кислоты приводит к HCl и CO

$h\nu$



Роль атомов Br в химических процессах, происходящих в нижних слоях стратосферы

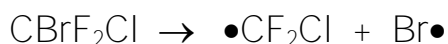
Бром поступает в стратосферу главным образом в составе фреона - 13B1(трифторбромметана) и фреона-12B1 (дифтордибромхлорметана), время пребывания которых в приземных слоях воздуха оценивается величиной порядка 70 лет. Как природные так и антропогенные источники перечисленных соединений брома имеют малую мощность, поэтому концентрации их крайне малы – как правило на один-два порядка ниже, чем в случае хлорсодержащих аналогов.

Бромсодержащие фреоны легко разлагаются при облучении в ближней УФ-области:

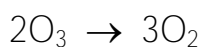
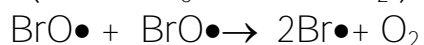
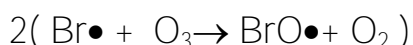
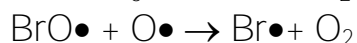
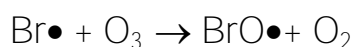
$h\nu$



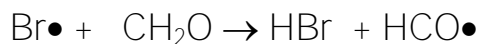
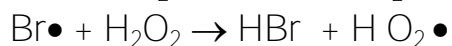
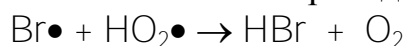
$h\nu$



Участие атомов Br в двух основных каталитических циклах разрушения озона:

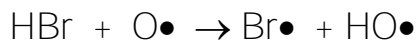
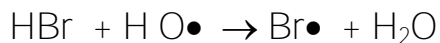


Атомы Br переходят в неактивную форму HBr в результате процессов:



Реакции с метаном и молекулярным водородом, играющие большую роль в процессах дезактивации атомарного хлора, не имеют особого значения в случае стратосферной химии брома из-за их малой скорости.

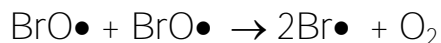
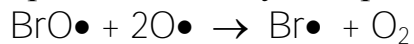
Регенерация атомов Br происходит при взаимодействии HBr с гидроксильным радикалом, атомарным кислородом, а также при фотолитическом разложении:



$h\nu$

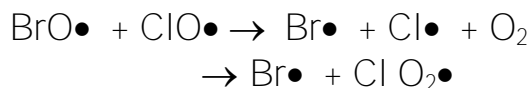
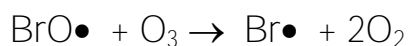
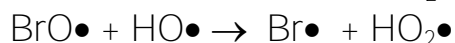
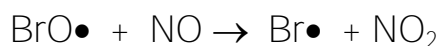


Малоактивной формой является частица $\text{BrO}\bullet$. Регенерация атомарного брома в этом случае происходит в результате реакций:



или процессов:

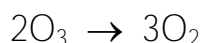
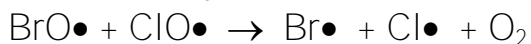
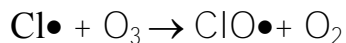
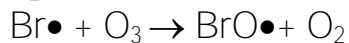
$h\nu$



Фотолитическое разложение $\text{BrO}\bullet$ происходит гораздо быстрее, чем разложение $\text{ClO}\bullet$

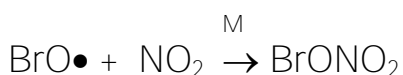
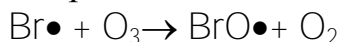
С учетом этих реакций к двум циклам разрушения озона с участием атомов брома прибавилось еще четыре:

1. Первый из них связывает между собой каталитические циклы соединений брома и хлора

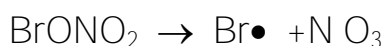


Эта последовательность реакций приводит к важному выводу, что в нижней стратосфере эффективность каталитического цикла разрушения озона атомами хлора увеличивается в присутствии атомов брома. Следовательно, даже незначительное увеличение поступления соединений брома в стратосферу несет большую потенциальную опасность для озонового слоя.

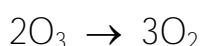
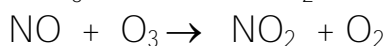
2. Второй цикл связывает химию соединений брома и оксидов азота:



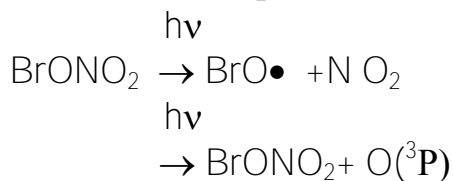
$h\nu$



$h\nu$

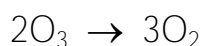
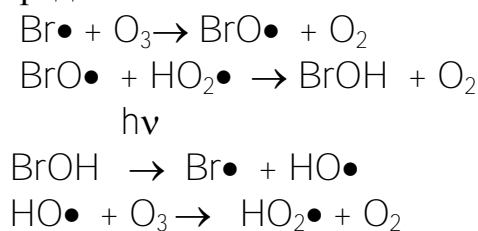


Ключевыми здесь являются реакции образования BrONO_2 и его фотодиссоциации. Если в стратосфере преобладают альтернативные направления фотолитического распада



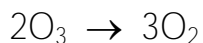
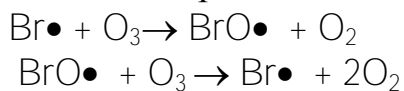
то данный цикл оказывается вырожденным, т.е. не влияющим на суммарный процесс разрушения озона.

3. Третий цикл учитывает реакции с гидроксильным и гидропероксидным радикалами:



Лимитирующей стадией цикла является реакция с $\text{HO}_2\bullet$

4. Роль четвертого цикла в разрушении озона невелика



Суммарный эффект воздействия атомов брома на химические процессы должен выражаться не только в уменьшении концентрации озона в нижних слоях стратосферы, но и температуры поверхности Земли.

Вместе с CO_2 галогеноуглеводороды участвуют в создании парникового эффекта в атмосфере, т.к. они поглощают ИК-излучение, в той области, в которой CO_2 пропускает ИК-лучи. Разложение O_3 в стратосфере приводит к разогреву тропосферы, т.к. все больше богатых энергией УФ-лучей проникает в тропосферу и поглощается в ней. Поэтому это влияние таит в себе еще большую опасность, чем усиление УФ-излучения вблизи поверхности Земли.

6. ФОТОХИМИЯ ЗАГРЯЗНЕННОЙ АТМОСФЕРЫ ГОРОДОВ

6.1. Образование ледяного смога (аляскинского типа)

Смог (англ. *smoke* - дым, *fog* — густой туман) - видимое загрязнение воздуха любого характера. Смог возникает при определенных условиях: большом количестве пыли и газов в воздухе и длительном существовании антициклонных условий погоды (областей с высоким атмосферным давлением), когда загрязнители скапливаются в приземном слое атмосферы. Смог вызывает удушье,

приступы астмы, аллергические реакции, раздражение глаз, повреждение растительности, зданий и сооружений.

Выделяют три типа смога: ледяной (аляскинского типа); влажный (лондонского типа); сухой, или фотохимический (лос-анжелесского типа).

Наиболее изучен влажный смог. Он обычен для мест с высоко относительной влажностью воздуха и частыми туманами. Это способствует смешиванию загрязняющих веществ, их взаимодействию химических реакций. Эти загрязняющие вещества, непосредственно выброшены в атмосферу, они называются первичными загрязнителями. Главными токсичными компонентами влажного смога являются чаще всего CO_2 и SO_2 . Печально знаменит случай, когда в 1952 г. влажный смог в Лондоне унес более 4 тысяч жизней.

Фотохимический смог - вторичное загрязнение воздуха, возникающее в процессе разложения первичных загрязняющих веществ солнечными лучами. Главный ядовитый компонент - озон.

Ледяной смог возникает при очень низких температурах и антициклоне. В этом случае выбросы даже небольшого количества загрязняющих веществ приводят к возникновению густого тумана, состоящего из мельчайших кристалликов льда и, например, серной кислоты.

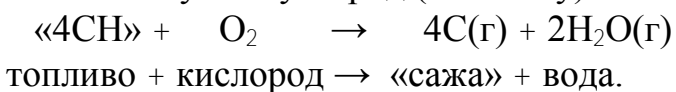
Топливо обычно состоит из углеводов, и обычный процесс сгорания его идет согласно уравнению:



Этот процесс не производит впечатления особо опасной деятельности, поскольку ни CO_2 , ни вода не являются токсичными. Рассмотрим, однако, ситуацию, когда в процессе сжигания имеет место недостаток кислорода, что может случиться внутри двигателя или котла. Теперь уравнение можно записать так:



Здесь образуется оксид углерода (CO), ядовитый газ. Если кислорода еще меньше, можно получить углерод (т. е. сажу):

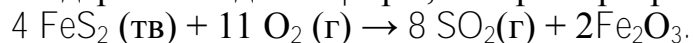


При низких температурах и в случаях относительно небольшого количества O_2 реакции пиролиза (т. е. реакции, когда разрушение происходит в результате нагревания) могут вызвать изменения в расположении атомов, приводящие к образованию полициклических ароматических углеводов в процессе сжигания. Наиболее печально известен – бензо(а)пирен, соединение, вызывающее рак.

Таким образом, несмотря на то, что сжигание топлива первоначально кажется безвредным, оно может привести к образованию ряда загрязняющих соединений углерода.

Кроме того, загрязнение воздуха могут вызвать вещества, входящие в состав топлива. Наиболее распространенной примесью в ископаемом топливе является

сера (S), частично представленная в виде минерала пирита FeS_2 . В некоторых углях может содержаться до 6% серы, которая превращается при сжигании в SO_2

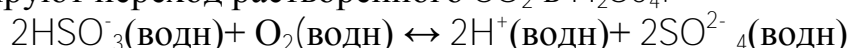


В топливе присутствуют и другие примеси, но сера всегда считалась наиболее типичным промышленным загрязнителем воздуха. Сажа, CO, CO_2 и SO_2 являются первичными загрязнителями.

Диоксид серы хорошо растворим и поэтому может растворяться в атмосферной воде, которая конденсируется вокруг частиц, например, дыма:



Следы металлов-загрязнителей железа (Fe) или марганца (Mn), катализируют переход растворенного SO_2 в H_2SO_4 :



Серная кислота обладает большим сродством к воде, поэтому образовавшаяся капелька дополнительно адсорбирует воду. Капельки постепенно растут и «туман-убийца», влажный смог, сгущается достигая очень низких значений pH.

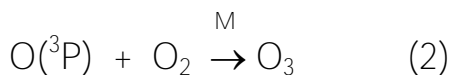
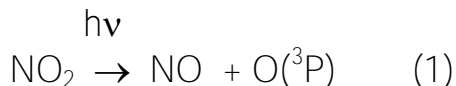
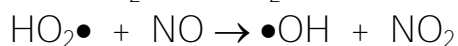
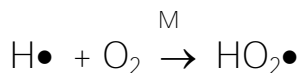
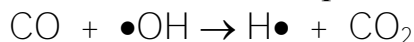
6.2. Образование и состав фотохимического смога (Лос-Анжелесского типа)

Особый тип загрязнения городской атмосферы, впервые отмеченный в 1944 г. в Лос-Анджелесе, получил название «фотохимического смога». В отличие от общеизвестного «лондонского смога» – густого тумана с примесью частиц сажи и оксидов серы, - фотохимический смог возникает под действием солнечного света, чаще всего в условиях устойчивой стратификации атмосферы, при низкой влажности воздуха. Признаком возникновения смога служит появление голубоватой дымки и вследствие этого ухудшение видимости. Наблюдается сильное раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз. Сохранения смоговой ситуации в течение длительного времени приводит к повышению заболеваемости и смертности населения. Особенно сильно смог влияет на детей и лиц пожилого возраста. Он оказывает вредное воздействие и на растительность, вызывая увядание и гибель листвы. К более отдаленным последствиям относятся усиление коррозии металлов, разрушение резины и сооружений.

Основными химическими соединениями, ответственными за эти свойства смога, служат озон и пероксиацетилнитрат (ПАН). Именно эти соединения придают смогу окислительный характер. Данные соединения образуются под действием солнечного света из компонентов, входящих в состав выхлопных газов автомобильного транспорта (1952 г., Хааген-Смит).

Увеличение концентрации озона связано с характерным изменением относительного содержания оксидов азота: оно начинается после того, как отношение концентрации NO_2 и NO достигает максимума. С другой стороны, содержание ПАН увеличивается с возрастанием концентрации альдегидов.

Объяснение динамики накопления озона в атмосфере можно найти, рассмотрев процессы превращения оксидов азота в различных условиях. В тропосфере образование и разрушение молекул озона происходит в результате следующих циклических реакций:

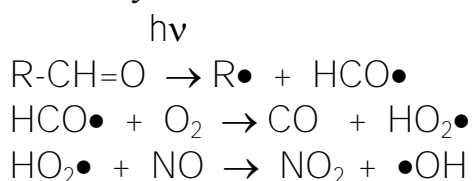


Из уравнений видно, что концентрация озона будет возрастать при увеличении скорости конверсии NO в NO₂ (3 → 1 → 3). Такое ускорение имеет место в атмосфере городов благодаря участию в реакциях углеводородов, карбонильных соединений и оксида углерода. Взаимодействие органических соединений с гидроксильными радикалами приводит к последовательным реакциям, которые можно записать в общем виде уравнениями:



где R•- алкильная или ацильная группа

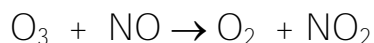
В случае алканов присоединение гидроксила дает радикалы, реагирующие в дальнейшем по уравнениям 2 и 3. Фотолиз альдегидов и окисление CO приводят к гидропероксидному радикалу HO₂•, который также быстро взаимодействует с NO:



Увеличение относительного содержания ароматических углеводородов приводит к некоторому снижению концентрации и скорости накопления озона вследствие малого выхода пероксидных радикалов и удаления частиц оксидов азота в виде нитрофенолов. Аналогичных эффект имеет образование алкилнитратов и нитритов, пероксиацилнитратов и неорганических соединений азота, таких как водорастворимые N₂O₅ и HNO₃.

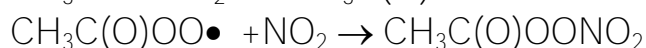
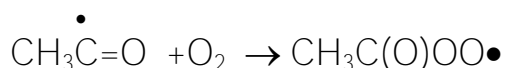
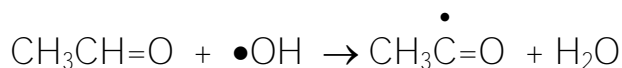
Таким образом, накопление озона зависит от соотношения начальных концентраций органических соединений - предшественников пероксидных

радикалов и оксидов азота. При малой величине этого отношения скорость конверсии NO в NO₂ мала и оксид азота включается в процесс разрушения озона



При очень высоком отношении озон также не будет накапливаться, во-первых, из-за связывания диоксида азота органическими радикалами, а во-вторых, из-за реакции образовавшегося O₃ с углеводородами.

Пероксидный радикал в первую очередь вступает в реакции полимеризации с олефинами, в которых образование цепи продолжается до тех пор, пока радикал или молекула NO не вызовет обрыва цепи. Наряду с полимеризацией пероксидные радикалы могут взаимодействовать с NO₂, образуя пероксиацетилнитрат:



Состав смога зависит от его происхождения, времени образования. Летом в Лос-Анджелеском смоге преимущественно присутствуют оксиды азота, озон, ПАН и другие соединения, пероксидного характера. Наряду с ПАН из пероксидных соединений следует отметить различные альдегиды, которые также вносят в смог долю токсичности. Из-за высокой реакционной способности O₃, •OH, H₂O• и O(³P) в смоге появляется множество различных соединений, которые не все известны.

6.3. Образование и состав английского смога (Лондонский смог).

Ухудшение видимости во время смога связано с образованием аэрозольных частиц. Атмосферные органические аэрозоли могут образовываться по гомогенному или гетерогенному механизму. Первый из этих включает газообразное окисление органических соединений, тогда как второй подразумевает сорбцию, каталитическое окисление и, возможно, полимеризацию на поверхности уже существующих твердых и жидких аэрозолей. Главным для органических соединений-предшественников являются гомогенные процессы.

Некоторые требования, которым должны отвечать органические соединения, чтобы могла происходить их конверсия в аэрозольные частицы:

1. молекулы этих соединений должны легко окисляться;
2. легко образовывать продукты, склонные к конденсации, т.е. давление паров окисленных продуктов должно настолько низким, чтобы концентрация их в воздухе превосходила давление насыщенного пара.

Требованию 1 отвечают непредельные и ароматические углеводороды; требованию 2 – органические соединения с числом атомов углерода от 5 до 10.

Большую роль в процессе нуклеации продуктов окисления углеводородов играют уже присутствующие частицы или устойчивые комплексы, образуемые несколькими десятками молекул воды, называемые к л а с т е р а м и . На таких кластерах может происходить конденсация паров малолетучих аэрозолеобразующих соединений. Существуют не только кластеры, образованные молекулами воды. Конденсационные кластеры, состоящие из углерода и силикатов, образуются в дымовых и выхлопных газах. Наконец, молекулы аэрозолеобразующих соединений могут сами давать кластеры, на которых затем происходит нуклеация воды и других компонентов. Относительный вклад процессов возникновения новых частиц и захвата органических соединений уже существующими зависит от скорости генерирования в фотохимических реакциях и термодинамических свойств конденсирующихся молекул, а также от количества аэрозоля в системе.

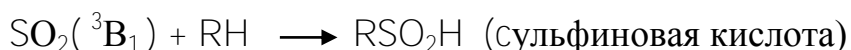
При этом, чем больше концентрация аэрозолей, тем с большей скоростью вновь образующиеся продукты окисления углеводородов вовлекаются в процесс гетерогенной нуклеации.

Основным материалом аэрозоля является сульфат аммония. Из всех органических компонентов, масштабы ежегодной эмиссии которых составляют многие миллиарды тонн, наибольшую склонность к образованию аэрозолей проявляют, очевидно, терпеновые углеводороды. Так, наблюдаемая в летнее время над хвойными лесами голубоватая дымка представляет собой аэрозоль, возникающий в результате фотохимического окисления терпенов (предположение американских исследователей).

В атмосфере SO_2 претерпевает ряд химических превращений, важнейшие из них – окисление и образование кислоты.

Окисление SO_2 может происходить разными путями и в силу разных причин. Например, УФ- излучение может перевести молекулу SO_2 в возбужденное состояние, при длине волны < 320 нм – синглетное возбужденное состояние (A_1), при длине волны 320-390 нм в триплетное (3B_1).

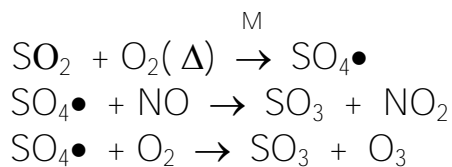
Образование аэрозольных частиц в городском воздухе часто связывают с участием диоксида серы, выделяющегося при сжигании угля и нефтепродуктов. Совместное окисление SO_2 и углеводородов приводит к образованию сульфидных кислот:



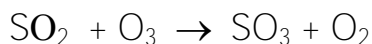
Роль SO_2 заключается главным образом в том, что образующиеся при его фотохимическом окислении неорганические кластеры и мельчайшие аэрозоли, состоящие из капелек серной кислоты, а в открытой атмосфере всегда содержащей аммиак, - из сульфата аммония, - служат ускорением нуклеации органических аэрозолеобразующих соединений.

Процесс фотоокисления SO_2 приводящий к гидрофильным и склонным к нуклеации продуктам, можно изобразить в общих чертах следующими

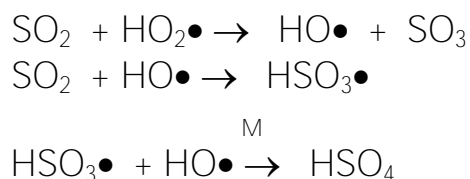
уравнениями (молекулы SO_2 , находящиеся в триплетном состоянии, реагируют с кислородом воздуха и через радикалы $\text{SO}_4\bullet$ превращаются в молекулы SO_3).



Также возможно окисление озоном:



Возможно, значительную роль играют реакции SO_2 с гидроксильными и гидропероксидными радикалами:



Большую роль в окислении SO_2 в открытой атмосфере играют гетерогенные реакции с участием растворенных в жидких аэрозолях неорганических компонентов. В качестве катализаторов могут выступать соли двухвалентного марганца, оксиды азота, а также входящие в состав твердых аэрозолей соли переходных металлов. Например: $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$

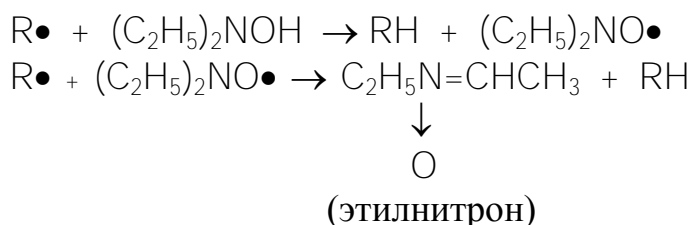
Атмосферное превращение SO_2 в $\text{SO}_4\bullet$ приходит при выбросах SO_2 в условиях влажных атлантических ветров, особенно в зимний отопительный сезон. Эти процессы получили известность в первой половине XX столетия, когда в результате мощных дымовых выбросов SO_2 в Лондоне возник густой туман (pea soup), в котором происходило медленное образование аэрозоля серной кислоты – названного впоследствии смогом – (smok- дым, fog- туман). В смоге помимо SO_2 присутствует и ряд других компонентов, образующихся при сгорании топлива в печах и содержащихся в газах отопительных устройств и выхлопных газах автотранспорта. Т.о. в возникновении смога играют роль SO_2 , CO, NO_x и углеводороды.

Выяснение основных закономерностей образования фотохимического смога позволило определить стратегию борьбы с этим опасным для здоровья и наносящим большой материальный ущерб явлением. Она сводится прежде всего:

1. к контролю за выбросом углеводородов и оксидов азота автомобильным транспортом и промышленными предприятиями;
2. к требованиям, предъявляемым к градостроительству – застройка должна производиться таким образом, чтобы обеспечивалась вентиляция улиц и исключался застой воздуха и накопление в нем больших количеств газообразных загрязнителей.

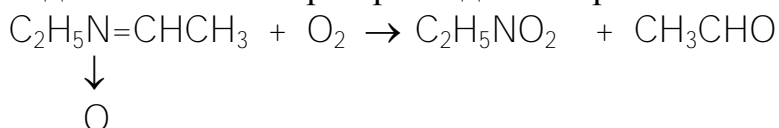
Выявление решающей роли радикальных процессов в фотохимическом окислении органических соединений навело исследователей на мысль о возможности подавления смогообразования путем засеивания атмосферы соединениями, являющимися ловушками свободных радикалов. В частности, предлагалось использовать для таких целей диэтилгидроксиламин (ДЭГА).

Взаимодействие ДЭГА в атмосфере с различными радикалами приводит к неустойчивому этилнитрону ацетальдегида:

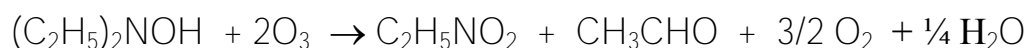


где R•- алкильный, ацильный, пероксидный или гидроксильный радикал

В дальнейшем нитрон распадается при столкновении с молекулой кислорода:



Кроме этого, ДЭГА активно разрушает образующийся при смоге озон.



При добавлении ДЭГА в реакционную среду, содержащую алкен и оксиды азота, скорость окисления углеводорода убывает более чем в 10 раз.

7. ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

7.1. Вода и ее физические и химические свойства

Вода (оксид водорода) – простейшее устойчивое соединение водорода с кислородом. Молекулярная масса воды 18,0160. На водород приходится 11,19 % по массе, а на кислород – 88,81 %. В природе существует три изотопа водорода – легкий водород H¹, дейтерий D (H²) и тритий (H³) и три изотопа кислорода – O¹⁶, O¹⁷, O¹⁸. Искусственно получены еще два изотопа водорода и шесть изотопов кислорода. Теоретически пять изотопов водорода и девять изотопов кислорода могут образовать 135 разновидностей молекул воды, из которых устойчивыми являются девять, включая стабильные изотопы. В природной воде на долю H^{1/2}O¹⁶ приходится 99,75 % по массе, на долю H^{1/2}O¹⁸ – 0,2 %, на H^{1/2}O¹⁷ – 0,04 % и на H¹H²O¹⁶ – примерно 0,093 % . остальные пять разновидностей присутствуют в ничтожных количествах.

Молекула воды имеет угловое строение. Ядра атомов образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два протона, а в вершине – ядро атома кислорода. Межъядерное расстояние O-H близко к 0,1 нм, а расстояние между ядрами атомов водорода равно примерно 0,15 нм. Структурная

формула воды имеет вид:



Восемь электронов внешнего электронного слоя атома кислорода образуют четыре электронные пары, две из которых создают ковалентные связи O-H, а две другие представляют собой неподеленные электронные пары. Вследствие смещения электронов, образующих связи O-H, к атому кислорода атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды. Неподеленные электронные пары также смещены относительно ядра атома кислорода и создают два отрицательных полюса.

Измерения молекулярной массы жидкой воды (18,016) показали, что она выше молекулярной массы воды в парообразном состоянии; это свидетельствует об ассоциации молекул – объединении их в сложные агрегаты. Это явление подтверждается и аномально высокими значениями температур плавления и кипения воды. Ассоциация молекул воды обусловлена образованием водородных связей. В твердом состоянии атом кислорода каждой молекулы воды образуют две водородные связи с соседними молекулами.

Чистая природная вода - жидкость без запаха, вкуса и цвета. По сравнению с другими химическими соединениями вода обнаруживает необычные отклонения по ряду физических свойств – плотности, удельной теплоемкости, вязкости и др.

При нагревании воды происходит разрыв водородных связей и уменьшается степень ассоциации молекул воды. Большое значение имеет и тот факт, что вода обладает аномально высокой теплоемкостью – 4,18 Дж/(г*К). Высокая теплоемкость воды есть следствие расхода части теплоты на разрыв водородных связей. В природных условиях вода медленно остывает и медленно нагревается, являясь регулятором температуры на Земле.

Температура кипения воды находится в прямой зависимости от давления – чем оно выше, тем выше температура кипения.

Вязкость (способность жидкости оказывать сопротивление различным формам движения) воды закономерно изменяется в зависимости от температуры : уменьшается с ее возрастанием. С повышением концентрации растворенных в воде солей вязкость воды увеличивается. В тоже время действие давления на вязкость воды довольно специфично: с понижением температуры при умеренном давлении вязкость снижается.

Поверхностное натяжение воды с увеличением температуры уменьшается. Такое поверхностное натяжение обеспечивает подъем уровня воды в капиллярной трубке диаметром 0,1 мм на 15 см при $t=18$ °С. При добавлении солей поверхностное натяжение воды возрастает, но незначительно.

Вследствие асимметрического строения молекула воды обладает резко выраженным дипольным характером, т.е. в молекуле не совпадают центры тяжести положительных и отрицательных зарядов. Дипольный характер молекул воды способствует образованию так называемых продуктов присоединения: к молекулам воды присоединяются молекулы веществ ионного строения или же не ионного, но

с выраженным дипольным характером.

Относительная диэлектрическая постоянная воды равна 80 – это очень высокая величина, чем и объясняется такая большая ионизирующая сила воды.

Оптические свойства воды оцениваются по ее прозрачности, которая в свою очередь зависит от длины волны луча, проходящего через воду.

Вода – термически устойчивое вещество. Она выдерживает нагревание до температуры 1000°C и лишь при температуре выше 1000°C частично разлагается на водород и кислород. Термическое разложение (диссоциация) воды протекает с поглощением теплоты, а согласно принципу Ле-Шателье, чем выше температура, тем больше степень диссоциации.

Вода – весьма реакционно способное вещество. Она реагирует с оксидами многих металлов (Na₂O, CaO и др.) и неметаллов (Cl₂O, CO₂ и др.), образуя кристаллогидраты с некоторыми солями [Al₂(SO₄)₃*18H₂O], вступает во взаимодействие с активными металлами (Na, K и др.).

Вода – катализатор многих химических реакций, и иногда для прохождения реакции необходимо хотя бы ее следы.

Обладая дипольным характером, вода является растворителем. Раствором называется твердая или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов. Наиболее распространенными являются жидкие растворы, когда одним из компонентов системы является жидкость, а из всех жидких растворов первостепенное значение имеют водные растворы. Энергия образования молекул воды высока, она составляет 242 кДж/моль. Этим объясняется устойчивость воды в природных условиях. Устойчивость в сочетании с электрическими характеристиками и молекулярным строением делают воду практически универсальным растворителем для многих веществ.

Химически чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает некоторой электропроводностью, так как она способна в очень незначительной степени диссоциировать на ионы водорода и гидроксил-ионы:

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$$

Так как скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам, т.е. концентрациям реагирующих веществ, поэтому можно написать:

$$V_1 = k_1[\text{H}_2\text{O}] \quad \text{и} \quad v_2 = k_2[\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Для воды и разбавленных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксил-ионов есть величина постоянная. Растворы, в которых концентрация ионов водорода и гидроксил-ионов одинаковы, называются нейтральными растворами. Если в растворе $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ и, следовательно, $[\text{H}^+] > [10^{-7}]$ моль/л, то такой раствор называется кислым, а если $[\text{H}^+] < [10^{-7}]$ моль/л, то раствор называется щелочным. Большинство химических элементов образует более растворимые соединения в кислых средах и менее растворимые в нейтральных. Некоторые элементы образуют легко растворимые соединения в щелочных растворах. Так, двухвалентное железо может находиться в растворе в менее кислых водах, чем трехвалентное. Гидроксиды магния выпадают из раствора только в сильнощелочных водах.

Важной характеристикой миграционной способности элементов является «рН начала выпадения гидроксида». То есть та величина рН раствора, при которой из раствора начинается выпадение гидроксида данного элемента. Эта величина зависит как от свойств самого элемента, так и от условий внешней среды. Например, для большинства элементов с повышением температуры рН осаждения гидроксида повышается. Поэтому в ландшафтах жаркого климата миграционная способность элементов в водной среде может быть более высокой, чем в условиях низких температур.

Среди аномальных свойств воды, играющих важную роль в поддержании жизни на нашей планете, следует отметить:

1. Аномальный вид температурной зависимости плотности воды. Максимум плотности воды наблюдается при температуре около 4°C. Благодаря этому с наступлением морозов поверхностный слой воды охлаждается до 4°C и как более тяжелый опускается на дно водоема, вытесняя более теплые и легкие слои на поверхность. В дальнейшем, когда весь водоем охладится до 4°C, будет охлаждаться только поверхностный слой, который, как более легкий, будет оставаться на поверхности водоема. Лед и покрывающие его снег являются хорошей защитой водоема от промерзания, так как обладают малой теплопроводностью (теплопроводность снега при плотности 0,1 г/см³ соответствует теплопроводности шерсти, а при плотности 0,2 г/см³ – теплопроводности бумаги). Все это в целом способствует сохранению жизни в водоемах в зимнее время.

2. Теплоемкость воды. Величина теплоемкости воды выше, чем у всех твердых и жидких веществ, за исключением жидкого аммиака и водорода. Благодаря огромной теплоемкости, океаны сглаживают колебания температуры, и перепад температур от экватора до полюса составляет всего 30°C.

3. Теплота плавления. Значение теплоты плавления воды, равное 6,012 кДж/моль, является наиболее высоким среди твердых и жидких тел, за исключением аммиака и водорода. Благодаря высокой теплоте плавления, на Земле сглаживаются сезонные переходы: весну и осень можно рассматривать как фазовый переход воды. Сравнительно легко нагреваясь или охлаждаясь до 0°C, вода, снег и лед для перехода в другое фазовое состояние требуют значительных расходов энергии. Поэтому эти переходы обычно растягиваются во времени. Следует отметить, например, что при замерзании 1 м³ воды выделяется столько же тепла, сколько при сжигании примерно 10 кг угля.

4. Теплота испарения. Наибольшее значение теплоты испарения приводит к тому, что большая часть солнечной энергии, достигающей Земли, расходуется на испарение воды, препятствуя перегреву ее поверхности. При конденсации паров воды в атмосфере происходит выделение этой энергии, которая может переходить в кинетическую энергию воздуха, вызывая ураганные ветры.

5. Поверхностное натяжение. Максимальное, за исключением ртути, поверхностное натяжение воды приводит к появлению ряби и волн на водной поверхности уже при слабом ветре. В результате этого резко возрастает площадь водной поверхности и интенсифицируются процессы теплопередачи между

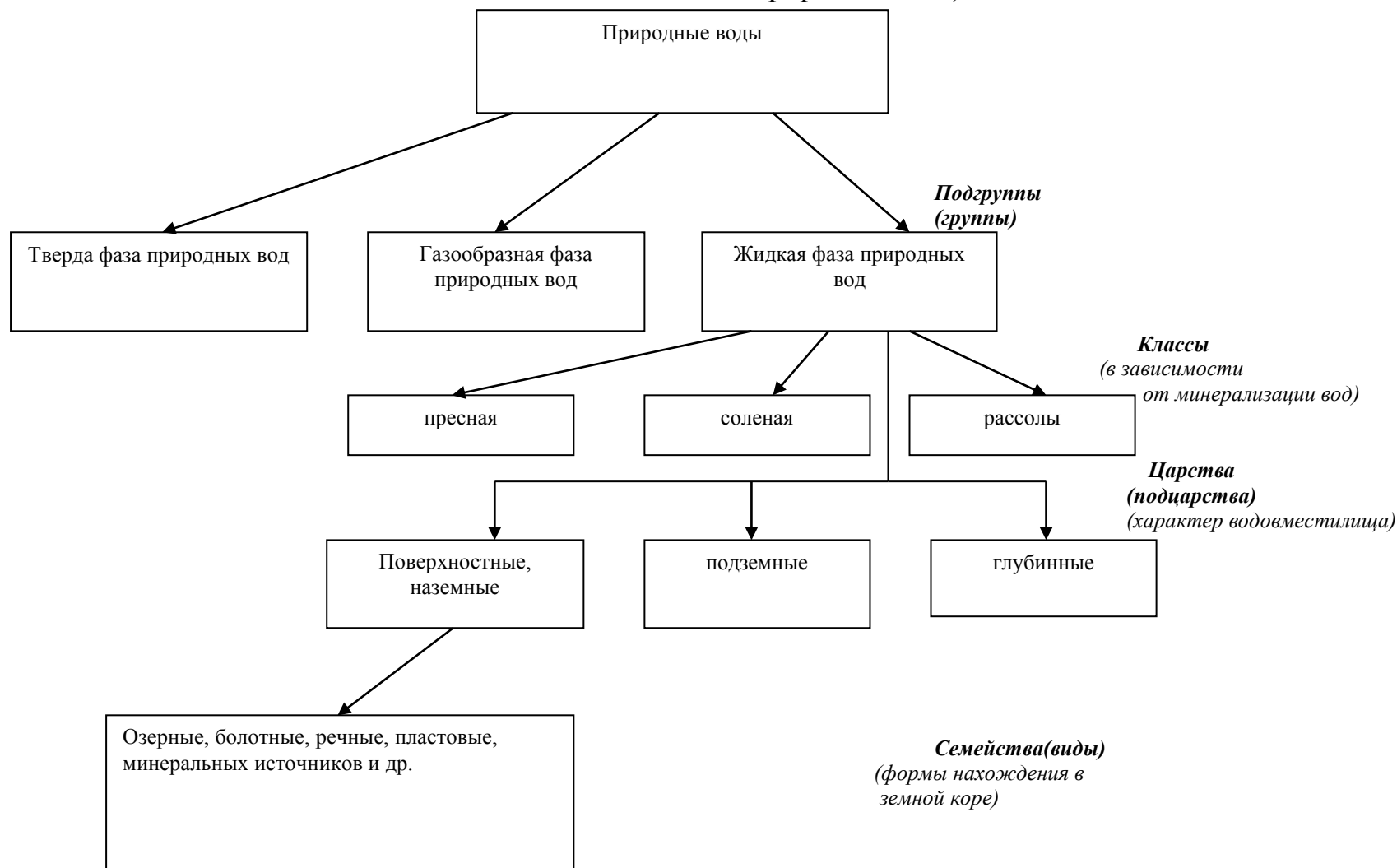
атмосферой и гидросферой. С высоким поверхностным натяжением воды связаны и капиллярные силы, благодаря действию которых вода способна подниматься на высоту до 10-12 метров от уровня грунтовых вод.

6. Диэлектрическая постоянная. Диэлектрическая постоянная имеет аномально высокое значение. Это определяет самую большую растворяющую способность воды по отношению к веществам с полярной и ионной структурой. Поэтому в природе нет химически чистой воды. Мы всегда имеем дело с ее растворами.

7.2. Классификация вод и общая минерализация воды

Классификация вод по В.И. Вернадскому

(геохимические особенности природных вод, физико-географические и геологические условия распространения и залегания природных вод)



В.И. Вернадский разработал подробную классификацию природных вод, выделил 480 их видов. Ученый подчеркивал не полноту своей классификации, указывая, что общее число видов природных вод превышает 1500.

При классификации природных вод В.И. Вернадский учитывал агрегатное состояние вод, ее общую минерализацию (воды пресные, соленые и рассолы), газовый состав (кислородные, сероводородные, углекислые и др. воды) важнейшие растворенные компоненты, минеральные и органические коллоиды.

Все природные воды В.И. Вернадский делил на три подгруппы: твердые фазы вод, газообразные фазы природных вод, и жидкая природная вода. В пределах подгрупп он наметил классы, царства, подцарства, семейства и виды вод.

Ученый считал, что классификация природных вод должна учитывать, не только их геохимические особенности, но и физико-геологические признаки, характер водовместилищ. На этом основании он выделил царства, подцарства и семейства вод.

Классы выделяются в зависимости от минерализации вод, царства (подцарства) – по характеру водовместилища, семейства(виды) – от формы нахождения в земной коре). Таким образом, классификация В.И.Вернадского геолого-географо-геохимическая, она учитывает не только геохимические особенности вод, но и физико-географические и геологические условия их распространения и залегания.

Любая классификация основана на признаках классифицируемых объектов, причем важнейшие из них используются для выделения крупных таксонов (типов, классов и т.д.), а второстепенные – мелких (видов и др.).Следовательно для классификации вод необходимо установить иерархию геохимических признаков – их таксономическое значение.

Таксономическая классификация вод включает:

- Группы вод
- Типы вод;
- Классы вод;
- Семейства вод;
- Роды вод;
- Виды вод.

ГРУППЫ ВОД

Температура – важнейший фактор, определяющий формы существования материи, условия миграции атомов. Формы нахождения элементов в водах, скорость химических реакций. Это параметр лежит в основе выделения самых крупных таксонов классификации – групп вод. Четко выделяется группа холодных и слаботермальных вод, в которых возможна энергетическая бактериальная деятельность. Важным рубежом является и та критическая температура. Выше которой вода уже не может быть в жидком состоянии. Для чистой воды эта точка равна 374,1°С. Но для сильноминерализованных вод она повышается до 425 – 450 °С. Такие жидкие растворы называются флюидами.

Выделяются семь особых температурных точек воды, отвечающих ее

[Введите текст]

структурным превращениям : 4, 40, 85, 165, 225, 340 и выше 400 °С.

Учитывая эти особенности выделяются четыре группы вод:

1. Холодные и слаботермальные воды верхней части земной коры с температурой не более 50 °С;
2. Горячие и умеренно перегретые (50 – 200 °С);
3. Сильноперегретые (200 -375 °С);
4. Флюиды (выше 375 °С).

ТИПЫ ВОД

Наибольшие геохимические различия вод в пределах групп зависят от их окислительно-восстановительных условий. Это объясняется огромным энергетическим эффектом окислительно-восстановительных реакций, что влияет на геохимическую обстановку в водах.

По этому признаку существуют типы вод:

1. Кислородные;
2. Сероводородные;
3. Глеевые.

Кислородные воды обладают наибольшей окисленной обстановкой.

Сероводородные воды обладают восстановительной средой.

Глеевые воды (глей- сизый грунт, характерен при восстановительных процессах для Fe^{2+} - разложение растительных остатков без доступа O_2) резко восстановленные, обладают наибольшей восстановительной средой.

КЛАССЫ ВОД

В пределах типов геохимические различия вод определяются щелочно-кислотными условиями.

Многие металлы, образующие катионы, легко мигрируют в кислых водах и плохо – в щелочных (кальций, стронций, барий, радий, кобальт, железо (II), марганец, никель и др.). Кремний, титан, германий, ванадий, мышьяк, хром, селен, молибден и др., образующие анионы, лучше мигрируют в щелочных водах. Небольшая группа элементов легко мигрирует и в кислых и в щелочных водах – хлор, бром, натрий и др. элементы, образующие легкорастворимые соли.

Щелочно-кислотные условия вод характеризуются концентрацией водородного (H^+) и гидроксильного (OH^-) ионов, т.е. pH среды.

Выделяются четыре класса вод:

- Сильнокислые (pH <3-4);
- Слабокислые (pH 4 - 6,5);
- Нейтральные и слабощелочные (pH 6,5 – 8,5);
- Сильнощелочные (pH > 8,5).

Сильнокислые воды характеризуются присутствием свободной минеральной кислоты – серной или соляной. В сильнокислых водах легко мигрируют железо, алюминий, медь, цинк и др.

Кислотность слабокислых вод обусловлена процессами разложения

органических веществ и поступлением в воды угольной кислоты, фульвокислот и др. органических кислот. В таких условиях легко мигрируют металлы в форме бикарбонатов и комплексных соединений с органическими кислотами. Такие воды широко распространены в тундре, тайге, влажных тропиках и других ландшафтах влажного климата.

Нейтральные и слабощелочные воды менее благоприятны для миграции большинства металлов, которые из них осаждаются в форме плохо растворимых гидроокислов, карбонатов и др. солей. В них энергично мигрируют кремний, германий, титан, мышьяк, ванадий, уран, молибден, селен, образуя анионы. Такие воды характерны для морей, океанов, степей, пустынь, подземных вод известняков.

Сильнощелочные (содовые) воды обладают повышенным содержанием соды (NaHCO_3 , реже Na_2CO_3). В них легко мигрируют анионогенные элементы (цинк, бериллий, цирконий и др.

СЕМЕЙСТВА ВОД

Семейства вод выделяются по величине общей минерализации :

Ультрапресные;

Пресные;

Солоноватые;

Соленые;

Рассольные воды.

Семейство ультрапресных вод широко распространено – атмосферные осадки, поверхностные и грунтовые воды материков в районах влажного климата. Они обладают большой растворяющей способностью. Это типичные воды выщелачивания

Пресные воды характерны для большинства рек и озер влажного климата, многих грунтовых, пластовых и трещинных вод. Эти воды составляют главную базу питьевого и технического водоснабжения.

Солоноватые воды насыщены CaCO_3 , MgCO_3 и частично CaSO_4 , поэтому растворяющая способность их снижена. Данные воды широко распространены в степях, пустынях, сухих саваннах, в артезианских бассейнах.

К соленым водам относятся океанические, многие поверхностные и подземные воды материков. Самые распространенные воды на планете.

Рассольные воды характерны для некоторых соленых озер, глубоких горизонтов пластовых вод, глубоких трещинных вод изверженных пород.

РОДЫ ВОД

Критерием разделения вод на роды является содержание в них органических веществ. Выделены четыре рода вод:

1. Воды, богатые растворенными органическими веществами гумусового ряда (таежные воды, воды тундровых и тропических болот, вод рек и озер, имеющих коричневый цвет). Для них характерны гуминовые и фульвокислоты, смолы и прочие органические соединения.

[Введите текст]

2. Воды, богатые растворенными органическими веществами нефтяного ряда (глубокие подземные воды нефтегазовых месторождений). Для них характерны низкомолекулярные жирные кислоты, бензол. Тoluол, фенолы, спирты, сложные эфиры.

3. Воды, бедные растворенными органическими соединениями. К ним относятся воды некоторых горных рек, высокогорных озер и др.

4. Воды, промежуточные по содержанию растворенных органических веществ. К ним относятся океанические и многие другие воды.

ВИДЫ ВОД

Критерием разделения вод на виды является их ионный состав, на основе их шестикомпонентного состава.

По анионному составу выделяются:

Гидрокарбонатные (карбонатные);

Сульфатные;

Хлоридные.

Дальнейшее деление проводится по катионам (подвиды) и по соотношению ионов (разновидности).

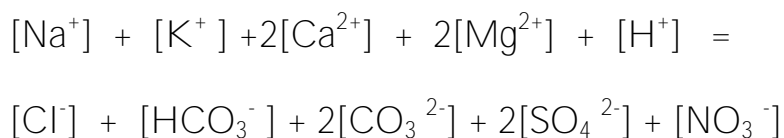
Классификация состоит из шести главных таксонов, каждый из которых выделяется на основании особого критерия:

- Группа – температура;
- Тип – окислительно-восстановительные условия, ведущие газы;
- Класс – щелочно-кислотные условия;
- Семейства – общая минерализация;
- Род – растворенное органическое вещество;
- Вид – ведущие анионы и катионы (кроме H^+ и OH^-)

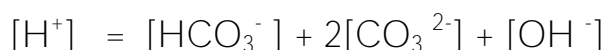
Общая минерализация, г/л	Наименование вод
< 0,2	ультрапресные
0,2 -0,5	пресные
0,5 -1,0	С относительно повышенной минерализацией
1,0 -3,0	Солоноватые
3,0 – 10,0	Соленые
10,0 – 35,0	С повышенной соленостью
35,0 – 50,0	Воды переходные к рассолам
50,0 – 400,0	Рассолы:
36,0 – 150,0	Слабые
150,0 – 320,0	Крепкие
320,0 – 500,0	Весьма крепкие
>500,0	Предельно насыщенные

7.3. Ионные реакции и ионный обмен

В соответствии с основополагающим принципом химии электронейтральностью растворов и преобладающим содержанием определенных ионов в природных поверхностных водах соблюдается равенство:



При отсутствии процессов растворения и образования новых фаз ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- не будут оказывать влияние на pH образующегося раствора. Кислотно-основное равновесие будет определяться присутствием HCO_3^- и CO_3^{2-} ионов. Поэтому для большинства природных вод концентрация ионов H^+ определяется содержанием бикарбонат- и карбонат-ионов. В этих растворах при pH=7 будет соблюдаться равенство:



Содержание химических элементов в водах показывает сколько в них, например, натрия, железа, магния, меди хлора и т.д. Это общепринятый способ выражения результатов исследования, но в природных водах, как правило, нет элементов в свободном виде. Только инертные газы – гелий, радон и др., а также частично кислород и азот находятся в воде в свободной форме. Важная задача – изучение форм нахождения химических элементов в воде. На основании ионной теории растворов Сванте Аррениус в 1884 г. сделал вывод: многие вещества, растворяясь в воде, распадаются на частицы, несущие электрический заряд – ионы. Этим объясняется электропроводность растворов и другие их свойства. Образующиеся катионы и анионы резко отличны как от исходных веществ, так и от элементов, несущих электрический заряд. Эти выводы легли в основу теории электролитической диссоциации (1887 г.).

Так, продукты диссоциации в воде поваренной соли (NaCl) – катион Na^+ и анион Cl^- – не похожи по своим свойствам ни на исходную соль, ни на металлический натрий и газообразный хлор.

Крупнейший вклад в развитие ионной концепции внес А.Е.Ферсман. С учетом свойств ионов он построил общую теорию физико-химической миграции элементов в земной коре. Ученый ввел понятие об энергетической характеристике ионов, которая в основном определяется размерами радиусов (R) и зарядами (W – валентность ионов). Для анионов и маловалентных катионов им была установлена простая функция, названная эком (энергетическим коэффициентом):

$$W^2$$

$$\text{ЭК} = \text{-----}$$

2 R

Для остальных катионов формула немного сложнее:

$$\text{эк} = \frac{W^2}{2R} - 0,75(R + 0,2)$$

Хотя эки по ряду причин не имеют точного физического значения, в отдельных случаях они являются полезной геохимической характеристикой, так как связывают два важнейших параметра иона – валентность и радиус.

Проблему концентрации и рассеяния элементов А.Е. Ферсман рассмотрел с энергетических позиций, показав, что рассеяние элементов в первую очередь вызывается низкими эками. Ученый наметил области, где накапливаются рассеянные элементы:

рассолы соленых бассейнов и океанов – J, Cs, Rb, Br;

негматиты и постнегматитовые воды – Li, B, Cs;

остаточные воды рудных жил – Tl, In, Hg, Au.

Элементы с очень высокими эками также склонны к рассеянию, в кислородной среде они образуют крупные комплексные анионы с очень низкими эками или дают замкнутые легколетучие молекулы (ReO_4^- , NO_3^- , CN^- , SiF_4 , CO_2 , CO).

Элементы концентрирующиеся характеризуются (по А.Е. Ферсману) четностью, средними и высокими эками (но не слишком высокими). В основном это элементы с валентностью 2, 3 и отчасти 4. К ним ученый отнес элементы:

с $W = 4$ – Ti, Zr, Hf, Th;

с $W = 3$ – Al, V, Cr, Fe^{3+} ;

с $W = 2$ – O, S, Mg, Ca, Fe^{2+} , Co, Ni, Mn.

Выпадение элементов из растворов и расплавов зависит не только от энергетических характеристик ионов, но и от их концентрации, которая не учитывается геохимической теорией. Во многих системах земной коры элементы мигрируют в неионной форме. Несоответствие объясняется большой ролью биологических и коллоидных процессов в определенных областях гипергенеза.

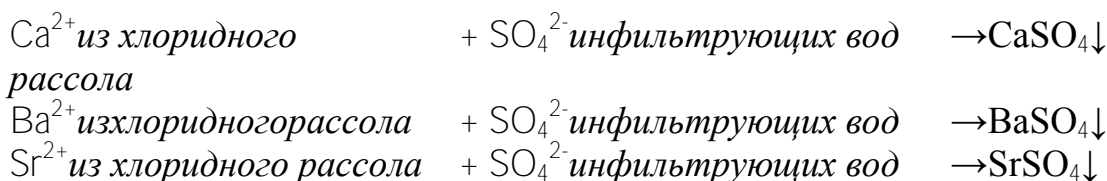
В земной коре часто наблюдается смешение вод, приводящее к реакции между ионами. Это происходит, например, в устьях рек, где пресная речная вода смешивается с соленой морской. В зоны разломов нередко поступают воды из различных водоносных горизонтов. Контакты между такими водами представляют обычно геохимические барьеры, на которых концентрируются элементы. Ионные реакции возможны и при изменении температуры вод, давления и других параметров. В результате из вод осаждаются различные минералы.

Во многих районах глубинные воды артезианских бассейнов

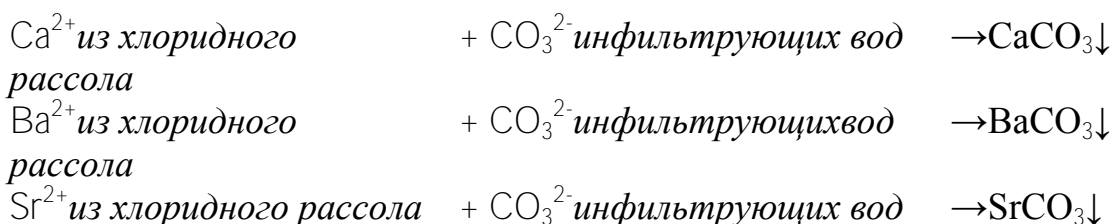
[Введите текст]

представляют собой хлоридные рассолы, содержащие ионы хлора (Cl^-), натрия (Na^+), щелочноземельных металлов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}). На крыльях артезианских бассейнов, а также по зонам разломов эти глубинные рассолы поднимаются в верхние структурные этажи, где смешиваются с карбонатными и сульфатными подземными водами. В результате осуществляются ионные реакции – из вод осаждаются сульфаты и карбонаты щелочноземельных металлов.

На сульфатном барьере:
(огипсовывание)



На карбонатном барьере:
(кальцитизация)



Так происходит огипсовывание пород – накопление в них гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кальцитизация пород (CaCO_3). Образуются жилы кальцита, гипса, барита (BaSO_4), целестина (SrSO_4), стронцианита (SrCO_3), виверита (BaCO_3).

При изучении ионных реакций особенно большое значение приобрела химическая термодинамика, методы которой позволяют определить направленность реакций, условия формирования минералов. Качественное решение вопроса протекания ионных реакций дает принцип Ле-Шателье – изменения в равновесных системах происходят в направлении, противодействующем внешнему воздействию. Например, осенью при понижении температуры из вод соленого озера осаждаются минералы, образование которых сопровождается выделением тепла. Напротив, весной при повышении температуры эти минералы растворяются и тепло поглощается.

Из вод ионы могут поглощаться (сорбироваться) горными породами и почвами. При этом из почв и пород в воды поступают другие ионы.

Глинистые минералы, гумус, гидроокислы марганца и некоторые другие природные коллоиды заряжены отрицательно и поглощают из вод катионы. Помимо щелочных и щелочноземельных металлов, сорбируются и тяжелые

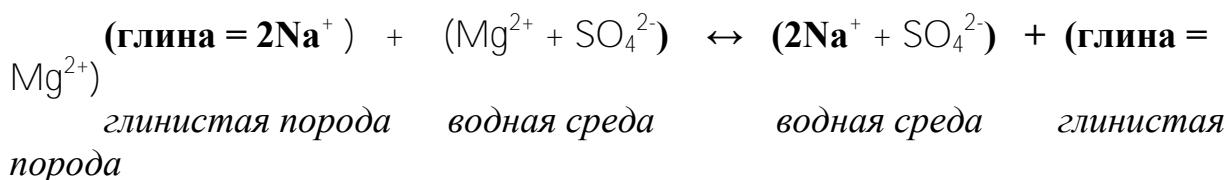
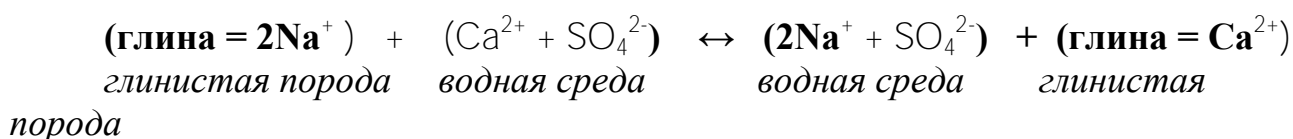
[Введите текст]

металлы.

Менее распространены положительно заряженные коллоиды, способные поглощать PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , J^- и прочие анионы. К ним относятся гидроокислы алюминия и другие минералы.

Коллоиды сорбируют ионы даже при их концентрациях в водах, далеких от насыщения. Поэтому поглощение ионов часто происходит из ненасыщенных растворов. Многие редкие элементы вообще не образуют насыщенных растворов, и для них ионная сорбция – важнейший путь перехода в твердую фазу.

Обмен ионов может обуславливать изменение состава природных вод. Если, например, сульфатно-кальциевые (или магниевые) подземные воды мигрируют среди глинистых пород морского происхождения, обычно содержащих обменный натрий, то протекают реакции:



Символом $(\text{глина} = \text{Ca}^{2+})$ обозначена глина, содержащая обменный кальций (или другой обменный катион). Так происходит обмен катионов, количество аниона (SO_4^{2-}) не меняется.

Постепенно весь обменный натрий переходит из глин в раствор; воды из сульфатных кальциевых (магниевых) превращаются в сульфатные натриевые; поглощающий комплекс из типичного морского – натриевого становится типично континентальным – кальциево-магниевым.

Возможны и обратные реакции: сульфатные натриевые воды, мигрируя среди горных пород, поглощающий комплекс которых насыщен кальцием, обменивают натрий на обменный кальций пород.

Таким образом, поглощающий комплекс является потенциальным источником катионов (и реже анионов), которые в процессе ионного обмена переводятся в раствор.

Поэтому хотя обменные катионы и анионы входят в состав твердых веществ, они обладают значительно большей миграционной способностью, чем необменные.

Т.е. **глинистые фракции почв и пород содержат две категории ионов:**

✓ одни легко переходят в раствор и способны участвовать в реакциях, это обменные катионы и анионы;

[Введите текст]

✓ другие прочно закреплены в узлах кристаллических решеток и могут переходить в раствор лишь в результате разрушения минералов в ходе длительных процессов выветривания.

7.4. Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия природных вод

Окислительно-восстановительное равновесие (концепция $p\bar{e}$)

Окислением называется процесс отдачи электронов, а восстановлением – процесс их приобретения. Окисление одного элемента, отдающего электроны, обязательно сопровождается восстановлением другого, принимающего электроны.

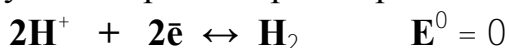
Один и тот же элемент может явиться и окислителем и восстановителем, в зависимости от степени ионизации условий окружающей среды. Например; Fe^{3+} может являться окислителем, а Fe^{2+} - восстановителем; Mg^{4+} - окислитель, а Mg^{2+} - восстановитель. Т.о. атомы или ионы тем легче будут окисляться, чем легче они будут отдавать электроны, и тем легче будут восстанавливаться, чем легче они будут приобретать электроны.

Окислительно-восстановительная способность среды характеризуется наличием свободных электронов в ней $a_{\bar{e}}$. Удобным путем выражения активности свободных электронов является шкала $p\bar{e}$. По аналогии со шкалой pH $p\bar{e}$ определяется соотношением:

$$p\bar{e} = - \lg (a_{\bar{e}})$$

Способность к окислению и восстановлению характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом (Eh) атомов и ионов, измеряемым в вольтах, относительно какой либо стандартной окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой приравнивается к нулю.

Окислительно-восстановительная способность среды позволяет установить, может ли вещество в данной среде существовать в окисленной или восстановленной форме. Термодинамическое обоснование концепции $p\bar{e}$ базируется на рассмотрении реакции:



E^0 является базой для определения изменения свободной энергии в ходе окислительно-восстановительной реакции в воде. Потенциал, измеренный по отношению к СВЭ (свободный водородный электрод) называется величиной Eh раствора (h - символ свободного водородного электрода). Eh может быть положительным или отрицательным в зависимости от того, будет ли активность \bar{e} (электронов) в исследуемом растворе выше или ниже их активности в СВЭ. Eh считается положительным, если активность \bar{e} в растворе меньше, чем в СВЭ. Eh количественно связан с pH раствора и определяется

[Введите текст]

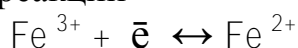
совокупностью присутствующих в воде окислителей и окислительных или восстановительных форм элементов.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации (или активности) компонентов в системе описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \lg \left[\frac{\text{произведение активностей окислительных форм}}{\text{произведение активностей восстановительных форм}} \right]$$

где F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; n – число электронов участвующих в реакции.

Для реакции



$$E_h = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$k = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\bar{e}]} \Rightarrow [\bar{e}] = \frac{1}{k} \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$-\lg[\bar{e}] = \lg k + \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

по аналогичному обозначению с pH $p\bar{e} = -\lg[\bar{e}]$

в реакции с переносом одного электрона ($n = 1$) $p\bar{e} = \lg k_{\text{равн.}}$

$$p\bar{e} = p\bar{e}^0 + \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{или} \quad p\bar{e} = p\bar{e}^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{окисл. форм}]}{[\text{восстан. форм}]}$$

Т.к. для равновесной системы $E = 0$, то уравнение Нернста имеет вид

$$0 = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

[Введите текст]

$$E^{\circ} = -2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \Rightarrow E^{\circ} = 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

т.к. $\bar{e} = 1$ (равновесная система), $\lg k = \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

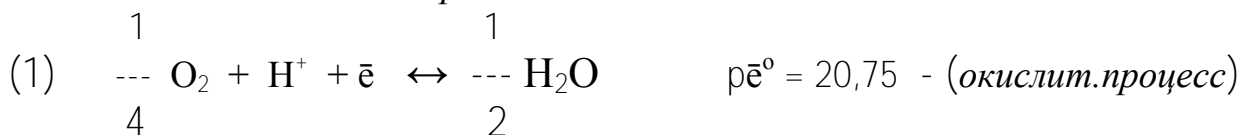
$$E^{\circ} = 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \lg k \Rightarrow E^{\circ} = 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot p\bar{e}^{\circ}$$

$$p\bar{e}^{\circ} = \frac{E^{\circ} n F}{2,3 RT} \Rightarrow p\bar{e} = \frac{Eh n F}{2,3 RT}$$

Диаграмма $p\bar{e} - pH$

Окислительно-восстановительные системы включают переход как электронов так и протонов. Для более точного описания таких систем необходимо учитывать $p\bar{e}$ и pH среды.

Пределы стабильности воды



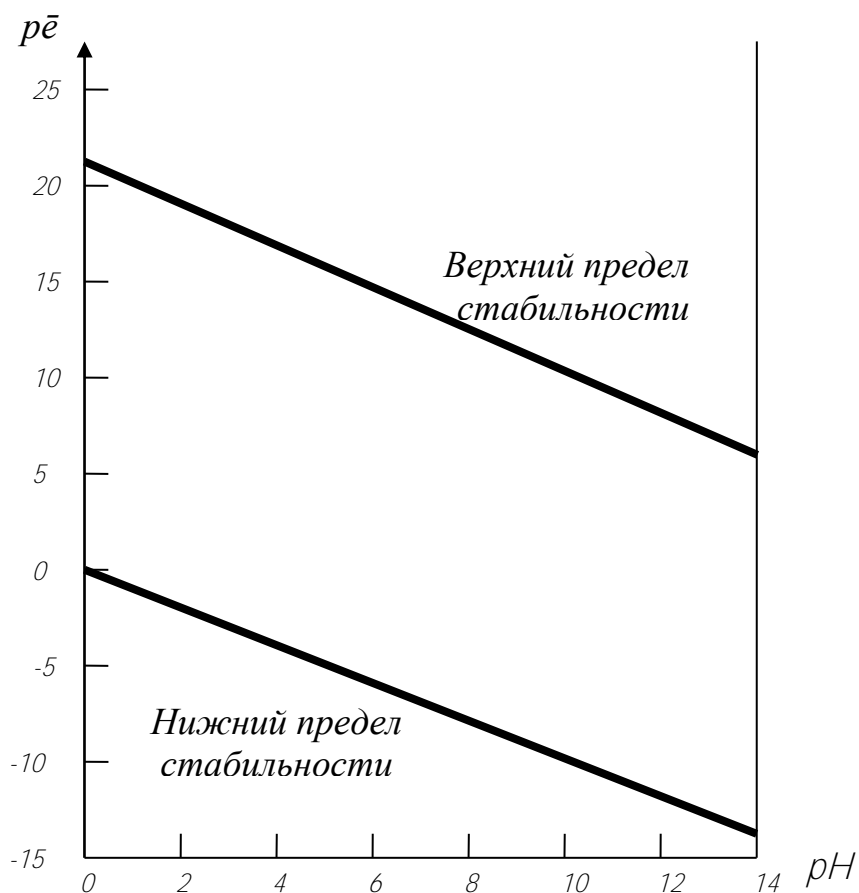
Для (1)

$$p\bar{e} = 20,75 + \lg [H^+], \text{ т.к. } -\lg [H^+] = pH,$$

то $p\bar{e} = 20,75 - pH$ (при $P_{O_2} = 1 \text{ атм}$)

для (2) то $p\bar{e} = 0 - pH$ (при $P_{H_2} = 1 \text{ атм}$)

[Введите текст]



Если значение $p\bar{e}$ системы выше верхнего предела, вода окисляется с образованием O_2 ; при смещении $p\bar{e}$ за нижний предел - вода восстанавливается с образованием H_2 .

СИСТЕМА $Fe^{2+} - Fe^{3+}$

- (1) $Fe^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow Fe^{2+}$ $p\bar{e} = 13,0$
- (2) $Fe(OH)_2 \leftrightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$ $k = 2,0 \cdot 10^{-15}$
- (3) $Fe(OH)_3 \leftrightarrow Fe^{3+} + 3OH^-$ $k = 6,0 \cdot 10^{-38}, [Fe^{3+}] = 1 \cdot 10^{-5} M$
- (4) $Fe(OH)_3 + \bar{e} \leftrightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$ $p\bar{e} = -9,48$

Линия 1 – равновесие между $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ (уравнение 1 $p\bar{e} = 13,0 - const$)

Линия 2 – уравнение 3

$$k = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 6,0 \cdot 10^{-38}$$

$$[OH^-]^3 = \frac{6,0 \cdot 10^{-38}}{1 \cdot 10^{-5}} = 6,01 \cdot 10^{-23}, \quad [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-11} \quad (a)$$

Т.к. при $pH=7$ $[OH^-] = 10^{-7}$, то для (a) $pH \approx 3,25$

Линия 3 – способность Fe^{3+} восстанавливаться до Fe^{2+} по ур -ям (1) и (3)

$$[Fe^{3+}]$$

k

[Введите текст]

$$p\bar{e} = p\bar{e}^0 + \lg \frac{[Fe^{2+}]}{k / [OH^-]^3}, \quad k = [Fe^{3+}][OH^-]^3, \quad \text{то} \quad [Fe^{3+}] = \frac{k}{[OH^-]^3}$$

$$p\bar{e} = p\bar{e}^0 + \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = p\bar{e}^0 + \lg \frac{k}{[OH^-]^3} - \lg [Fe^{2+}] =$$

$$= p\bar{e}^0 + \lg k - 3 \lg [OH^-] - \lg [Fe^{2+}] = 23 - 3pH$$

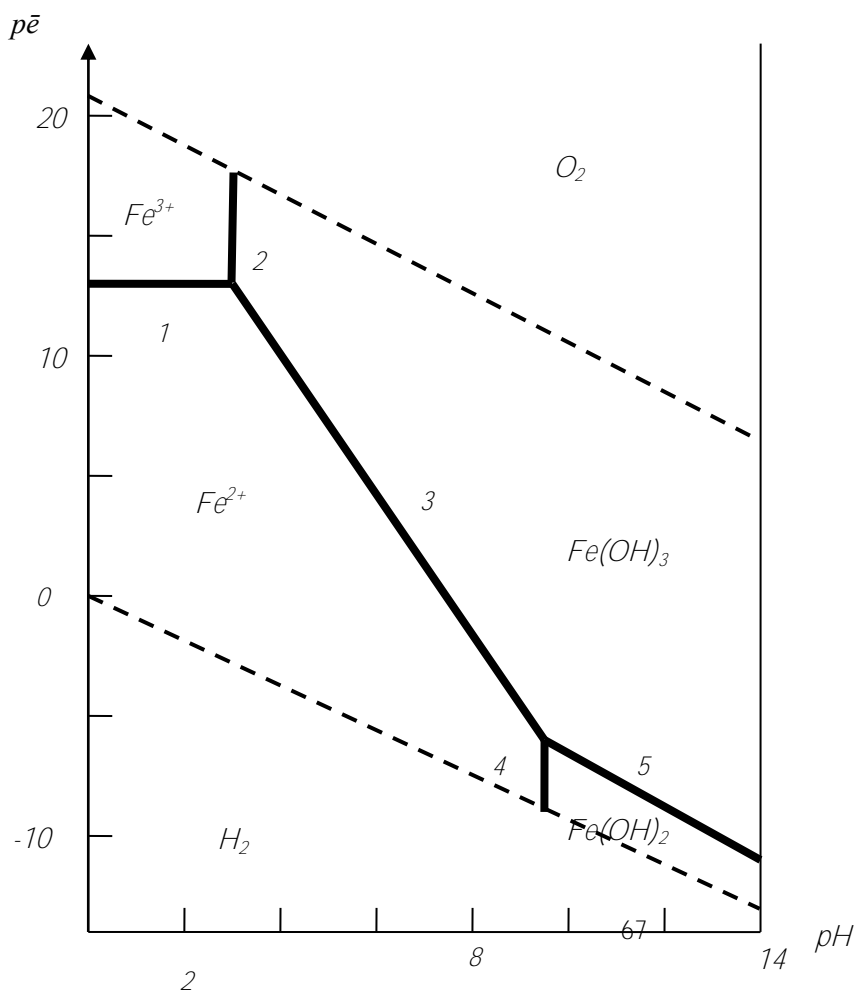
Линия 4 – осаждение Fe^{2+} в виде $Fe(OH)_2$ по уравнению (2)

$k = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 2,0 \cdot 10^{-15}$ по аналогии с выводом уравнения для линии 2, получаем $pH \approx 9,15$

Линия 5 соответствует уравнению (4)

$$p\bar{e} = p\bar{e}^0 + \lg \frac{1}{[OH^-]} = -9,48 + pOH, \quad \text{т.к.} \quad pOH = 14 - pH, \quad \text{то}$$

$$p\bar{e} \approx -9,5 + 14 - pH \approx 4,5 - pH$$



7.5. Роль органических веществ и растворенных в воде газов

Растворенное органическое вещество (РОВ) характерно для большинства вод земной коры, оно образует истинные молекулярные или коллоидные растворы. В биосфере главный процесс образования РОВ – микробиологическое разложение растительных и животных остатков. При этом происходит и синтез новых специфических высокомолекулярных соединений темного цвета, получивших наименование гумусовых веществ. По составу и свойствам они резко отличаются от органических соединений живых организмов, например белков.

Помимо гумусовых соединений, многие природные воды содержат РОВ нефтяного ряда – различные углеводороды, фенолы и т.д. Обнаружены в водах и органические соединения, характерные для живых организмов (белки, аминокислоты, жиры, эфиры, альдегиды, углеводы, уксусная, масляная и др. кислоты). Всего из осадочных пород, почв и вод выделено свыше 500 органических соединений.

Реки и озера содержат до 100 мг/л РОВ гумусового ряда, которые придают воде цвет крепкого чая. Особенно характерны такие коричневые и черные реки и озера для лесисто-болотистых низменностей, в которых вода получает РОВ из прилегающих болот. В некоторых реках РОВ преобладает над минеральными соединениями.

В глубоких горячих подземных водах, где деятельность микроорганизмов невозможна, образование РОВ связано с термическим разложением органических соединений горных пород и с другими абиогенными процессами.

Среднее содержание органического углерода в грунтовых водах ландшафтов влажного климата составляет 35 мг/л, в степях и пустынях – 20 мг/л. В нефтегазоносных провинциях среднее содержание РОВ (считая на органический углерод) составляет 55 мг/л, в областях нефтяных и газовых месторождений – многие сотни миллиграммов на литр. В провинциях, где нефть и газ отсутствуют, глубокие подземные воды в среднем содержат 40 мг/л органического углерода. Среднее содержание органического углерода в океане составляет 1,6 мг/л, т.е. меньше чем в речных и подземных водах.

РОВ сильно влияет на миграцию элементов, т. к. многие металлы в водах образуют растворимые металлоорганические соединения, в которых молекула органического вещества как бы захватывает неорганический ион. Например, во многих водах минеральные формы золота малоподвижны, а органо-минеральные хорошо растворимы.

Входя в состав органического соединения, элемент как бы утрачивает свои индивидуальные химические свойства, и самые различные элементы мигрируют с равной интенсивностью, определяемой интенсивностью миграции органических соединений.

Некоторые РОВ придают водам лечебные свойства. Лечебные свойства такой воды связаны с наличием гуминовых веществ, битумов, легколетучих и труднолетучих фенолов, жиров и нефтяных кислот.

Газы природных вод

Во всех природных водах растворены газы, некоторые воды содержат и свободный газ, образующий пузырьки. Содержание газов в водах, как правило, невелико, однако их геохимическая роль не пропорциональна массе – огромное значение имеет высокая химическая активность и миграционная способность газов.

Происхождение газов в водах связано с различными причинами. По происхождению газы могут быть воздушного, биохимического, химического и радиоактивного происхождения. А.И. Перельман выделил три основные группы процессов, генерирующих газы: физико-химические, биогенные и теногенные.

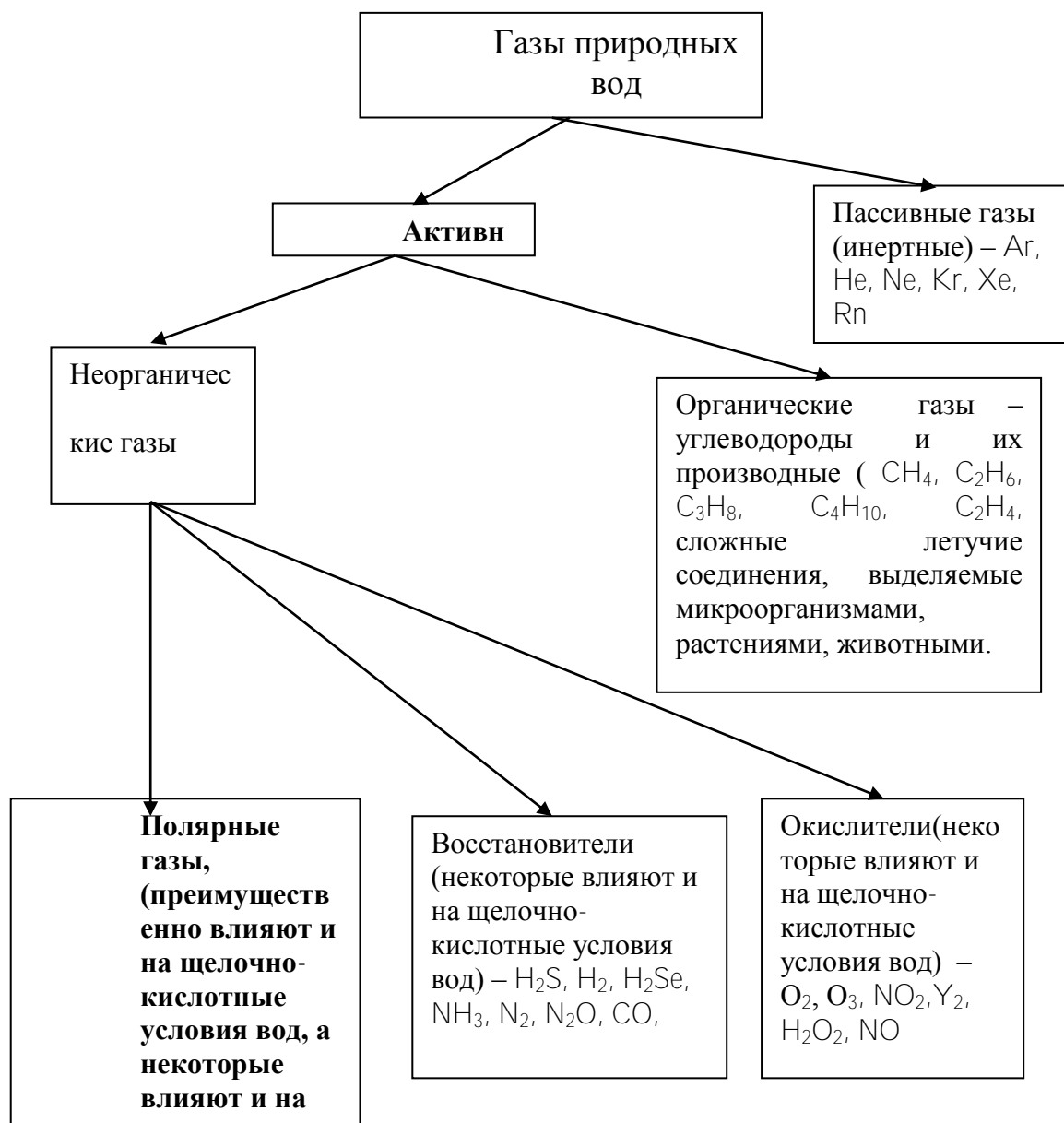
По газовому составу В.И.Вернадский выделил кислородные, углекислые, азотные, метановые, сероводородные и водородные воды. Идеи В.И.Вернадского получили дальнейшее развитие у А.М. Овчинникова, который все воды разделил на три типа:

1. воды с газами окислительной обстановки (N_2 , O_2 , CO_2 и др.);
2. воды с газами восстановительной обстановки (CH_4 , H_2S , N_2 , CO_2 и др.);
3. воды с газами метаморфической обстановки (CO_2 и др.)

Далее классификация строится по соотношению катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и анионов (SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-).

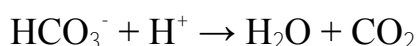
Геохимическая роль газов зависит от кларка и химической активности элементов. Активные элементы с высокими кларками образуют ведущие газы, к которым относятся свободный кислород, сероводород, углекислый газ, водород. Растворяясь в воде, они определяют условия миграции многих элементов. Поэтому состав растворенных ведущих газов положен в основу классификации и наименования важнейших типов природных вод.

С учетом вышеизложенного предложена следующая классификация газов (выделены ведущие газы)



Процессы закисления поверхностных водоемов

Выпадение атмосферных осадков с повышенным по отношению к равновесному содержанием ионов водорода может привести к серьезным изменениям в состоянии поверхностных водных системах озера и пруда. В водоеме можно выделить несколько этапов процесса их закисления. На первом, несмотря на поступление кислых осадков, рН практически не меняется. Ионы бикарбоната. Присутствующие во всех поверхностных водоемах, успевают полностью нейтрализовать поступающие ионы H^+ :



Так продолжается до тех пор, пока общая щелочность воды в водоеме не упадет примерно в 10 раз до величины менее 0,1 моль/л. В этом случае в период наиболее интенсивного поступления кислых вод в водоем (осень – обильные дожди и, особенно, весна – таяние снега) возможны значительные

отклонения в величине рН поверхностных водоемов. Эти отклонения носят пока выраженный характер и с прекращением интенсивного поступления кислых осадков водоем переходит в обычное состояние, рН поднимается до первоначальных значений. Но даже эти кратковременные изменения чрезвычайно опасны для водных экосистем, поскольку их сроки совпадают с периодами размножения отдельных видов водных организмов. В этом случае изменение рН может привести к нарушению репродукционных функций отдельных организмов или нарушить процесс воспроизводства для определенных популяций. На первом этапе закисления могут погибнуть все земноводные организмы, которые особенно чувствительны к рН.

На второй стадии закисления водоема рН воды обычно не поднимается выше 5,5 в течение всего года; о таких водоемах обычно говорят как об умеренно кислых. На этом этапе закисления происходят значительные изменения в видовом составе живых организмов.

На третьем этапе закисления рН водоемов стабилизируется на значениях $\text{pH} < 5$ (обычно $\text{pH} = 4,5$), даже если атмосферные осадки имеют более высокие значения рН. Это связано с присутствием гумусовых веществ и соединений алюминия в водоемах и почвенном слое. Гумусовые соединения в основном представлены в водоемах растворами слабых органических кислот. Связывая или выделяя ионы H^+ , эти кислоты стабилизируют значение рН в водоеме. Этому способствуют и соединения алюминия, практически всегда присутствующие в почве. При растворении или осаждении соединений алюминия также происходит связывание или выделение ионов водорода.

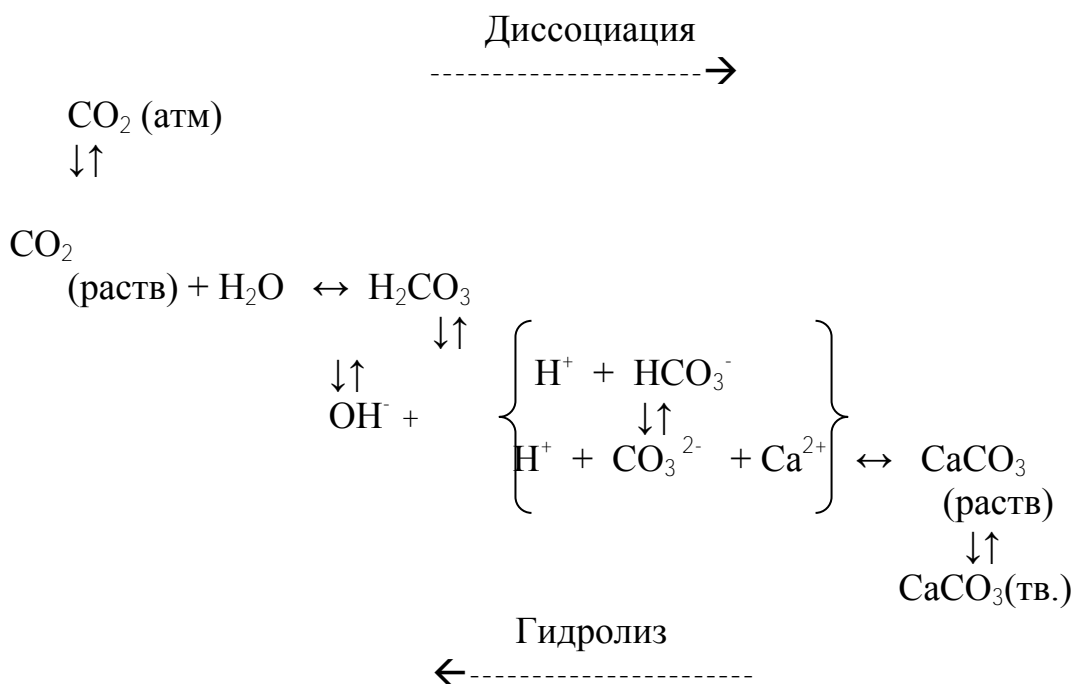
Системы природных вод

Карбонатная система Неорганические соединения углерода находятся в гидросфере в виде угольной кислоты и ее производных. К ним относятся CO_2 , угольная кислота – H_2CO_3 и карбонат- ионы – CO_3^{2-} . Эти соединения между собой взаимозависимы и все вместе образуют карбонатную систему.

Природная карбонатная система водных масс гидросферы стабилизируется, с одной стороны, содержанием CO_2 в атмосфере, с другой - малой растворимостью CaCO_3 – наименее растворимой соли во взвешях или в донных осадках. При добавлении в раствор или удалении из него CO_2 и CaCO_3 будут меняться сумма производных угольной кислоты и соотношения между ними.

Карбонатная система представляет собой один из самых сложных комплексов природных равновесий и определяет характер целого ряда процессов и явлений. Растворение и гидролиз карбонатов обуславливают появление в растворе всех производных угольной кислоты, связанных последовательной системой равновесий:

[Введите текст]



Все формы производных угольной кислоты одновременно существуют в растворе, причем соотношения между ними меняются в зависимости от условий. Исходя из двухступенчатой схемы диссоциации угольной кислоты:



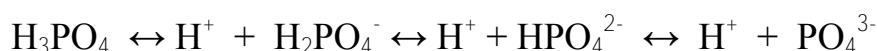
Общее содержание компонентов карбонатной системы :

$$\Sigma_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Основным фактором, от которого зависит состояние карбонатных равновесий, является CO_2 .

С удалением CO_2 из воды (фотосинтез) растет рН, увеличивается концентрация CO_3^{2-} и уменьшается концентрация HCO_3^- . Добавление CO_2 приводит к снижению рН, уменьшению концентрации CO_3^{2-} и повышению концентрации HCO_3^- . Нагревание воды приводит к сдвигу карбонатных равновесий в сторону увеличения концентрации CO_3^{2-} и снижению концентрации HCO_3^- и молекулярной CO_2 .

Фосфатная система. Растворение и гидролиз солей фосфорной кислоты формирует в гидросфере весьма сложную фосфатную систему, которая описывается ступенями диссоциации фосфорной кислоты:



В растворе одновременно присутствуют все производные фосфорной кислоты, но при малых концентрациях неорганического фосфора в аэробных условиях гидросферы соотношения между производными фосфорной кислоты

[Введите текст]

диктуется значениями pH, создаваемыми в первую очередь карбонатной системой.

При сравнении констант диссоциации фосфорной кислоты, преобладающей формой является анион HPO_4^{2-} , некоторое значение имеют анионы H_2PO_4^- и PO_4^{3-} , а концентрация H_3PO_4 пренебрежимо мала.

Сероводородная система. Сероводородная система возникает как следствие прямой диссоциации H_2S на гидросульфидные и сульфидные ионы:
 $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

Химическому анализу поддается только сумма всех производных сероводорода :



а концентрации отдельных производных рассчитываются по закону действия масс.

До настоящего времени еще отсутствуют точные сведения о зависимости констант диссоциации сероводородной кислоты от разных температур и соленостей гидросферы.

Расчеты для глубин Черного моря показали : от общей суммы ($\Sigma_{\text{H}_2\text{S}}$) на HS^- приходится 83-89%, на H_2S – 8-18%, на долю S^{2-} - около 0,01%.

Константы диссоциации H_2S меньше констант диссоциации H_2CO_3 . Это приводит к тому, что появление сероводорода в воде вызывает некоторое понижение концентрации водородных ионов и соответствующее повышение pH.

7.6. Загрязнение поверхностных вод

Загрязнение водной среды органическими остатками

Процесс биологической очистки воды связан с содержанием в ней кислорода. При достаточном количестве O_2 проявляется активность аэробных микроорганизмов, которые питаются органическими веществами. При этом образуется CO_2 и H_2O , а также нитраты, Фосфаты, сульфаты и кислородсодержащие соединения др. элементов, которые содержались в исходных веществах. Выделенные нитраты и фосфаты играют особую роль в изменении состояния воды. Если выделенные нитраты и фосфаты стимулируют рост водорослей и высших растений, то это будет способствовать усиленному росту зоопланктона и размножению высшей фауны, которые употребляют кислород для дыхания. С ростом числа живых организмов в воде увеличивается и количество отмирающих, для аэробного разрушения органических остатков которых также необходим кислород. При этом резко возрастает расход кислорода, и растения не могут уже восполнять его за счет фотосинтеза. Растворение кислорода воздуха идет не достаточно быстро. Если органические остатки не будут вскоре переработаны, вода на длительное время останется без кислорода, необходимого для жизнедеятельности флоры и фауны, вплоть до того, что аэробные микроорганизмы уже не смогут больше существовать. Их массовая гибель соответственно сопровождается массовым размножением

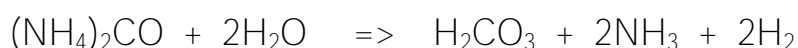
[Введите текст]

анаэробных микроорганизмов, которые разрушают всю биомассу путем брожения. Этот переход от аэробного к анаэробному состоянию воды наз. опрокидыванием. После анаэробного распада в результате целого ряда взаимосвязанных процессов брожения образуются CH_4 , CO_2 , H_2O , NH_3 и H_2S . Постоянно выделяющиеся NH_3 и H_2S еще сильнее отравляют воду.

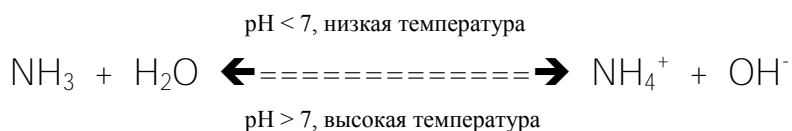
Образование мочевины и аммиака в воде.

При сильном загрязнении воды мочой и навозной жижей в ней оказывается большое количество мочевины. Бактерии в сточных водах под действием ферментов выделяют аммиак:

уреаза



Литр навозной жижи может дать до 4, 5 г аммиака, который может выделиться только при определенных условиях. Аммиак в воде находится в равновесии с ионом аммония, при повышении температуры и при $\text{pH} > 7$ равновесие сдвигается в сторону выделения NH_3 :



При температуре 25°C и $\text{pH} 11$ равновесие сильно сдвинуто в сторону выделения аммиака. Такие условия создаются в летнее время в сточных водах прудов. Вода, содержащая аммиак может оказаться токсичной для многих живых организмов. При вдыхании аммиака, также при питье его раствора в воде, аммиак быстро усваивается организмом. При растворении в крови аммиак создает щелочную среду и растворяет белки, нанося этим организму непоправимый вред. При попадании аммиака в пруды он вызывает массовую гибель живых организмов.

Устойчивые и трудноразрушаемые вещества в воде.

НТП в наше столетие привел к получению и изготовлению ряда материалов, которые плохо поддаются разложению. В окружающей среде они могут накапливаться в опасных концентрациях, оказывая вредные воздействия на природную среду. К этой категории относятся также нефть и нефтепродукты.

Гидрофобная нефть создает пленку на поверхности воды, Вода становится не пригодной к для использованию при попадании 1 л нефти на 10^6 л воды. На открытых водных поверхностях с течением времени образуется эмульсионный слой нефть-вода, который частично препятствует газообмену между водой и воздухом. Этот эффект приводит к тому, что все живые организмы, находящиеся под пленкой, постепенно задыхаются. При этом прежде всего при дыхании в клетках накапливается CO_2 , что ведет к ацидозу, т.е. подкислению клеточной жидкости.

Нефть, попавшая в природную среду, подвергается микробиологическому распаду, в котором участвуют различные виды бактерий, но этот распад протекает так медленно, что нефть в течение недель или даже месяцев находится на поверхности воды. За это время ее легколетучие компоненты испаряются, а оставшиеся подвергаются медленному окислению. В результате обоих процессов малолетучие компоненты объединяются в сгустки, которые с течением времени опускаются на дно.

В отличие от загрязнения природной среды нефтью загрязнение фенолами происходит в значительно меньшей степени. Скорость распада фенолов в воде зависит как от их химического строения, так и от окружающих условий. УФ-излучение, микроорганизмы и концентрация кислорода в воде играют при это особую роль. В аэробных условиях под действием соответствующих бактерий простые фенолы полностью распадаются в течение 7 дней на 96-97% от исходного количества. В анаэробных условиях распад идет медленнее. Малые концентрации фенолов в воде влияют на ее вкус и мясо рыбы. В сильно хлорированной воде образуются хлорфенолы, которые ухудшают вкус воды еще в большей степени, чем негалогенированные фенолы. Нормативы, принятые для питьевой воды, устанавливают ПДК фенолов на уровне 0,5 мкг/л.

Фенолы используют для дезинфекции, а также изготовления клеев и фенолформальдегидных пластмасс. Кроме того, они входят в состав выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей, образуются при сгорании и коксовании дерева и угля.

К числу продуктов, распад которых идет с трудом и длится более 2-х суток, относятся также хлорированные углеводороды (н-р органические растворители с одним-двумя атомами углерода, полихлорированные бифенилы и хлорорганические пестициды). Хлоруглеводороды могут образовываться уже в самой воде, когда хлорированная вода входит в контакт с продуктами распада гумуса. Т.о. в первую очередь образуется трихлорметан (CHCl_3). Устойчивость хлорсодержащих органических соединений к процессам распада повышается с увеличением содержания хлора. Устойчивость негалогенизированных соединений повышается с увеличением разветвленности углеродных цепей.

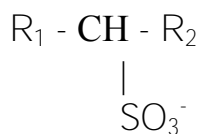
За последние 50 лет появилась большая группа органических соединений, которые создали дополнительную проблему, связанную с загрязнением вод: это поверхностно-активные вещества (ПАВ) или детергенты (тензиды). Эти вещества используют как моющие средства, понижающие поверхностное натяжение воды; их использование часто сопровождается пенообразованием. Использование ПАВ в промышленности и в быту привело к большим скоплениям пены в руслах рек и в водоемах. Токсичность ПАВ приводит к массовой гибели рыбы.

С химической точки зрения ПАВ представляют собой органические вещества с гидрофильными и гидрофобными участками совершенно

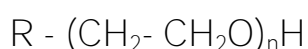
[Введите текст]

различного химического строения. К наиболее распространенным ПАВ относятся:

1. алкилсульфоновые кислоты, у которых остаток серной кислоты образует гидрофильный участок:

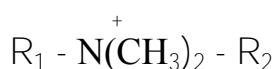


2. полиоксиэтилены $(-CH_2-CH_2O-)_n$. Гидрофильная часть молекулы создается за счет спиртовых групп OH. Полиоксиэтилен может образовать сложный эфир с остатком жирной кислоты или простой эфир с остатком высокомолекулярного спирта:



где R – остаток жирной кислоты или высшего спирта.

3. алкиламмониевые соединения содержат в качестве полярного компонента положительно заряженную третичную аммониевую группу (поэтому они носят название инверсионных мыл и проявляют бактерицидное действие):



К относительно легко разрушающимся относятся тензиды с неразветвленной цепью, кроме того они обладают малой токсичностью для людей и рыб.

Если сейчас опасность отравления рыб и образования пены на поверхности водоемов значительно понизились, то остались др. проблемы. Незначительная концентрация ПАВ 0,05- 0,1 мг/л в речной воде достаточна, чтобы активизировать токсичные вещества, адсорбированные на донных осадках. Кроме того, просачивание в почву и в скопления отбросов вод, содержащих тензиды, также может привести к активизации токсичных продуктов: в этом таится большая угроза для грунтовых вод.

Загрязнение водной среды неорганическими веществами

С проблемой недостаточного распада отходов приходится сталкиваться и в случае веществ неорганического происхождения. В первую очередь это обнаруживается при загрязнении воды хлоридами, минеральными удобрениями, соединениями тяжелых металлов и кислотами.

1. Ионы, поступающие из удобрений и солей, используемых для снеготаяния.

Для таяния льда, как правило, используют поваренную соль, которая в широком диапазоне концентраций не токсична для большинства живых существ. Но благодаря высокому осмотическому давлению, проявляющемуся при концентрации солей, может нарушать нормальное функционирование осмотических систем в пресной воде.

[Введите текст]

Обычно пресная вода содержит 2-10 мг хлоридов на литр. Морская вода содержит значительно больше. К главным источникам загрязнений относятся сточные воды соляных рудников, а также потоки соленой воды на улицах и автострадах в зимнее время.

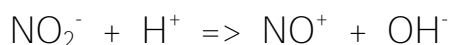
Для хлоридов нет общепринятых норм для внутренних водоемов, допустимая засоленность зависит от общей загрязненности воды. Содержание хлоридов в воде определяет и ее пригодность для питья. Для питьевой воды предельное значение составляет 200 мг/л. Вода с большим содержанием либо соли, либо горька на вкус. Содержание хлоридов в воде также определяет возможность ее использования в сельском хозяйстве.

Совсем иначе, чем хлориды, на воду действуют удобрения. Обычно хорошо растворимые в воде удобрения вымываются обильными дождями, попадая в грунтовые воды и поверхностные водоемы. В наиболее распространенных удобрениях ионы K^+ и Ca^{2+} можно считать безвредными, т.к. их концентрации в природных водах не опасны для живых существ и не наносят ущерба природной среде.

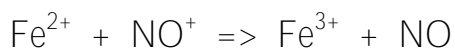
Напротив, ионы NO_3^- , NH_4^+ , $H_2PO_4^-$ способствуют зарастанию водоемов растительностью.

При высоких значениях pH фосфаты выпадают в виде солей кальция и железа, что снижает эффект зарастания водоемов. При создании в воде анаэробной среды и росте содержания восстановителей в результате процессов брожения выпавших в осадок фосфат железа (III) восстанавливается до фосфата железа (II), после чего зарастание водоемов вновь усиливается.

Растворимые соединения азота не только способствуют зарастанию водоемов; попадая в питьевую воду, они могут оказывать токсическое действие на людей. Проникая с пищей в организм, нитраты микробиологически восстанавливаются до нитритов, в результате в крови образуются нитрозил-ионы:



Нитрозил-ионы могут окислять железо (II) в гемоглобине до железа (III), что препятствует связыванию кислорода гемоглобином при образовании координационной связи между железом и кислородом:

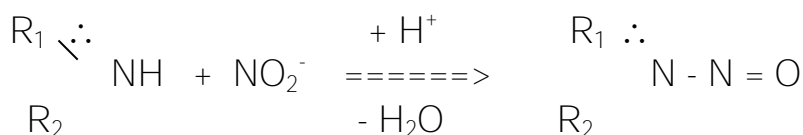


В результате возникают симптомы кислородной недостаточности, приводящей к цианозу (синюхе). При переходе 60-80% железа (II) гемоглобина в железо (III) наступает смерть.

Нитриты расширяют сосуды и образуют в кислой среде желудка азотистую кислоту, обладающую мутагенным действием. Кроме того, нитриты в кислой среде образуют в желудке вместе с органическими аминами из растительной и животной пищи нитрозамины, также обладающие мутагенным

[Введите текст]

действием:



2. Тяжелые металлы.

К числу важнейших факторов, обуславливающих загрязнение воды, относятся тяжелые металлы. Попадание в воду тяжелых металлов связано с деятельностью целого ряда отраслей промышленности.

Наименование отрасли	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Целлюлозно-бумажная		+	+	+	+	+		+
Горнодобывающая	+	+		+	+		+	+
Пр-во хлора и щелочей	+	+		+	+		+	+
Пр-во удобрений	+	+	+	+	+	+		+
Очистка нефти	+	+	+		+	+		+
Пр-во стали	+	+	+	+	+	+	+	+
Цветная металлургия		+	+	+	+			+
Авто- и авиастроение	+	+	+	+	+		+	+
Стекло, цемент, керамика		+						
Текстильная промышленность		+						
Кожевенная промышленность		+						
Паросиловые установки		+						+

Поскольку тяжелые металлы содержатся также и в бытовых отходах, существует опасность, что они могут попасть из свалок в грунтовые воды.

Попавшие в воду соединения тяжелых металлов сравнительно быстро распространяются по большому объему. Частично они выпадают в осадок в виде карбонатов, сульфатов или сульфидов, частично адсорбируются на минеральных или органических осадках. Поэтому содержание тяжелых металлов в отложениях постоянно растет. Особенно напряженная ситуация может возникнуть, если адсорбционная способность осадков будет исчерпана. Когда будет достигнута адсорбционная емкость, тяжелые металлы начнут поступать в воду. Но еще задолго до наступления насыщения тяжелые металлы из отложений могут переходить в воду, оказывая вредоносное воздействие на окружающую среду.

Если pH воды значительно меньше 7, то осадочные тяжелые металлы могут перейти в воду. Значение pH уменьшается при попадании кислот в реки и в сильно заросшие водоемы, когда в результате активной деятельности растущих микроорганизмов выделяется особенно много CO₂.

Для ртути и олова обнаружено, что в морских анаэробных условиях, т.е. в

[Введите текст]

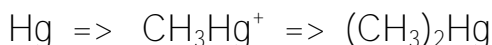
отложениях отмерших водорослей, они, присоединяя H_2 , переходят в летучие соединения.

Марганец при окислении выпадает в виде нерастворимого MnO_2 , который в анаэробных условиях, вероятно с помощью микроорганизмов, переходит в растворимый в воде ион Mn^{2+}



Хотя Mn и относится к числу жизненно необходимых элементов, однако лишь при следовых концентрациях в организме он может участвовать в качестве переносчика в окислительно-восстановительных реакциях. При высоких концентрациях этот элемент токсичен.

Для некоторых тяжелых металлов установлена возможность микробиологического алкилирования, т.е. они могут включаться в цикл питания; метилирования характерно для мышьяка и ртути. Металлическая ртуть может метилироваться в две стадии:



Как ионы метилртути, так и диметилртути сорбируются организмом.

Кадмий может замещать цинк в цинкосодержащих ферментах. После этого фермент становится неактивным, а организмы, в которые попал кадмий, могут служить пищей для других организмов, т.е. Cd внедряется в общую цепь питания.

Вообще тяжелые металлы представляют особую опасность для организма вследствие их устойчивости и липофильности (взаимодействию с жирами), обуславливающими большой период полувыведения, т.е. время, в течение которого выделяется или разрушается половина усвоенного организмом вещества. Биологический период полувыведения Hg велик, он составляет для большинства тканей организма человека 70-80 дней. Для Cd - более 10 лет. Cd преимущественно отлагается в костях, метилртуть - в клетках центральной нервной системы, хром (VI) блокирует многие ферменты печени.

У растений устойчивость к воздействию тяжелых металлов выше, чем у людей и животных.

3. Кислотные выбросы.

Важным компонентом кислотных выбросов являются так называемые "слабые" кислоты, под которыми подразумевают очень разбавленные кислоты, получающиеся из отходов производств органических соединений и титанового производства. Кислый раствор, образующийся при получении TiO_2 , содержит около 2% серной кислоты, загрязненной сульфатом железа, а также рядом тяжелых металлов.

Для внутренних водоемов наибольшую опасность представляют кислотные дожди. К тому же важную роль могут играть кислоты почв, если в

водоемы попадают воды из почв, содержащих сырой гумус. Когда рН водоема снижается с 6 до 4,7, отмечается массовая гибель пресноводных рыб. На закисленные воды болезненно реагируют раковинные моллюски. Если рН падает ниже 5,2, то Ca^{2+} -обмен у них настолько нарушается, что им грозит гибель. Несмотря на несколько большую сопротивляемость, рыбы также страдают при понижении рН. Для последних предельное значение рН составляет 5-4,5 в зависимости от вида рыбы. У рыб и планктона, как и раковинных, при низких значениях рН в первую очередь нарушается Ca^{2+} -обмен. При значениях рН < 4,5 из силикатов выщелачиваются ионы Al^{3+} , которые вызывают некрозы (разрушение) тканей организма рыб и их гибель.

Разрушение бетона и железобетона под воздействием воды

Бетон и железобетон являются основными материалами, используемыми в строительстве сооружений водопровода и канализации. Вода, активно воздействуя на эти материалы, вызывает их разрушение, что может привести к нарушению технологических процессов, снижению пропускной способности трубопровода, ухудшению качества воды. Возможность и скорость разрушения бетонных и железобетонных конструкций под воздействием воды зависят как от состава воды, контактирующей с ним, и от условий этого контакта. Считается, что арматура железобетона не корродирует до тех пор, пока слой плотного водонепроницаемого бетона, защищающего ее. По тем или иным причинам не нарушается. Появление трещин и постепенное разрушение бетона обеспечивает доступ агрессивной среде к арматуре и способствуют развитию коррозии. Коррозия арматуры железобетона имеет электрохимическую природу. С развитием коррозии объем образующейся ржавчины постепенно увеличивается, что приводит к разрыву слоя бетона вдоль арматуры.

Химическое разрушение бетона вызывается процессами трех типов:

1. растворение в водной среде компонентов бетона;
2. химическое взаимодействие компонентов бетона с присутствующими в воде веществами, сопровождающееся выносом продуктов реакции в воду и ослаблением механической прочности бетона;
3. образованием в теле бетона продуктов химических реакций, вызывающих разрыв и разрушение бетона.

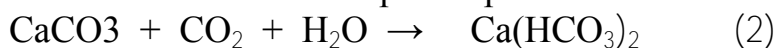
Действие агрессивной углекислоты. При твердении бетона в нем образуется около 10% свободного гидроксида кальция. Это обеспечивает создание сильнощелочной среды с рН =14. Такой бетон обладает защитными свойствами по отношению к арматуре. Действие агрессивной углекислоты на бетон проявляется в выщелачивании из бетона извести. Этот процесс является одной из основных причин разрушения бетона. Выщелачивание извести, или процесс карбонизации бетона, описывается реакцией :



Карбонизация может быть поверхностной, и в этом случае стойкость бетона увеличивается, т.к. образующаяся корка CaCO_3 обладает защитными

[Введите текст]

свойствами. Однако в условиях постоянного контакта с агрессивной углекислотой этот слой легко растворяется в соответствии с реакцией:



Совокупность реакций 1 и 2 приводит к выщелачиванию из бетона извести и переводу ее в растворимый гидрокарбонат кальция.

Процесс карбонизации может происходить не только на поверхности, но и в толще бетона, что приводит к уменьшению его механической прочности и снижению защитных свойств по отношению к арматуре. Карбонизация в толще бетона обычно происходит на отдельных участках бетона, в местах трещин, пустот и других дефектов.

Влияние pH. Значение pH среды, контактирующей с бетоном, не должно выходить за пределы 6-9. Разрушающее действие кислот на бетон возрастает с увеличением растворимости образующихся кальциевых солей в ряду серная кислота, азотная и соляная. Сильнощелочные соединения, присутствующие в сточных водах, приводят к растворению алюмосодержащих компонентов бетона и таким образом нарушают его структуру.

Влияние ионного состава воды. Скорость разрушения бетона зависит от ионного состава воды. Например, если вода содержит много аммонийных соединений, то при контакте ее с сильнощелочной средой в теле бетона может наблюдаться выделение аммиака, ускоряющего растворение извести и разрушение бетона. Аналогичное действие оказывают соли магния и любые более слабые, чем известь, основания. Особенно агрессивной по отношению к бетону является вода, содержащая одновременно повышенные концентрации соединений аммония и магния и сульфаты.

Влияние микроорганизмов. Разрушение бетона часто связано с деятельностью бактерий, осуществляющих превращения серы. При этом создаются оптимальные условия для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, восстанавливающих сульфаты при сопряженном окислении органических веществ с образованием H_2S . Разрушения бетона происходят, в основном, в верхней части трубопровода над уровнем воды. Условия в этой зоне (наличие кислорода, сероводорода, влаги) оказываются очень благоприятными для развития бактерий, осуществляющих реакции по разрушению бетона. Для предотвращения развития таких процессов прежде всего необходимо поддерживать такую скорость движения воды в трубопроводе, при которой невозможно образование осадков.

Химическое разрушение бетона в морской воде вызывается обрастанием, состоящим из живых организмов. В процессе дыхания они выделяют CO_2 , в результате чего защитная корка CaCO_3 на бетоне растворяется. Растительные организмы не разрушают бетон, т.к. поглощают CO_2 в процессе фотосинтеза. Таким образом, разрушение бетона в морской воде обусловлено совокупным действием химических, механических и биологических процессов.

8.ХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ

8.1.Состав и свойства почвы

В почве можно выделить твердые частицы, почвенную воду, воздух и живое население.

Твердые частицы в свою очередь, состоят из минеральных и органических веществ. Основную часть массы у большинства почв составляет их минеральная часть. Она произошла при разрушении и выветривании различных горных пород и минералов.

Механический состав почвы.

Почва состоит из частиц различной величины. Встречаются в ней частицы крупные (камни), остатки горных пород и минералов величиной с орех, яблоко и больше; много в ней мелких частиц, видимых невооруженным глазом; имеются частицы, которые можно заметить только в микроскоп при увеличении в сотни раз.

Различные свойства почвы, ее богатство и плодородие в значительной мере зависят от состава и величины частиц.

При механическом анализе почвы в ней различают следующие по крупности частицы (табл.1):

Таблица 1 – Классификация почвенных частиц по их крупности

Диаметр, мм	Название	Диаметр, мм	Название
крупнее 3	каменистая часть почвы	от 0,05 до 0,01	пыль крупная (или лёссовидная фракция)
от 3 до 1	гравий	от 0,01 до 0,005	пыль средняя
от 1 до 0,5	песок крупный	от 0,005 до 0,001	пыль мелкая
от 0,5 до 0,25	песок средний	мельче 0,001	ил
от 0,25 до 0,05	песок мелкий	мельче 0,0001	коллоиды

Частицы меньше 0,01 мм часто называют также «физической» глиной, частицы от 0,01 до 1 мм – «физическим» песком; частицы мельче 0,0001 мм – коллоидальными частицами.

Больше всего в почвах песка и пыли, иногда ила. Камни встречаются только в почвах, образовавшихся на ледниковых отложениях или каменистых горных породах. Песок и глина содержатся в почве в разных соотношениях.

В табл. 2 указываются названия почв по механическому составу. Перечисленные почвы резко отличаются не только по величине почвенных частиц, но и по составу. Глинистые и суглинистые почвы заключают в себе

[Введите текст]

много различных минералов (полевой шпат, слюда и др.). В этих минералах содержатся различные вещества, необходимые растению: сера, медь, магний, кальций, калий, фосфор, железо и др. Наиболее ценны по питательности мельчайшие коллоидальные частицы, т.к. содержащиеся в них питательные вещества легче растворяются водой. Наоборот, песчаные и супесчаные почвы чаще всего в большом количестве содержат минерал кварц, который не может обеспечить питание растений.

Таблица 2 Классификация почв по механическому составу.

%, частицы размером	название почвы по механическому составу меньше чем 0,01 мм	%, частицы размером	название почвы по механическому составу меньше чем 0,01 мм
почвы лесные		почвы степные	
>80	глина тяжелая	>80	глина тяжелая
80–50	глина средняя и легкая	80–60	глина средняя и легкая
50–40	суглинок тяжелый	60–45	суглинок тяжелый
40–30	суглинок средний	45–30	суглинок средний
30–20	суглинок легкий	30–20	суглинок легкий
20–10	супесь	20–10	супесь
10–5	песок вязкий	10–5	песок вязкий
<5	песок рыхлый	<5	песок рыхлый

Мелкозем образовался при выветривании исходных материнских пород и при сортировке продуктов выветривания водой и ветром. Мелкозем также постоянно отлагается на поверхности любой почвы из воздуха в виде пыли, копоти из труб жилых домов, фабрик и заводов.

Вода в почве никогда не остается чистой. В ней растворяются различные соли, заключенные в почве, органические вещества, а также почвенный воздух. Вода с растворенными в ней органическими веществами, солями и воздухом и с содержащимися в ней микроорганизмами называется почвенным раствором.

В разных почвах состав почвенного раствора неодинаков: то он богат солями (солончаки), то органическим веществом (торфяные почвы), иногда в растворе мало и того, и другого (пески). Передвигаясь в почве, раствор омывает почвенные частички. Он забирает из твердых частиц почвы различные вещества, но в тоже время некоторое их количество оседает из раствора на почвенных частичках и изменяет их. Состав раствора непрерывно обновляется, как и сама почва.

Чем суше почва, тем меньше в ней воды и больше воздуха. Атмосферный воздух содержит в себе по объему 79% азота, около 21% кислорода и 0,03% углекислого газа (углекислоты). Почвенный воздух сильно отличается от надпочвенного, или атмосферного, воздуха. Он значительно богаче углекислым

газом, который получается при дыхании и горении (содержание его в почвенном воздухе может достигать 10%). Содержание углекислоты в почвенном воздухе сильно колеблется во времени. Максимум ее соответствует наибольшему расцвету жизни в почве, когда усиливается дыхание всех находящихся в ней живых организмов. Это наблюдается обычно в конце весны и летом. Наибольшее образование углекислоты происходит в верхнем горизонте почвы, где сосредоточена большая часть корней растений и микронаселения почвы. Но так как углекислота – самый тяжелый газ в составе почвенного воздуха, то она постепенно стекает вниз по профилю почвы. По этой причине наибольшее ее количество отмечается не в пахотном слое, где она в основном образуется, а в нижних горизонтах почвы, на глубинах 100-200 см и более.

Чем больше в почвенном воздухе углекислоты, тем меньше в нем кислорода, т.к. он расходуется на образование угольной кислоты при дыхании всего живого населения почвы и при окислении органических и минеральных веществ в ней.

Почва густо населена микроорганизмами (бактерии, грибы, водоросли, простейшие), которые живут, дышат, питаются, размножаются, борются за существование, умирают, снова рождаются. Количество их в почве чрезвычайно велико.

Состав и свойства почвы во времени не остаются неизменными. Непрерывно идет дробление, размывание водой, разрушение и образование новых веществ в минеральной части почвы. Твердая часть почвы омывается раствором и воздухом, состав которых день ото дня меняется. Наконец, состав почвы непрерывно преобразует человек в процессе обработки, внесением удобрений и применением других приемов ее окультуривания. Меняется состав почвы и ее свойства, меняется и сама почва.

Поглотительная способность почвы. Количество воды в почве постоянно меняется. После дождей ее больше, в засуху меньше. Значит, и различная крепость почвенного раствора, что не может не сказаться на состоянии растений. Но на помощь растению приходят свойства питающей его почвы, и главным образом ее глинистых частиц и перегноя, которые в некоторых пределах регулируют крепость раствора. Когда концентрация раствора возрастает, почва поглощает из него часть веществ. Происходит это по разным причинам, одни вещества более прочно поглощаются твердой частью почвы, образуя вместе с нею новые трудно растворимые соединения и соли. Это можно сказать о железе, фосфорной и угольной кислотах и т.д. Другие, например кальций, калий, натрий, магний, лишь притягиваются из раствора к поверхности почвенных частиц (это 2поглощающий комплекс почвы»), концентрируются в слоях воды, наиболее близких к этим частицам (в так называемом диффузном слое), и вытесняют из них другие элементы. Так, из раствора поглощается кальций, а в раствор вытесняется магний и натрий. Может быть и наоборот. Обычно поглощаются те элементы, которых больше в почвенном растворе. Наконец, третьи вещества в случае значительного

увеличения концентрации почвенного раствора могут выпадать из него в виде кристаллов: известь в черноземных почвах, известь и гипс в каштановых почвах и т.д.

Способность почвы, твердой ее части, поглощать из водного раствора и связывать некоторые вещества и соли называется поглотительной способностью почвы.

Почва не забирает поглощенные вещества безвозвратно. Они лишь сохраняются в ней до того момента, когда увеличится количество воды и когда растение потребует их через свою корневую систему. При увеличении влажности почвы часть веществ непременно снова перейдет в почвенный раствор. Хорошо поглощают вещества почвы, богатые глинистыми частичками и перегноем.

Реакция почвы. Реакция почвы (кислотность, щелочность) в сильнейшей степени зависит от, того, какие вещества поглощены ею. Если почва (твердая ее часть) поглотила водород или алюминий, она будет кислой; почва, забравшая из раствора натрий, будет щелочной, а почва, насыщенная кальцием, будет иметь нейтральную среду, т.е. среднюю реакцию. В природе различные почвы имеют и разную реакцию. Например, болотные и подзолистые, а также красноземы отличаются кислотностью, солонцы – щелочностью, а черноземы – средней реакцией. Водород содержится в воде и в различных кислотах. Возможно, его выделяют в почвенный раствор и корни растений. Натрий находится в поваренной и других солях, кальций – в извести, в гипсе и в других соединениях. Алюминия много в различных минералах, в бокситах и др.

Водопроницаемость почвы. Выпадая на поверхность почвы в виде осадков, вода под влиянием силы тяжести просачивается в ней по крупным скважинам и рассасывается по тонким скважинам, или капиллярам, окружая сплошным слоем почвенные частицы. Чем крупнее почвенные частицы (например, в песке), тем больше и ходы между ними и тем легче через такую почву будет проникать вода. Наоборот, в почве (например, глинистой), богатой мельчайшими частицами, ходы между ними чрезвычайно малы. Вода в глинистые почвы просачивается в сотни раз медленнее, чем в почвы песчаные. Проникает она в почвы в этом случае главным образом по трещинам, червоточинам и по ходам старых истлевших корней.

Влагоемкость почвы. Попадая в почву, вода смачивает почвенные частички, окружая их многими слоями. Вода прилипает к почве, и почва прочно удерживает ее в силу своей поверхностной энергии. Способность почвы удерживать воду при условиях свободного ее стекания называется влагоудерживающей способностью почвы, а количество воды, которое при тех же условиях сохраняет почва, - влагоемкостью почвы.

Влагоемкость у разных почв разная. 100 г глинистой почвы, богатой перегноем удерживает в себе 50 г воды (50%) и больше, а 100 г песчаной почвы – только от 5 до 25 г (5-25%). В большинстве случаев пахотный слой суглинистых и глинистых почв удерживает на 100 г почвы от 30 до 40 г воды (30-40%); торфяные почвы отличаются высокой влагоемкостью: 100, 200, 300%

и более.

Различные формы воды в почве. Вода, содержащаяся в почве, неодинакова по своему качеству. Можно выделить шесть ее главных категорий:

1. Вода прочносвязанная, несвободная, которая сильно притягивается почвенными частичками и растениям почти совсем недоступна. В природе встречаются две формы такой воды – гигроскопическая и максимально гигроскопическая. Первая содержится в воздушно-сухой почве. Вторая форма прочносвязанной адсорбированной воды поглощается почвой из атмосферы. Обе эти формы воды в почве передвигаются лишь в виде пара.

2. Рыхлосвязанная вода. Это вода пленочная. Она обладает еще высоким напряжением, и, хотя может передвигаться в почве в жидком виде, интенсивность передвижения ее крайне замедленна. Поэтому пленочная вода – слабый переносчик солей, и она с трудом доступна растениям.

3. Вода капиллярная. Она занимает средние по величине поры в почве. Вода свободная, гравитационная. Это вода способна стекать из почвы вниз или в сторону по уклону.

4. Вода парообразная. Она содержится в почвенном воздухе.

5. Вода твердая (лед). Она образуется в почве при замерзании.

6. Вода внутриклеточная (осмотическая). Она заключена в клетках отмерших, но недоразложившихся растений.

Описанные формы воды располагаются в почвенных порах, но не входят в состав твердого вещества почв. Есть две формы воды, входящие в состав твердой фазы почвы - химически связанная вода, или конституционная, и вода кристаллизационная, или кристаллогидратная.

Первая наиболее прочно связана с твердыми частицами, включаясь в них разорванными молекулами воды в форме гидроксильных ионов (ОН-ионов), например, при взаимодействии оксида железа с водой. В результате реакции $Fe_2O_3 + 2 H_2O \Rightarrow 2Fe(OH)_3$ получаются две молекулы гидроксида железа.

Вторая тоже входит в состав молекулы твердого вещества, но уже цельными молекулами воды. Например, в гипсе содержится две молекулы воды: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Химически связанной воды много в глинистых минералах и мало в песках и супесях.

Особенности элементного состава почв.

Элементным составом почвы называется набор и количественное соотношение химических элементов в почвенной массе.

Почвы содержат практически все природные элементы периодической системы Д.И.Менделеева. По набору элементов и их количественному содержанию они существенно отличаются от живых организмов, минералов и горных пород.

В почвах практически все входящие в состав химические элементы являются обязательными и необходимыми; большой набор элементов – первая

[Введите текст]

отличительная особенность почв. Вторая особенность заключается в сочетании высокого содержания С и Si, что отражает одновременное влияние двух факторов почвообразования: растительного и животного мира, с одной стороны, и почвообразующих пород – с другой. Третья особенность- это большой диапазон концентраций, охватывающий 4-5 порядков. и даже достигающий 9-10 порядков.

Особенно сильно профильная дифференциация сказывается на элементном составе в тех случаях, когда в профиле формируются органогенные (торфянистые), элювиальные, карбонатные или засоленные горизонты. Резко выражено влияние механического состава на элементный состав почвы.

Интервалы содержания отдельных элементов довольно широки. Содержание Si, не принимая во внимание торфянистые почвы, колеблется от 22 до 44%. Диапазон содержания Al (без красноземов) – 1-8%, Fe – 0,5-5%. Несмотря на значительные колебания, для каждого элемента выявляются типичные интервалы концентраций. Например (за исключением торфяных почв):, %

Si	26-44	Ti	0,2-0,5
Al	1-8	Mn	0,01-0,3
Fe	0,5-6	C	0,5-4
Ca	0,3 –5	N	0,05-0,2
K	0,2 –2	P	0,02-0,1
Na	0,2-2	S	0,02-0,2
Mg	0,1-2	H	0,04-0,2

Механический состав резко влияет на содержание 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 SiO₂. Сера ведет себя сходно с неорганическим углеродом. Резко отличны от других почв по составу красноземы, в них снижена доля Si и повышено содержание Al и Fe. По сравнению со средним составом пород почвы относительно обогащены органическим углеродом, азотом, фосфором, серой, т.е. биогенными элементами, накапливающимися с гумусом. Такие элементы, как Si, Al, Fe, Mg, Na, K, практически унаследованы от почвообразующих пород, и в процессе почвообразования они перераспределяются в почвенной толще. Обособленное место занимают элементы, образующие простые соли, такие как CaCO₃, CaSO₄, MgSO₄, NaCl, NaHCO₃. Вместе с легко- или труднорастворимыми солями они выносятся за пределы почвенного профиля или накапливаются в бессточных понижениях.

По абсолютному содержанию в почвах все элементы могут быть объединены в несколько групп. Первая группа включает Si и O, содержание которых составляет десятки процентов, а в сумме они могут составлять 80-90% (и более) почвенной массы. Вторая группа включает элементы, содержание которых в почве меняется от десятых долей до нескольких процентов; это Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S. Первые две группы – типичные макроэлементы. В третью группу входят Ti, Mn, N, P, S, H; их количество в почвах выражается сотыми и десятими долями процента, и по содержанию они составляют переходную группу к микроэлементам. Микро- и ультрамикроэлементы содержатся в почвах в количествах $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-10}\%$, к ним относятся Ba, Sr, B, Rb, Cu, V, Cr, Ni, Co, Li, Mo, Cs, Se и другие элементы.

Оценивая роль отдельных элементов в почвообразовании в ряде случаев удобно выделять группу элементов, играющих конституционную роль, т.е. тех элементов, которые входят в структуру решетки минералов или молекулы тех компонентов, из которых реально складывается масса почвы. В первую очередь это такие элементы, как Si, Al, O, составляющие основу почвенных силикатов и алюмосиликатов, C, H, N, O – важнейшие компоненты органического вещества.

Химический состав и окраска почв.

Вещества, придающие окраску почве и почвенным горизонтам, можно назвать почвенными пигментами. Главнейшие почвенные пигменты- соединения углерода, железа, марганца, отчасти серы.

Соединения углерода оказывают двойственное (и противоречивое) влияние на почвенную окраску, минеральные соединения углерода – почвенные карбонаты – белого цвета; это карбонаты кальция и магния преимущественно. Карбонаты щелочноземельных металлов или диффузно распределены в почвенной массе (пропитывают ее), или образуют различного рода новообразования. Их общее влияние заключается в

осветлении окраски, но при дискретных скоплениях карбонатов окраска приобретает еще и неоднородный, пятнистый характер.

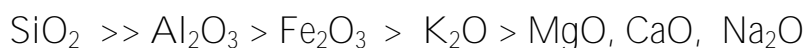
Марганец обычно придает почве темные, почти черные тона за счет MnO_2 , но эта окраска неоднородна. Темный, почти черный цвет почве или новообразованиям придают сульфиды некоторых металлов, но они встречаются преимущественно в восстановительных условиях.

Органические соединения углерода окрашивают почву в желтоватые, бурые или почти черные тона; это окраска предельно выражена в черноземах.

Наиболее разнообразную и яркую окраску почвенному профилю придают соединения железа. Это желтые, палевые, красноватые, бурые, оливковые, зеленые, почти черные тона. Обычно почти все рыхлые почвообразующие породы в той или иной степени прокрашены соединениями железа.

Наиболее распространен простейший и традиционный способ выражения результатов анализа элементного состава почвы в процентах (весовых) высших оксидов элементов, входящих в состав почвы. Этот способ употребляют главным образом для макроэлементов. При полном анализе почвы учитывают следующие оксиды: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , MnO , CaO , MgO , SO_3 , P_2O_5 , K_2O . В разных степенях окисленности в почве могут быть из перечисленных макроэлементов Fe, Mn, S. В восстановленных почвах некоторые элементы могут быть представлены сульфидами.

По весовому составу оксиды располагаются в следующий убывающий ряд:



Фазовый состав почвы

Почвообразование осуществляется в результате множества протекающих одновременно или последовательно процессов и химических реакций. Полной и достаточно стройной классификации этих процессов пока нет.

В первом приближении почвенно-химические процессы можно подразделить на следующие большие группы.

1. Процессы трансформации органических и минеральных компонентов почвы.
2. Процессы переноса вещества.
3. Специфические сложные процессы формирования отдельных почвенных горизонтов или почвенного профиля.

Процессы трансформации объединяют химические реакции разложения, синтеза и перестройки различных веществ, входящих в почвообразующую породу, в состав почвы или привносимых в почвы извне. К ним относятся все реакции выветривания (разложения) минералов и горных пород, идущие путем растворения, окисления, восстановления,

гидролиза и т.д. Сюда же входят реакции минерализации органического вещества, процессы гумификации, реакции образования и растворения осадков.

Процессы переноса вещества охватывают как внутрисочвенную миграцию (в том числе внутригоризонтальную) вещества, так и миграцию с переносом вещества через границу почва-сопряженная среда (атмосфера, воды, породы). Частыми видами процессов этой группы являются элювирование и иллювирование, аккумуляция, выщелачивание.

Процессы преобразования почвы и ее отдельных горизонтов воспринимаются как целостное, специфическое явление, но состоящее из многих частных процессов и реакций. К ним можно отнести оглеение, оподзоливание и т.д.

Понимание всех этих процессов опирается уже не на элементный состав почвы, а на ее вещественный (молекулярный) состав. В конкретных реакциях участвуют не атомы, а ионы и молекулы. Характерная черта любой почвы – ее многофазность, когда молекулы одного типа могут входить в разные фазы и поэтому в неодинаковой степени участвовать в химических реакциях.

Фазой называется совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, обладающих одинаковым составом и одинаковыми термодинамическими свойствами, независимо от массы.

Исходя из этого определения ясно, что почва представляет собой многофазную систему. Излагаемые иногда представления о почве как о трехфазной системе (твердая, жидкая, газообразная фазы) не соответствует строгому определению понятия «фаза». Можно говорить, что почва представлена твердой, жидкой и газообразной частью. Общее число твердых фаз в любой почве может быть очень велико. Многие фазы хорошо различимы невооруженным глазом или при просмотре в микроскопах. Одинаковые по составу, но разные по кристаллическому строению компоненты образуют различные фазы.

8.2.Соединения щелочных и щелочноземельных элементов в почвах

Содержание в почвах элементов I и II групп периодической системы Д.И.Менделеева варьирует в очень широких пределах, а формы их соединений разнообразны. В наибольших количествах в почвах и породах присутствуют макроэлементы Na, K, Mg и Ca; их содержание достигает целых процентов (весовых) или 0,3 – 0,9 М/кг. Остальные элементы по количественному содержанию должны относиться к микро- и ультрамикроэлементам.

В соответствии с содержанием реальную конституционную роль из щелочных металлов играют только K и Na. они участвуют в построении многих соединений, формирующих почвенную массу.

В почвах и породах K и Na входят в состав нескольких групп соединений. Преобладающая часть сосредоточена в кислых и основных полевых шпатах и слюдах, важными формами соединений являются обменные катионы K^+ и Na^+ , входящие в почвенный поглощающий комплекс, и, наконец, растворимые соли. В почвах засоленного ряда K^+ и Na^+ водорастворимых солей могут доминировать. Общее содержание зависит от механического и минерального состава почв. В легких почвах все фракции более 0,001 мм обогащены кварцем.

Калий входит в состав полевых шпатов и алюмосиликатов группы слюд. Содержание калия в слюдах и полевых шпатах составляет 8 – 14 %, но может значительно варьировать в зависимости от наличия примесей или выветрелости минералов. Натрий входит в состав конечного члена изоморфного ряда $Na[AlSi_3O_8]$, расчетное содержание Na в котором составляет 7,8%, а также в состав других изоморфных смесей.

Натрий и калий образуют однотипные соединения, но геохимическое поведение их различно. Об этом свидетельствует уже то, что натрий содержится преимущественно в полевых шпатах, а калий – в слюдах и слюдоподобных минералах. При одинаковом заряде ионы K^+ и Na^+ существенно отличаются по ионным радиусам и степени гидратации.

Приуроченность калия к слюдам обусловлена их кристаллохимическими особенностями. В тетраэдрических слоях около четверти ионов Si^{4+} замещены на Al^{3+} , что создает избыточный отрицательный заряд, который компенсируется ионами калия. Калий плотно входит в пустоты и прочно связывает пакеты слюды, что выгодно в термодинамическом отношении. В каркасных силикатах ионы металлов расположены в пустотах жесткой решетки и меньший по размерам ион Na^+ может легче занимать различные положения. Эти особенности и отражаются на их распределении по общему содержанию и по фракциям механических элементов почвы. Оба элемента резко дифференцированы по фракциям механических элементов. В песчаных фракциях солонца резко понижено содержание Na и K – в 10 и даже 20 раз по сравнению с почвой в целом, что вызвано преобладанием кварца или других минералов, не содержащих рассматриваемые элементы. В пылевой фракции содержание K и Na нарастает, но затем содержание Na резко уменьшается во фракции <0,001 мм, а количество K непрерывно нарастает от среднего песка к илу. Это объясняется тем, что в илистой фракции преобладают слоистые силикаты с повышенным содержанием K.

Специфика K и Na проявляется также в зональном распределении обменных K^+ и Na^+ . Обменный Na^+ присутствует в значительных количествах только в солонцах и засоленных почвах как следствие накопления натриевых солей в почвенном растворе. Обменный K^+ распределен в различных почвах более равномерно в соответствии с содержанием слюдистых минералов и емкостью катионного обмена. Это создает необходимые условия для питания K растений.

Соединения Ca и Mg более разнообразны в почвах, чем соединения щелочных металлов, и кроме устойчивых силикатов они входят в состав карбонатов и сульфатов, накапливающихся не только в условиях, характерных для K и Na, но и в лугово-степных почвах и даже в некоторых почвах таежной зоны. Конституционное значение из элементов II группы имеют только Ca и Mg; Ba иногда накапливается в областях карбонатных аккумуляций. Устойчивых в условиях земной коры соединений щелочноземельных металлов много больше, чем соединений щелочных металлов. Важную почвенно-химическую и геохимическую роль играют простые кальциевые и магниевые соли: карбонаты, сульфаты, фосфаты, хлориды и фториды. К труднорастворимым солям щелочноземельных катионов, встречающимся в почвах, относится CaSO_4 . В присутствии других солей, не имеющих одноименных ионов, растворимость этого соединения повышается. К числу наиболее труднорастворимых из числа обычно встречающихся в почвах солей относятся CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 . Сравнительно труднорастворимы также MgCO_3 , CaHPO_4 и гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Растворимость ряда соединений щелочноземельных металлов изменяется во времени. Низкая растворимость CaF_2 влияет на характер загрязнения почв фторидами.

Распределение соединений, содержащих щелочные и щелочноземельные катионы в почвенном профиле и в зонально-генетическом ряду почв, обусловлено тремя причинами:

1) влиянием почвеннообразующей породы; 2) водным режимом; 3) растворимостью солей.

От почвеннообразующих пород почвы унаследовали силикаты и алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов. Многие почвеннообразующие осадочные породы обогащены гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кальцитом CaCO_3 и (или) легкорастворимыми солями. На начальных стадиях почвообразования это определяет преобладающие формы соединений Ca, Mg, Na и K в почвах. Профильное и зональное распределение простых солей щелочных и щелочноземельных металлов подчиняется типу водного режима. В дерново-подзолистых почвах можно встретить только CaCO_3 – одну из наиболее труднорастворимых солей. В гумидных регионах образуются вторичные аккумуляции CaCO_3 . Уменьшение коэффициента увлажнения и ослабление промывного режима в почвах создают условия для накопления в почвах простых солей. В первую очередь накапливаются наиболее труднорастворимые соли. Дальнейшее нарастание сухости климата в зонах каштановых и бурых почв влечет за собой постепенное приближение карбонатных скоплений к поверхности, увеличение их массы и концентрирование. Одновременно, но вначале в более глубоких горизонтах, появляются гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, растворимость которых примерно в 30 раз выше растворимости CaCO_3 . И, наконец, появляются условия для накопления легкорастворимых хлоридов и сульфатов Na, K, Mg.

[Введите текст]

Последовательность выпадения солей в осадок, переход их в твердую фазу определяется растворимостью соли (рис.1)

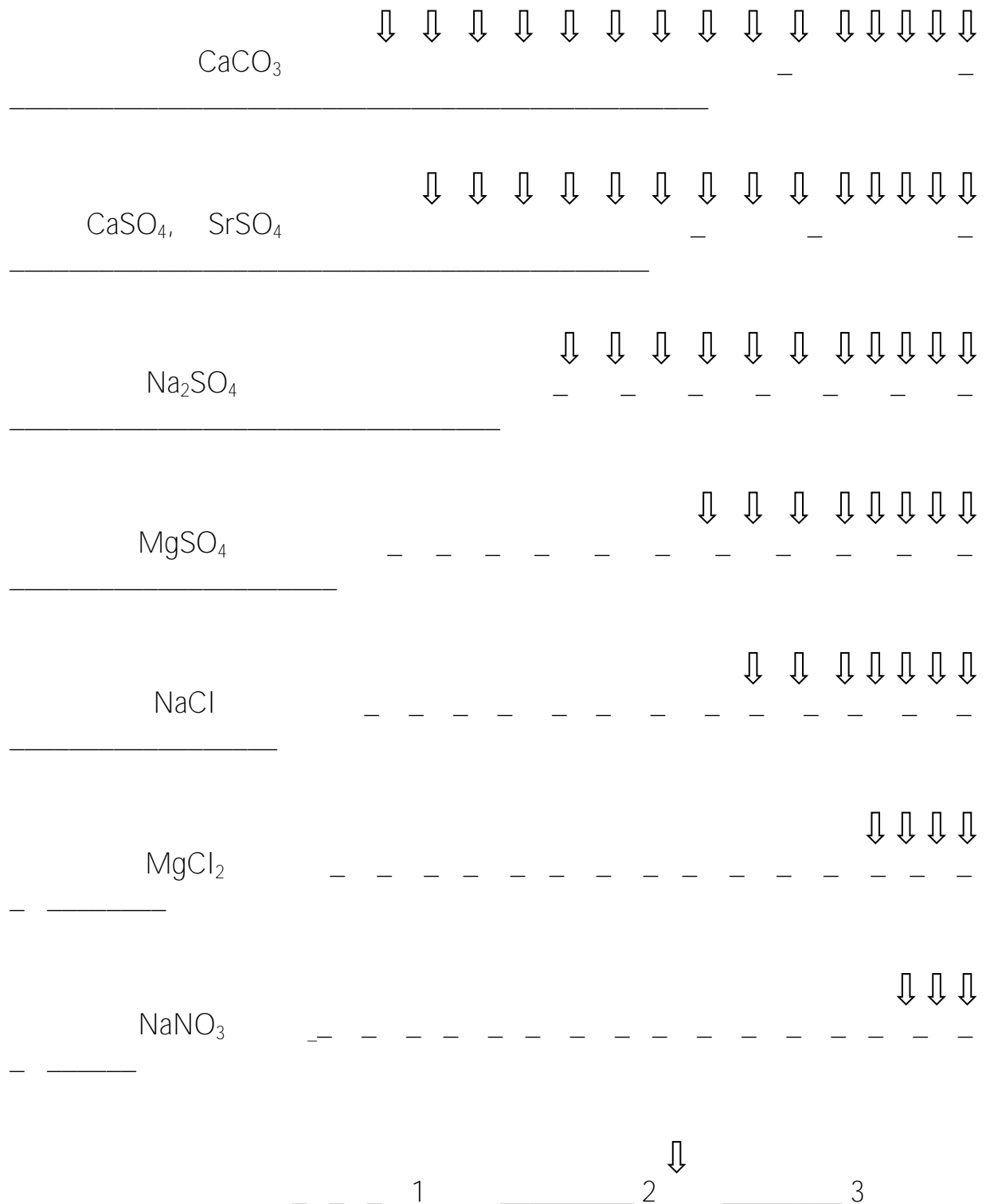


Рис. 1 Последовательность выпадения солей в осадок

- 1- ненасыщенный раствор;
- 2- насыщенный раствор;
- 3- выпадение в осадок.

Растворимость обуславливает и распределение солей по вертикальному профилю почвы. Идеальное распределение солей по их растворимости в реальной почве практически почти не встречается. В реальных почвах солевой профиль формируется под влиянием чередующихся по направлению и меняющихся по интенсивности потоков влаги. Это приводит к разнообразным отклонениям от теоретической схемы распределения солей.

Щелочные и щелочноземельные металлы выполняют в почвах различные функции. Выше уже отмечалась их конституционная роль. Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ составляют главный фонд обменных катионов. Причем Ca^{2+} и K^+ способствуют стабилизации почвенного поглощающего комплекса и почвенной структуры, тогда как Mg^{2+} и особенно Na^+ сравнительно легко диссоциируют из ППК. С Na^+ связывают развитие солонцового процесса, и его доля в составе обменных катионов используется как показатель степени солонцеватости почв; Ca^{2+} и Na^+ участвуют в регулировании реакции почв, а насыщенность почв Ca^{2+} способствует более интенсивной гумификации и закреплению гумусовых веществ в форме труднорастворимых кальциевых солей.

Наиболее важные почвенно-химические функции щелочных и щелочноземельных металлов связаны с их участием в реакциях обмена катионов и формированием состава почвенных растворов.

8.3. Катионообменная способность почв

Обменные катионы в почвах главным образом представлены элементами первой и второй групп периодической системы. В кислых почвах значительную, а иногда преобладающую роль играют ионы H^+ и Al^{3+} . В обменной форме в почвах находятся и многие микроэлементы: ионы Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и др. Катионный обмен наиболее подробно изучен для катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ .

Ионный обмен рассматривается как один из видов поглотительной способности почв. Различают следующие виды поглотительной способности почв:

Механическая поглотительная способность – свойство почвы задерживать частицы, взмученные в фильтрующейся через почву воде;

Физическая поглотительная способность – концентрирование или разжижение растворенных в почвенном растворе веществ у поверхности соприкосновения твердых частичек почвы с почвенной влагой, обусловленное поверхностной энергией почвенных частиц;

Физико-химическая или обменная поглотительная способность – свойство почвы обменивать некоторую часть содержащихся в твердых фазах катионов на эквивалентное количество катионов, находящихся в соприкасающемся с ней растворе;

Химическая поглотительная способность – образование в

почвенном растворе нерастворимых или малорастворимых солей, которые выпадают в осадок и примешиваются к твердым фазам почвы;

Биологическая поглощительная способность обязана населяющим почвы растениям и микроорганизмам и заключается в поглощении живыми организмами различных веществ из почвенного раствора.

Катионообменная способность относится к числу фундаментальных свойств почвы. Ее роль и значение в полном объеме можно охарактеризовать следующими положениями.

1. *Влияние на физические свойства.* От состава обменных катионов зависит пептизируемость почв, их агрессивность. Обменный Na^+ вызывает пептизацию тонкодисперсной части почв, образование почвенной корки, ухудшает структуру. Обменный Ca^{2+} повышает степень агрегированности, способствует формированию водопрочной структуры.

2. От состава обменных катионов зависит поглощение органических веществ твердыми фазами. Образование органоминеральных соединений.

3. Реакции обмена катионов влияют на pH почвенного раствора и его солевой состав.

4. Обменные катионы – один из непосредственных источников элементов минерального питания растений.

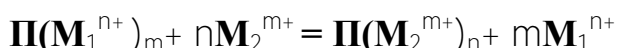
5. Состав обменных катионов – один из важнейших показателей, используемых при диагностике и классификации почв. В современной практике широко используется деление почв на насыщенные и ненасыщенные основаниями; при подразделении почв по степени солонцеватости учитывается доля Na^+ в составе обменных катионов.

6. Состав обменных катионов и его ожидаемое изменение учитывается при составлении проектов промывок засоленных почв и полива почв минерализованными водами.

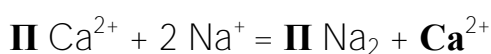
7. Законы катионного обмена являются теоретической основой для некоторых видов химической мелиорации почв – известкования кислых почв и гипсования солонцов.

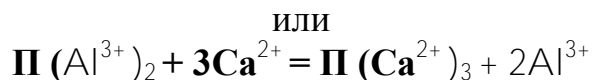
Катионный обмен – частный случай ионного обмена, под которым в химии понимают обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами.

Реакцию обмена катионов M_1^{n+} и M_2^{m+} формально можно записать так:



где **П** – почвенный поглощающий комплекс. Эта форма записи показывает, что составная часть почвы – ее поглощающий комплекс, обозначаемый символом **П** или **ППК**, отдает в раствор катионы в обмен на эквивалентное количество катионов другого рода. Например, при обмене ионов





Материальным носителем катионообменной способности почв является **ППК**. *Почвенный поглощающий комплекс* – это совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой части почвы, обладающих ионообменной способностью. Согласно определению в **ППК** входят и способные к обменным реакциям катионы. Не все твердые фазы почв способны проявлять катионообменную способность. Практически не обладают обменной способностью такие минералы, как кварц.

Те катионы, которые входят в состав **ППК** и могут быть замещены катионами другого рода при взаимодействии с нейтральными растворами солей, называют *обменными катионами*; в качестве синонима употребляется термин *поглощенные катионы*. При характеристике **ППК** и обменных реакций часто используют термин *обменные основания* под которыми понимают только обменные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ , тогда как в число обменных катионов входят, кроме того, H^+ , Al^{3+} и др.

Важнейшей характеристикой почвенного поглощающего комплекса и почвы в целом является *емкость катионного обмена (ЕКО)*.

ЕКО существенно зависит от рН взаимодействующего с почвой раствора и несколько варьирует при замене одного вида насыщенного катиона на другой.

Под *емкостью катионного обмена* понимают общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой в обменном состоянии при стандартных условиях и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора. Величину емкости выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы.

Емкость обмена не следует отождествлять с *суммой обменных катионов*. Последняя определяется как общее количество катионов, вытесняемых из незасоленной и бескарбонатной почвы нейтральным раствором соли. Сумма обменных катионов характеризует природное состояние почвы, она может совпасть количественно с **ЕКО**, но может и существенно от нее отличаться.

Емкость катионного обмена зависит от механического состава почвы и строения веществ, входящих в состав почвенного поглощающего комплекса. Увеличение **ЕКО** в тяжелых по механическому составу почвах обусловлено не только нарастанием удельной поверхности, но и изменением природы слагающих различные фракции веществ.

Величина **ЕКО** зависит от числа отрицательных зарядов, приходящихся на единицу массы или поверхности **ППК**. Обменные катионы компенсируют отрицательный заряд, и в отсутствие внешнего электрического поля каждая частица **ППК** электронейтральна. Отрицательные заряды на поверхности минеральных частиц возникают за

счет разорванных связей на сколах кристаллов, адсорбции некоторых анионов на поверхности твердых частиц. Отрицательные заряды органической части **ППК** обусловлены присутствием в их составе ионогенных функциональных групп, в том числе карбоксильных групп COOH и фенольных гидроксидов.

В почвах обычно преобладают отрицательны заряды поверхности, но практически всегда присутствуют, хотя и в меньших количествах, положительные заряды. Положительные заряды характерны для поверхности гидроксидов Al и Fe , они возникают и на сколах кристаллов. Поэтому наряду с катионами почвы могут поглощать и обменивать анионы.

Наибольшей емкостью обладают гумусовые вещества, для которых особенно сильно выражена зависимость **ЕКО** от pH . В нейтральной и кислой средах в реакциях обмена участвует водород только карбоксильных групп. В щелочной среде диссоциируют также фенольные группы и некоторые другие гидроксилы, что резко увеличивает **ЕКО**.

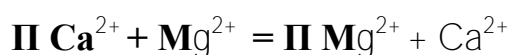
В обогащенных гумусом горизонтах почв величина **ЕКО** обусловлена в значительной мере органическими веществами. Емкость органической части почвы в 10-30 раз превышает **ЕКО** минеральной части.

Гумусовые вещества обволакивают минеральные частицы, делая их поверхность недоступной для катионов раствора. Образование комплексных и адсорбционных соединений гумусовых кислот с катионами железа и алюминия и их гидроксидами снижает **ЕКО**.

Селективность катионного обмена

Количественное соотношение между двумя любыми обменными катионами в **ППК** не равно отношению активностей тех же катионов в равновесном растворе.

Это означает, что при равной активности катионов раствора один из них поглощается почвой в больших количествах и удерживается более прочно. Т.е. почвы обладают способностью селективно (избирательно) поглощать катионы одного рода в ущерб катионами другого рода. Рассматриваемое явление для реакции



можно выразить уравнением:

$$\frac{[\text{Ca}^{2+} \text{ II}]}{[\text{Mg}^{2+} \text{ II}]} = K \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}}$$

где коэффициент пропорциональности **K** называется коэффициентом селективности. Он показывает характер распределения катионов между

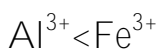
[Введите текст]

твердой частью почвы (**ППК**) и почвенным раствором. Коэффициент селективности можно записать так:

$$K = \frac{[M_1] a_{M_2}}{[M_2] a_{M_1}}$$

где M_1 и M_2 – катионы 1-ого и 2-ого рода.

Селективность зависит как от свойств катионов, так и от химических особенностей компонентов **ППК**. В общем случае *предпочтительнее связываются катионы с более высоким зарядом, а при равных зарядах – катионы с большей атомной массой*. Это правило иллюстрируется следующими рядами катионов, расположенных в порядке возрастания степени их поглощения почвой.



Специфика почвенного поглощающего комплекса может изменить порядок расположения катионов в ряду поглощения.

Активными центрами органической части **ППК** служат преимущественно кислые функциональные группы – карбоксильные и фенольные. Селективность поглощения катионов в этом случае обусловлена различной прочностью их связи с функциональными группами и зависит от расположения последних в молекуле. Если фенольная и гидроксильная группа находятся в ортоположении, то они образуют прочные соединения с двух- и трехвалентными катионами; селективность поглощения последних, по сравнению с одновалентными катионами, нарастает. Тот же эффект проявляется при взаимодействии катионов с двумя рядом расположенными группами $COOH$. Избирательность к ионам Fe^{3+} и Al^{3+} , обусловленная пространственным расположением функциональных групп.

Селективность поглощения катионов нарастает с увеличением констант диссоциации кислых функциональных групп; константы диссоциации повышаются, если соседний с функциональной группой атом углерода несет электроотрицательный заместитель. Нарастание окисленности органического вещества **ППК** и констант диссоциации приводит к тому, что предпочтительнее поглощаются поливалентные катионы, а щелочные и щелочноземельные катионы уступают место переходным металлам.

8.4. Минеральные и органические соединения углерода в почве

В почвах образуется и встречаются соединения углерода всех степеней окисления – от наиболее восстановленной CH_4 , до наиболее окисленной – CO_2 .

Диоксид углерода, угольная кислота и карбонаты

CO_2 и продуцируется во всех почвах на протяжении всего вегетационного периода. Для почв со сравнительно стабильным содержанием гумуса количество образующегося и выделяемого в атмосферу CO_2 примерно соответствует (в перерасчете на углерод) количеству поступающих в почву растительных остатков. Если количество углерода в органических остатках больше количества углерода, выделяемого в виде CO_2 , то неизбежно прогрессирующее накопление запасов органического вещества в почве; если соотношение обратное, то преобладает минерализация гумуса и его содержание в почве постепенно падает. Именно растительный опад и минерализация органического вещества определяют баланс углерода в почвах.

При растворении CO_2 в воде часть его расходуется на образование угольной кислоты по реакции:



Преобладающая в почвах соль угольной кислоты – CaCO_3 , кальцит. Другие минералы того же химического состава – арагонит и люблинит – имеют ограниченное распространение. Значительно ниже в почвах содержание MgCO_3 , причем преобладающей его формой является минерал несквегонит $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Натриевые соли угольной кислоты встречаются в заметных количествах только а содово-засоленных почвах ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3).

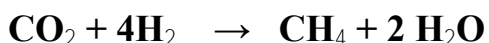
Карбонат-ион является одним из важнейших компонентов, определяющим формы соединений в почвах многих макро- и микроэлементов. Растворимость большинства карбонатов (за исключением карбонатов щелочных металлов) мала. Щелочность почв в большинстве случаев обусловлена присутствующими в них карбонатами.

По способу проявления можно различить актуальную и потенциальную щелочность. Актуальная щелочность характеризует почвенный раствор, потенциальная – появляется только в результате различных воздействий на почвы.

Метан

Образование метана происходит в резко восстановительных условиях по реакции :

бактерии



Такой процесс происходит в почве при развитии анаэробных

условий и полного превращения доступных микроорганизмам соединений Fe^{3+} в соединения Fe^{2+} . При этом обычно несколько повышается рН почвы за счет связывания CO_2 метанообразующими бактериями.

Растворимость метана в воде невелика – при обычных температурах порядка 2-5 мг в 100мл, и образующийся в болотных условиях газ выделяется в атмосферу. В значительных количествах метан может присутствовать только в почвенном воздухе заболоченных почв.

В природной обстановке в почвах формируются и другие углеводороды, например этан C_2H_6 , этилен $CH_2=CH_2$ и др. Этилен также образуется в переувлажненных (преимущественно затопленных) почвах.

Кроме простейших углеводородов-газов, в почвах образуются и накапливаются углеводороды с длиной цепи $C_{16}-C_{33}$ и их производные (спирты, кислоты, эфиры). Эти углеводороды при анализе почв попадают в группу липидов, в больших количествах они участвуют в построении гумусовых кислот.

Среди разнообразных соединений углерода наибольшую роль в почвообразовании и плодородии почв играют органические вещества. Всю совокупность органических соединений, присутствующих в почвах, называют *органическим веществом почвы*. Это понятие включает как органические остатки (ткани растений и животных, частично сохранившие исходное анатомическое строение), так и отдельные органические соединения специфической и неспецифической природы.

Роль органических соединений настолько велика, что занимает одно из центральных мест в теоретическом и прикладном почвоведении. Регулирование гумусового состояния используемых почв становится столь же важной, как оптимизация кислотности и водного режима почв., мелиорация почв засоленного ряда или регулирование окислительно-восстановительных режимов переувлажненных почв.

Значение органических веществ. Содержание, запасы и состав гумуса относятся к числу важнейших показателей, от уровня которых зависят практически все ценные свойства почвы.

1. особое значение представляет способность гумуса снимать отрицательное действие на растение высоких и сверхвысоких доз минеральных удобрений;

2. обогащенные гумусом почвы обладают повышенной устойчивостью водно-пищевого режима для растений по отношению к внешним факторам, что повышает устойчивость земледелия;

3. оптимальное содержание гумуса обеспечивает ценную структуру и благоприятный водно-воздушный режим почв;

4. оптимальное содержание гумуса улучшает прогреваемость почв;

5. с гумусом связаны важнейшие физико-химические показатели почв, в том числе высокая емкость катионного обмена;

6. от качества и уровня содержания гумуса зависят кислотность и развитие восстановительных процессов.

Главные причины потери гумуса почвами:

1. уменьшение количества растительных остатков, поступающих в почву, при смене естественного биоценоза;
2. усиление минерализации органического вещества в результате интенсивной обработки и повышения степени аэрации почв;
3. разложение и биодegradация гумуса под влиянием кислых удобрений и активизации микрофлоры за счет вносимых удобрений;
4. усиление минерализации в результате осушительных мероприятий переувлажненных почв;
5. усиление минерализации гумуса орошаемых почв в первые годы орошения;
6. эрозионные потери гумуса, в результате которых содержание гумуса снижается до тех пор, пока не остановится эрозия. Скорость абсолютных потерь может постепенно снижаться, поскольку в сильноэродированных почвах смыву подвергаются менее гумусированные горизонты.

Органическая часть почвы рассматривается отдельно от неорганической части и живых организмов. Это не означает, что органические и неорганические компоненты существуют в почве раздельно. Более того, преобладающая часть гумусовых веществ связана в почве с катионами металлов, оксидами, гидроксидами или силикатами, образуя различные органо-минеральные соединения (ОМС), построенные по типу простых солей, комплексных солей или адсорбционных комплексов.

Номенклатура гумусовых веществ почвы

Гумусовые вещества вместе с неспецифическими соединениями, находящимися в свободном состоянии или в форме органо-минеральных веществ, образуют почвенный гумус. *Гумус* – совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в состав живых организмов или образований, сохраняющих анатомическое строение. Следовательно, гумус составляют индивидуальные органические соединения, продукты их взаимодействия, а также органические соединения, находящиеся в форме органо-минеральных образований.

В составе гумуса различают специфические гумусовые вещества, неспецифические органические соединения и промежуточные продукты распада и гумификации.

Последняя группа включает продукты частичного гидролиза, окисления, дeтoксипирования лигнина, белков, углеводов, которые по сумме признаков еще не могут считаться специфическими гумусовыми веществами, но уже не могут быть идентифицированы как характерные для живых организмов индивидуальные органические соединения.

[Введите текст]



Рис. Номенклатурная схема подразделения гумусовых веществ почвы (по Орлову).

Неспецифические соединения – вещества, синтезируемые живыми организмами и поступающие в почву после их отмирания. Это источник фенольных соединений, пигменты, липиды, углеводы, азотсодержащие соединения, лигнин, целлюлоза, протеины, аминокислоты, моносахариды, воска, жирные кислоты. Неспецифические соединения присутствуют в почве в свободном состоянии или связаны с минеральными компонентами почвы.

После отмирания живых организмов весь сложный комплекс веществ поступает в почву или на ее поверхность, разлагается или трансформируется в специфические гумусовые вещества. *Специфические гумусовые вещества* – это более или менее темноокрашенные, азотсодержащие высокомолекулярные соединения кислотной природы. Они представлены гумусовыми кислотами и прогуминовыми веществами – типа «молодых» гуминоподобных продуктов, образующихся в культурных средах и при ферментативном синтезе.

Прогуминовые вещества сходны с промежуточными продуктами распада органических остатков.

Негидролизуемый остаток, почвенного гумуса включает ряд групп веществ: гумусовые кислоты, прочно связанные с минеральной частью, декарбоксилированные гумусовые вещества, утратившие способность растворяться в щелочах, неспецифические и нерастворимые органические соединения.

Гумусовые кислоты четко выделяются среди других групп по свойствам и составу; это азотсодержащие высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты с интенсивной темно-бурой или красновато-бурой окраской. Гумусовые кислоты экстрагируются из почвы растворами щелочей, а затем по растворимости разделяются на *гуминовые, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты*.

В кислой среде *гуминовые и гиматомелановые кислоты* выпадают в осадок, в растворе остаются *фульвокислоты*. Из полученного осадка можно выделить *гиматомелановые кислоты*; они растворяются при обработке осадка этанолом, образуя вишнево-красный раствор. *Гиматомелановые кислоты* долгое время включали в группу гуминовых кислот. Сейчас получено достаточно доказательств для выделения *гиматомелановых кислот* в особую группу.

Группа гуминовых кислот разделяется на две подгруппы: *черные* (серые) и *бурые* гуминовые кислоты. Обогащенные углеродом гуминовые кислоты (преимущественно черноземных почв) в отечественной литературе наз. черными, в зарубежной – серыми.

Фульвокислотами называют сумму кислоторастворимых органических веществ, выделяемых в ходе анализа группового и фракционного состава гумуса. Собственно фульвокислоты – специфические гумусовые кислоты, растворимые в водных, щелочных и кислотных растворах.

Почвенные растворы

Вода в почве никогда не остается чистой. В ней растворяются различные соли, заключенные в почве, органические вещества, а также почвенный воздух. Вода с растворенными в ней органическими веществами, солями и воздухом и содержащимися в ней микроорганизмами называется почвенным раствором.

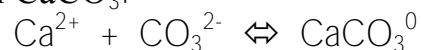
В разных почвах состав почвенного раствора неодинаков: то он богат солями (солончаки), то органическим веществом (торфяные почвы), иногда в растворе мало и того и другого (пески). Раствор забирает из твердых частиц почвы различные вещества, но в то же время некоторое их количество оседает из раствора на почвенных частичках и изменяет их. Состав раствора непрерывно обновляется, как и сама почва.

Состав почвенных растворов обусловлен преимущественно легкорастворимыми соединениями, в числе которых большую роль играют соли, содержащие катионы металлов I и II групп. Почвенный раствор – это жидкая фаза почвы в природных условиях. Почвенные вытяжки (водную, солевую, кислотную и др.) также можно рассматривать как жидкую фазу, но уже применительно к искусственно приготовленным в лабораторных условиях системам; такими системами могут быть суспензии, пасты насыщения.

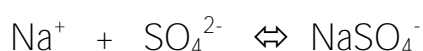
Состав почвенных растворов меняется в очень широких пределах. В незасоленных почвах концентрация почвенного раствора находится в пределах от десятых долей до нескольких целых граммов в литре, или примерно от 5-78 до 100-150 мг экв/л катионов и анионов. Обычные катионы в почвенном растворе – Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , 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^- нарастает пропорционально уменьшению влажности почвы, а концентрация фосфат-иона, обусловленная произведением растворимости фосфатов кальция, остается значительно более стабильной.

Для характеристики свойств почвенных растворов недостаточно знать только концентрации составляющих их веществ. Свойства растворов зависят от того, в каких формах находятся в них различные ионы и вещества.

В состав почвенных растворов входят незаряженные (нейтральные) молекулы, ионы и ионные пары и другие ассоциаты ионов. Ионные пары возникают за счет электростатического взаимодействия зарядов ионов и сольватации. Образование ионных пар характеризует неполную диссоциацию сильного электролита; например, в растворе могут возникать незаряженные молекулы CaCO_3 :



Ионные пары могут нести заряд:



Таким образом, полный анализ почвенных растворов основан на определении активности ионов и солей и учета всех видов, образующихся в растворе ассоциатов.

8.5.Соединения алюминия и проблема почвенной кислотности

Из элементов третьей группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева только алюминий содержится в почвах в макроколичествах и играет важную конституционную роль.

Значение алюминия в почвообразовании и плодородии почв определяется следующими положениями:

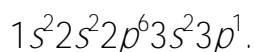
1. Высокое содержание Al в почвах и его участие в формировании алюмосиликатов обуславливает его ведущую, наряду с Si, O и C, конституционную роль. Алюмосиликаты – наиболее распространенные минералы, составляющие до 85% массы земной коры.

2. Алюминий обладает достаточно высокой реакционной и миграционной способностью и образует многообразные формы соединений. Он активно участвует в перераспределении веществ по почвенному профилю, а его соединения и их распределение по профилю могут быть использованы для диагностики почв и некоторых процессов.

3. Алюминий участвует в формировании потенциальной (обменной и гидролитической) кислотности почв.

4. Повышенное содержание подвижных соединений Al небезразлично для растений; в их присутствии образуются труднорастворимые фосфаты алюминия, фосфор которых при старении и кристаллизации осадков становится мало доступным растениям. Кроме того, алюминий токсичен для многих растений; уже при концентрации Al в растворе, равной 2 мг/л, наблюдается резкое ухудшение развития корневой системы, нарушается углеводный, азотный и фосфатный обмен в растениях. Более высокие концентрации алюминия вызывают резкое снижение урожая зерновых культур и даже их гибель.

Поведение Al в почве обусловлено его положением в Периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Находясь в III группе периодической системы алюминий имеет следующее распределение электронов в атоме:



Во всех встречающихся в почвах соединениях алюминий трехвалентен.

Формы соединений алюминия в почвах

Алюминий в почвах представлен соединениями с резко различной растворимостью, а для почв гумидных областей характерно присутствие не только легкорастворимого, но и, обменного алюминия.

Возможные формы соединений алюминия в почвах очень разнообразны. Это оксиды и гидроксиды алюминия; содержащие алюминий минералы соли; простые и комплексные соединения Al с органическими веществами и, наконец, алюмосиликаты.

Оксид алюминия Al_2O_3 встречается в породах в виде *корунда*, отличающегося высокой твердостью и устойчивостью к кислотам.

Несмотря на его устойчивость к кислотам в природной обстановке, *корунд* постепенно трансформируется в *гиббсит*.

Чаще других в почвах встречается *гиббсит* – $Al(OH)_3$. Формулу *гиббсита* иногда формально записывают в виде $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Гидроксид алюминия может находиться в почвах как в окристаллизованном, так и в аморфном состоянии.

При испарении природных водных растворов образуются *квасцы* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

В почвах также встречаются, хотя и редко, *шпинели*, т.е. минералы с общей формулой $R''OR'''_2O_3$, где R'' - это Mg^{2+} или Fe^{2+} , а R''' – Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} .

Наиболее обычна собственно шпинель $MgFe_2O_4$ - $(MgO \cdot Al_2O_3)$

Преобладающая часть алюминия в большинстве почв представлена силикатами, причем они являются и наиболее устойчивыми формами соединений.

В числе силикатов, встречающихся в почвах, следует назвать безводные силикаты алюминия: *силлиманит и дистен (или кианит)*. Состав этих минералов может быть выражен общей формулой Fe_2SiO_5 (иногда записывают в форме $AlO \cdot AlSiO_4$), различаются они формой кристаллизации.

Концентрация и формы соединений алюминия в почвенном растворе регулируются главным образом степенью кислотности или щелочности раствора. От значения pH почвенного раствора практически не зависит поведение в почвах элементов I группы – типичных щелочей. Щелочные земли уже более чувствительны к реакции среды, и их гидроксиды при определенных условиях могут переходить в твердую фазу. Влияние pH на поведение алюминия в почвах выражено очень сильно, а для элементов последующих групп, IV-VIII, реакция среды и окислительно-восстановительный потенциал становятся главными факторами, определяющими их поведение в почвах.

Гидроксид алюминия проявляет типичные амфотерные свойства. В достаточно кислой среде он растворяется с образованием соли, содержащей катион алюминия Al^{3+} :



В щелочной среде образуются алюминаты. При реакции гидроксида

алюминия с избытком щелочи образуются гидроксоалюминаты:



Виды почвенной кислотности

Одна из важнейших функций алюминия в почвах связана с формированием почвенной кислотности.

Различают следующие формы или виды почвенной кислотности:

- 1) *актуальная кислотность*;
- 2) *потенциальная кислотность, которая подразделяется на обменную и гидролитическую кислотность.*

Актуальная кислотность. Так называют кислотность почвенного раствора, обусловленную растворенными в нем компонентами.

Кислотность почвенных растворов обусловлена присутствием:

1. свободных органических кислот или других органических соединений, содержащих кислые функциональные группы;
2. свободными минеральными кислотами (главным образом это угольная кислота);
3. других компонентов, проявляющих кислотные свойства. В числе последних наибольшее влияние оказывают ионы Al^{3+} и Fe^{3+} , причем их кислотные свойства соизмеримы с кислотными свойствами таких кислот, как угольная и уксусная.

В кислых почвенных растворах дерново-подзолистых почв содержатся:

- 1) свободные нелетучие органические кислоты;
- 2) соли сильных оснований и слабых органических кислот;
- 3) свободный CO_2 и соли угольной кислоты;
- 4) аммонийные соли слабых органических кислот.

Сочетание этих компонентов в почвенных растворах обуславливает значение pH в интервале 4,2-0,8.

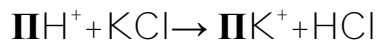
В числе важнейших веществ, обуславливающих актуальную кислотность, следует назвать угольную кислоту. Большое значение угольной кислоты связано с тем, что в почвенном воздухе всегда присутствует CO_2 , парциальное давление которого обычно значительно превышает парциальное давление CO_2 в атмосферном воздухе.

Потенциальная кислотность. Потенциальная кислотность проявляется в результате взаимодействия почвы с растворами солей или оснований. Она влияет и на уровень актуальной кислотности. В большинстве случаев выявляется прямая (но не прямопропорциональная) зависимость: *чем больше потенциальная кислотность, тем выше кислотность актуальная.*

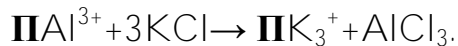
Обменную кислотность определяют путем вытеснения ионов H^+ и Al^{3+} из ППК нейтральным раствором нейтральной соли. Обычно

[Введите текст]

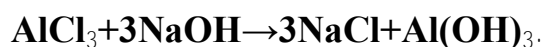
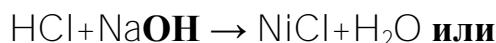
используют | н. раствор KCl :



или



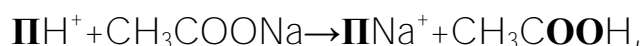
Степень кислотности оценивают по величине рН солевой (1 н. KCl) вытяжки или суспензии. Для определения количества кислотности солевую вытяжку титруют раствором щелочи:



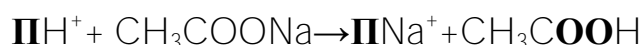
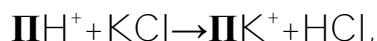
Вытесненный из **ППК** ион Al^{3+} влияет не только на количество кислотности, но и на степень кислотности, поскольку в водных растворах он образует $Al(OH)_3$, $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$; большей частью реакция идет по уравнению:



Гидролитическую кислотность определяют путем взаимодействия почвы с гидролитически щелочной солью; с этой целью принято использовать 1,0 н. раствор CH_3COONa :



но при действии ацетата CH_3COONa натрия величина кислотности обычно бывает значительно выше, чем при действии KCl . Количество кислоты, которое почва способна освобождать из солей слабых кислот и сильных оснований, получило название «**гидролитической кислотности**». Гидролитической кислотностью называют не полученную величину, а разность между нею и обменной кислотностью.



В первой реакции ее продуктом является сильная кислота HCl , диссоциированная практически на 100%. Во второй реакции образуется CH_3COOH , слабая кислота и это принципиально важно. Поскольку вытесняемый при второй реакции H^+ -ион связывается в форме слабодиссоциированной кислоты, то реакция протекает значительно более

полно, чем в первом случае.

Распространение кислых почв и влияние кислотности на их продуктивность

Почвы, обладающие актуальной кислотностью (рН водной вытяжки или почвенного раствора ниже 7,0), а также кислотностью как в обменной, так и гидролитической форме, распространены очень широко.

Во многих странах площади, занятые кислыми почвами, растут, увеличивается и степень их кислотности. Причин тому несколько. Одна из важных причин – широкое и нарастающее внесение минеральных удобрений, часто физиологически кислых, которое не сопровождается необходимым известкованием.

Негативное влияние повышенной кислотности на растения обусловлено несколькими причинами, среди которых наибольшее значение имеют следующие:

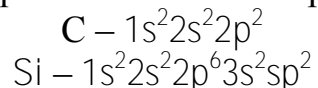
- 1) недостаток Ca^{2+} , необходимого для растений элемента питания;
- 2) повышенная концентрация токсичных для растений ионов, Al^{3+} , Mn^{2+} , H^+ ;
- 3) изменение доступности растениям элементов питания (макро- и микроэлементов);
- 4) изменение физических свойств почвы.

От величины рН зависит подвижность и доступность растениям практически всех элементов питания растений. Усвояемость **фосфора** максимальна при рН 6,5, снижаясь как в более кислой, так и в щелочной среде. Только в сильнощелочных почвах при рН около 9 и выше растворимость **фосфатов** вновь нарастает.

В кислых почвах повышается растворимость соединений **железа, марганца, алюминия, бора, меди, цинка**; при избытке этих элементов продуктивность растений снижается. В то же время высокая кислотность понижает доступность такого важного микроэлемента, как молибден.

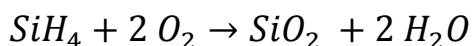
8.6. Соединения кремния в почве. Алюмосиликаты

Структура элемента кремния схожа со структурой углерода.



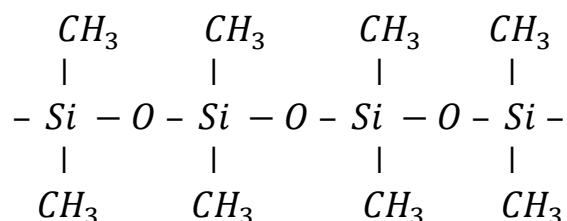
Они проявляют высшую валентность равную 4, и образуют однопольные окислы – CO_2 и SiO_2 широко распространены в природе. Оба элемента образуют соединения с галогенами и водородом.

Соединения кремния с водородом сходны с углеводородами, Кремневодород силан – SiH_4 подобен метану; это бесцветный газ, самопроизвольно воспламеняющийся на воздухе



Кремний образует и цепочки линейно полимеризованных атомов – $Si - Si - Si -$. Однако большее число внутренних электронов, по сравнению с атомами углерода, не позволяет атомам кремния сблизиться на столько, чтобы образовалась двойная или тройная связь. Это одно из важнейших химических отличий кремния от углерода.

Энергия связи $- Si - Si -$ равна $177 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что значительно ниже энергии связи $- Si - O -$, равной $369 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В случае углерода энергия связи $- C - C -$ и $- C - O -$ почти одинаковы и равны 348 и $351 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Этим объясняется неустойчивость силанов по сравнению с углеводородами, их способность к быстрому окислению при комнатной температуре. Энергия связи $- Si - H -$ равная $295 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, также ниже энергии связи $- C - H -$, равной $413 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. По этим причинам кремний не образует столь длинных цепочек, углерод, и для него более характерны полимерные цепи, в которых атомы кремния связаны друг с другом через кислородные мостики. Такие соединения называются силоксаны:



Силоксаны химически инертны и чрезвычайно разнообразны.

Соединения кремния в почвах преобладающей частью унаследованы от почвообразующих пород, хотя они и трансформируются в ходе почвообразования.

По характеру соединений, поведению и функциям в почве кремний и углерод, не смотря на их специфику, имеют довольно много общего.

Общее значение и роль соединений кремния в почвах определяется следующими основными положениями:

1. Соединения кремния в большинстве почв и горизонтов создают их материальную основу, основной костяк почвенной массы, выполняя тем самым важную конституционную роль.

2. Количественное распределение кремния по почвенному профилю служит одним из важнейших показателей типа протекающих процессов, а по соотношению $SiO_2 : R_2 O_3$ или $SiO_2 : Al_2 O_3$ различают типы кор выветривания.

3. С соединениями кремния непосредственно связаны многие важнейшие свойства почв. От содержания и состава алюмосиликатов – глинистых минералов зависит связность и липкость почв, их набухаемость, емкость катионного обмена и др.

4. Кремний входит в состав растений и при некоторых условиях влияет на урожайность. Во многих организмах (особенно морских) соединения

кремния выполняют скелетные функции. На очень бедных доступными фосфатами почвах кремний повышает урожайность некоторых культур.

В почвах минеральные соединения кремния представлены двумя главными группами: диоксидом SiO_2 и солями кремниевых кислот - силикатами и алюмосиликатами.

Свободный кремний в почвах встречается в виде кварца SiO_2 , в форме опала $SiO_2 \cdot nH_2O$, фитоцитов, представляющих собой псевдоморфозы по растительным тканям, и других образований, состоящих из кремнезем в более чем на 50%.

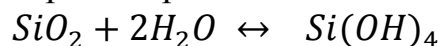
Силикаты и алюмосиликаты, представлены полевыми шпатами, пироксенами, амфиболами, оливинами, другими минералами, а также большой группой глинистых алюмосиликатов со слоистой структурой.

Оксиды кремния и кремниевая кислота

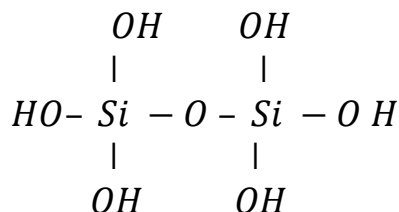
Диоксид кремния в почвах представлен различными формами, сильно варьирующими по окристаллизованности и гидратированности, а следовательно, и по растворимости. Наиболее устойчив кварц, содержание которого во фракциях песка и крупной пыли многих почв может достигать 40-90%. Но и в более тонкодисперсных фракциях доля кварца может быть значительной.

Различные формы диоксида кремния частично растворяются в почвенном растворе. На процессы растворения оказывают влияния способность кремниевых кислот образовывать полимерные формы, коллоидные растворы, а также большую роль в этих процессах играют реакции гидратации и дегидратации.

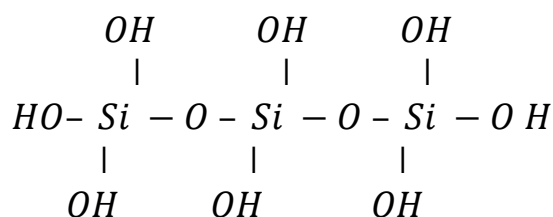
В чистой воде наиболее вероятна реакция:



Мономерные молекулы ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 или $Si(OH)_4$ существуют в разбавленных растворах при концентрации SiO_2 меньше 140 мг/л. В растворах с большей концентрацией SiO_2 присутствуют поликремниевые формы:



или



Ортокремниевая кислота относится к числу очень слабых кислот. Поэтому даже угольная кислота вытесняет кремниевую кислоту из ее солей.

Растворимость кремнезема в почвенных растворах зависит от многих факторов; степени окристаллизованности SiO_2 ; величины pH, режима влажности и др.

Растворимость кварца нарастает при увеличении pH. Растворимость аморфного кремнезема примерно 10 раз выше, но она очень сильно зависит от степени гидратации и в гидратированной форме кремнекислота образует довольно устойчивые водные коллоидные растворы. Степень гидратации, или глубина обезвоживания, является одним из факторов, регулирующих растворимость и миграционную способность кремнезема в природных условиях. Потеря растворимости при обезвоживании кремнезема является одной из причин аккумуляции SiO_2 в почвах многих аридных регионов, особенно в саваннах и пустынях.

Второй фактор, влияющий на растворимость кремнезема – это реакция среды (pH). Как в кислой так и в щелочной среде растворимость кремнезема повышена. Минимум растворимости приходится на промежуточный интервал pH. Растворимость в воде аморфного SiO_2 при pH=3 составляет приблизительно 40 мг/л, при pH=5 – ≈ 110 мг/л; при pH=10-11 – 300-400 мг/л.

Одним из важных факторов, влияющих на растворимость кремнезема является адсорбция, т.е. поглощение кремниевой кислоты твердыми фазами почвы.

Алюмосиликаты

Алюмосиликаты составляют группу природных и синтетических силикатов, содержащих в составе комплексных анионов алюминий и кремний. Типичные примеры комплексных анионов - $[AlSiO_4]^-$, $[AlSi_2O_6]^-$, $[AlSi_4O_{10}]^-$, $[Al_2Si_3O_{10}]^{2-}$.

Сам термин «алюмосиликаты» был введен в минералогию Владимиром Ивановичем Вернадским, впервые правильно оценившим роль алюминия в построении минералов.

Частичное замещение в силикатах атомов Si на атомы Al создает вследствие их различных валентностей избыточный отрицательный заряд, компенсируемый внедрением в кристаллическую решетку алюмосиликатов катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} , реже Ba^{2+} и Li^+ .

Алюмосиликаты природного происхождения, не содержащие кристаллизационной воды и групп OH, - тугоплавкие, термически стойкие вещества. Некоторые алюмосиликаты медленно взаимодействуют с CO_2 и водой, подвергаясь в природных условиях выветриванию с образованием кварца и других минералов.

Путем рентгеноструктурных исследований силикатов и алюмосиликатов было установлено, что основным «строительным кирпичиком» этих соединений является атом кремния или алюминия,

окруженный четырьмя атомами кислорода, – кремне(алюмо)кислородный тетраэдр $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$. Многообразие же алюмосиликатов объясняется разными способами соединения этих тетраэдров, которые обычно сочленяются вершинами с образованием связей Si-O-Si и Si-O-Al (рис. 1).

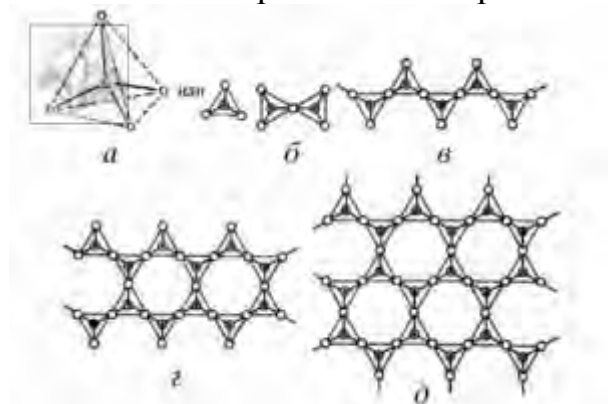


Рис. 1. СПОСОБЫ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНЕ(АЛЮМО)СИЛИКАТНЫХ ТЕТРАЭДРОВ: а) отдельный тетраэдр, б) два тетраэдра с общей вершиной, в) фрагмент простой цепи, г) фрагмент «ленты», д) фрагмент «листа».

Алюмосиликаты составляют до 50% массы земной коры. К природным алюмосиликатам относятся, в первую очередь, полевые шпаты, имеющие каркасную структуру (например ортоклаз $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

У каркасных алюмосиликатов – непрерывный трехмерный каркас из тетраэдров, объединенных общими вершинами. Случаи связывания гранью или ребром неизвестны. Все атомы кислорода у тетраэдров кремния и алюминия являются общими. Так как в целом соединение должно быть электронейтральным, то полости между полиэдрами дополнительно заполняются катионами, которые нейтрализуют отрицательный заряд каркаса, возникающий при замене кремния на алюминий.

Каркасные алюмосиликаты являются основой многих поделочных камней. Такими алюмосиликатами являются и некоторые драгоценные камни, например берилл ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) и его окрашенные разновидности: аквамарин (голубой, примесь оксида железа) и изумруд (зеленый, примесь оксида хрома). Полевые шпаты в составе различных горных пород, например, гранита, применяются в строительстве.

В XVIII в. были открыты цеолиты – каркасные алюмосиликаты, состав которых можно описать общей формулой $\text{M}_x^I\text{M}_y^{II}(\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_z\text{O}_{2x+4y+2z}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Свое название они получили от греческих слов *zeo* – киплю и *lithos* – камень, т.к. образуют пузырчатое стекло при сильном и быстром нагревании. Известно более 40 минеральных видов природных цеолитов. Всего в мире известно около 1000 крупных месторождений цеолитов более чем в 40 странах. Цеолиты – это нестехиометрические соединения, их составы изменяются в широких пределах, образуя ряды твердых растворов. Кристаллические структуры

цеолитов состоят из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, соединенных вершинами в ажурные каркасы, в полостях и каналах которых находятся катионы металлов и молекулы H_2O . Они характеризуются рыхлой структурой с широкими каналами (рис. 2).

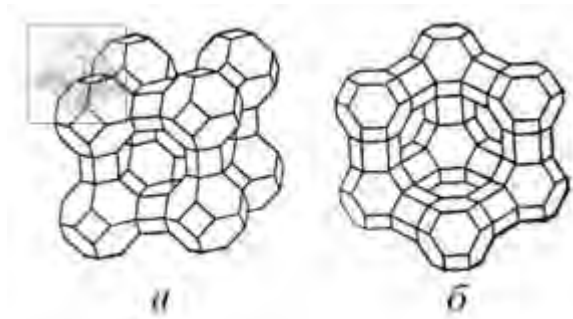


Рис. 2. ТИПИЧНЫЕ ЦЕОЛИТЫ, образованные содалитовыми блоками (срезанными октаэдрами): а – синтетический цеолит состава $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ (ширина канала 420 пм); б – фожазит $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{12}\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384} \cdot 235\text{H}_2\text{O}$ (ширина канала 740 пм).

Это позволяет им обменивать находящиеся в полостях решетки катионы металлов и молекулы воды. Цеолиты широко применяются в качестве катионообменников, например, при умягчении воды.

Если из цеолитов полностью удалить адсорбированную в их полостях воду, они выступают в роли молекулярных сит: в освободившихся полостях могут селективно адсорбироваться молекулы диоксида углерода, аммиака и других веществ. Поэтому цеолиты применяются как адсорбенты в хроматографии, а также при очистке, осушке и разделении газов.

Цеолиты являются кислотными катализаторами. Подвижные катионы, например, катионы натрия при промывке цеолита растворами кислот обмениваются на катионы водорода с образованием кислот Бренстеда. Если такой цеолит нагреть, вода может покинуть кислотные центры Бренстеда, и останутся атомы алюминия, координированные только с тремя атомами кислорода (рис. 3).

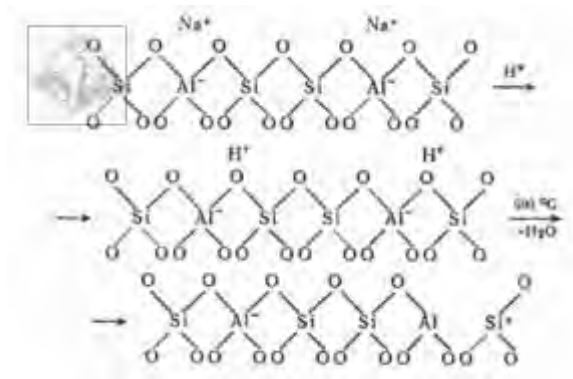


рис. 3. Образование каталитических центров в цеолите.

Преимущество цеолитов по сравнению с другими катализаторами в том, что появившиеся каталитические центры многочисленны, равномерно распределены по каркасу и одинаковы по активности. Многие цеолиты используются как носители катализаторов.

Еще одна группа каркасных алюмосиликатов – это ультрамарины, встречающиеся в природе в виде сине-зеленого минерала лазурита $(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{Al}, \text{Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{S}, \text{SO}_4)$. Они отличаются от полевых шпатов и цеолитов открытой решеткой и интенсивной окраской. В отличие от других каркасных силикатов, ультрамарины безводны и содержат различные анионы: полисульфиды, сульфаты, хлориды. Считают, что синяя окраска ультрамаринов обусловлена наличием анион-радикалов S_3^- , зеленая – присутствием S_3^- и S_2^- , а красная – S_4^- .

Разложение каркасных алюмосиликатов на поверхности Земли и их превращение в слоистые силикаты (глины и другие отложения) сопровождается огромными по масштабам эффектами связывания энергии. В связи с этим алюминию приписывается роль основного аккумулятора солнечной энергии в земной коре.

Горные породы любого типа: кристаллические, обломочные, глинистые и аморфные на поверхности литосферы разрушаются, поглощая солнечную энергию. Такой процесс называют выветриванием. Обычно процесс начинается с физического дробления. При разрушении минералов вещество горных пород поглощает солнечную энергию, идущую на увеличение площади свободной поверхности.

Биохимическое разложение выражается в разрушении структуры минералов с образованием новых минералов (большой частью, глинистых), устойчивых в поверхностных условиях литосферы. В нем в той или иной степени принимают участие организмы как непосредственно, так и опосредствовано – через продукты своей жизнедеятельности (почвообразование, свободный кислород, растворенные в водах органические кислоты и др.). Например, кристаллический алюмосиликат альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ разрушается до аморфного опала – гидрооксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и глинистого минерала – каолинита состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Переход кристаллических веществ в аморфные и тонкодисперсные сопровождается повышением энергонасыщенности вещества, т.к. расстояние между атомами в нем увеличивается. Происходит и геохимическая аккумуляция солнечной энергии, так как в полевых шпатах координационное число алюминия 4, а в образовавшихся за счет их глинистых минералах оно повышается до 6.

В слоистых алюмосиликатах кремне- и алюмокислородные тетраэдры соединены в одной плоскости в непрерывный слой. Слои тетраэдров обособлены друг от друга. Связь между слоями обеспечивается ван-дер-ваальсовыми силами или силами электростатического притяжения с помощью катионов, нейтрализующих отрицательные заряды слоев. Из-за наличия слоев тетраэдров и слабых связей между ними слоистые

алюмосиликаты образуют чешуйчатые, листовые или таблитчатые агрегаты.

К слоистым алюмосиликатам относятся некоторые глинистые минералы, например галлуазит $(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$. Все такие минералы содержат между слоями решетки молекулы воды. В некоторых из них, например, вермикулите $(\text{Ca},\text{Mg})_{0,7}(\text{Mg},\text{Fe}^{\text{III}},\text{Al})_6(\text{Al},\text{Si})_8\text{O}_{20}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, вода быстро удаляется при нагревании, и минерал расслаивается. Обезвоженный вермикулит применяют в качестве легкого наполнителя при изготовлении бумаги, пластика и красок, а также как упаковочный материал.

В увлажненном состоянии глины (состоящие из частиц размером менее 0,001 мм) пластичны. При высыхании они сохраняют приданную им форму, а при обжиге твердеют. Их используют для очистки различных продуктов (нефти, масел, вод и пр.), обезжиривания тканей, при производстве железорудных окатышей, керамзита, в литейном деле, медицине, изготовлении мыла, простого и огнеупорного кирпича, фаянса и других изделий.

Минералы группы слюд образуют слоистую решетку с ионами «гостей» между силикатными листами «хозяина» (рис. 4).

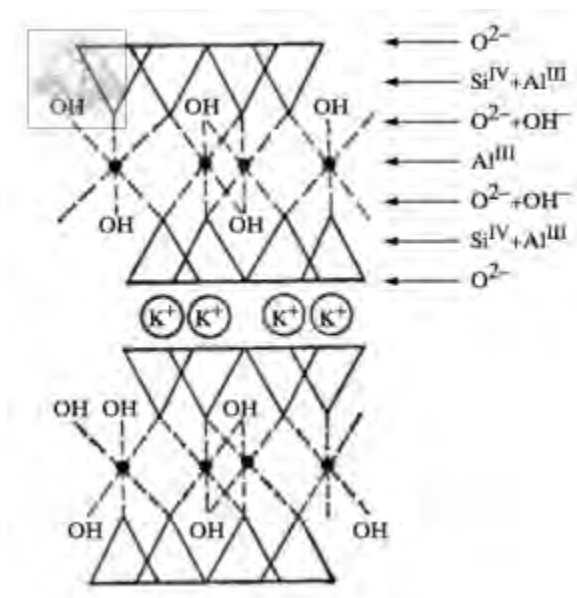


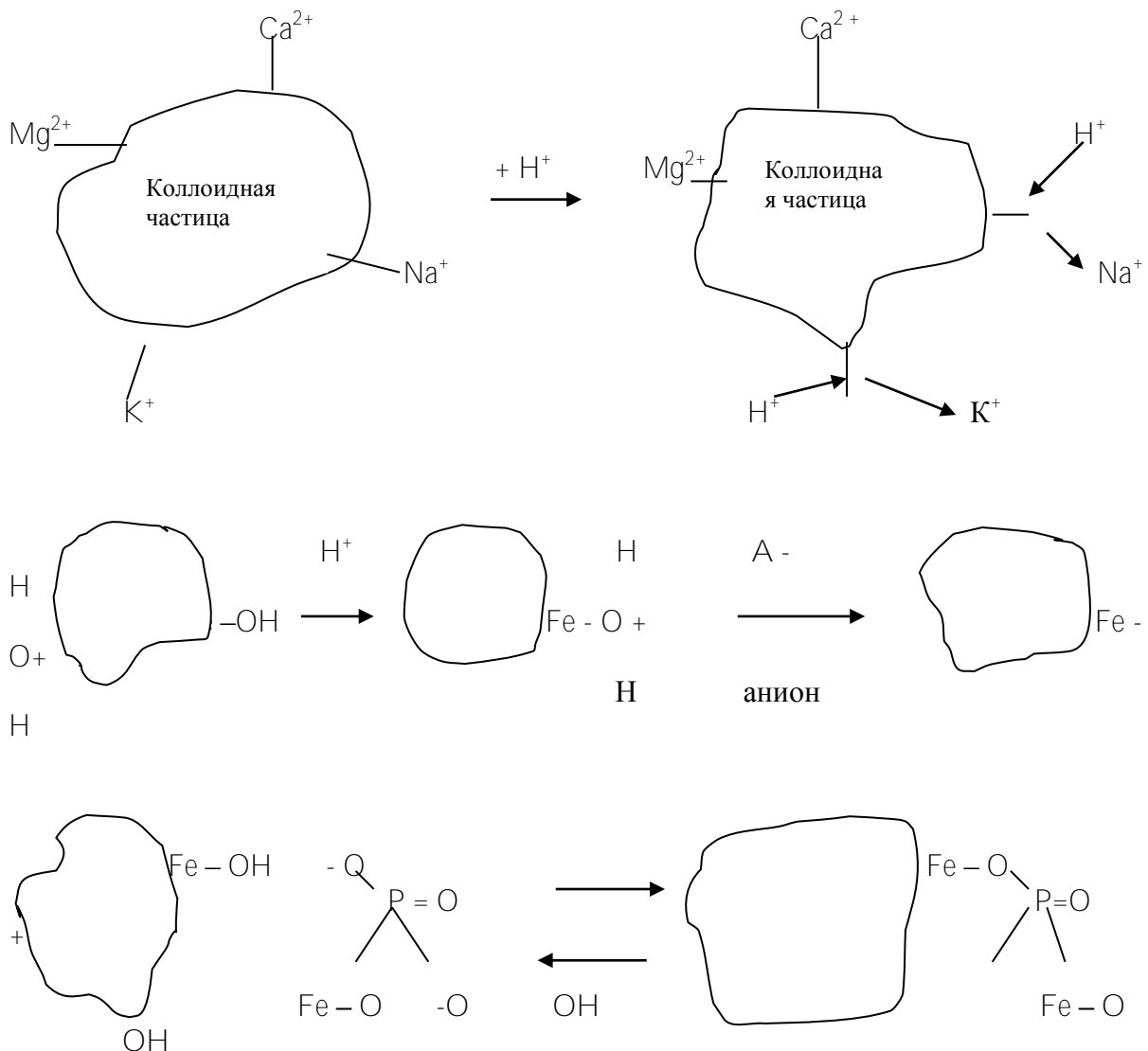
Рис. 4. Минералы группы слюд на примере мусковита $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (показано два повторяющихся блока решетки)

Слюды легко расщепляются на очень тонкие, гибкие и в то же время упругие пластинки. Они обладают высокими диэлектрическими свойствами и огнестойкостью. В виде тонких пластин они прозрачны, поэтому было время, когда их использовали в качестве оконного стекла. Сейчас, благодаря высоким диэлектрическим свойствам, слюды применяются в электропромышленности, радиотехнике и приборостроении.

8.7. Антропогенные загрязнения почв

Кислотные загрязнения почв.

Наряду с закислением почв в результате образования сырого гумуса большой ущерб почвам наносят антропогенные кислотные загрязнения. В течение десятилетий кислотные загрязнения действуют на буферную емкость почвы. В отношении многих почв отмечается вымывание ионов, важных для питания растений. Попадающие в почву протоны замещают катионы, сорбционно связанные с коллоидными частицами почвы, и в результате эти катионы мигрируют в глубинные слои, становятся недостижимыми для корней растений. Поэтому даже если pH почвы остается постоянным, плодородие почвы падает. Продолжающееся закисление почвы можно определить, например, по понижению концентрации ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} .



Например, снижение рН препятствует развитию микроорганизмов, которые способствуют усвоению минеральных веществ корнями растений. Низкие значения рН способствуют присоединению анионов к железосодержащим коллоидным частицам в почве, так как протоны сообщают комплексам положительный заряд. У фосфатов возможен обмен их кислых остатков с ОН-группами на поверхности коллоидных частиц, при этом фосфатные остатки связываются и дальнейшее усвоение фосфата растениями становится невозможным.

Все изменения состава почвы, связанные с увеличением ее кислотности, подавляют рост растений.

Влияние тяжелых металлов на развитие растений.

Тяжелые металлы антропогенного происхождения попадают из воздуха в почву в виде твердых или жидких осадков. Лесные массивы с их развитой контактирующей поверхностью особенно интенсивно задерживают тяжелые металлы, при этом в первую очередь деревья удерживают самые мелкие частицы.

У свинца четко выражена тенденция к накоплению в почве, так как его ионы малоподвижны даже при низких значениях рН. Для различных видов почв скорость вымывания свинца колеблется от 4г до 30г на гектар в год. В почвах, богатых фосфатами, свинец может отлагаться в виде малорастворимых фосфатов свинца [$Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$], в известняковых почвах – в виде карбоната ($PbCO_3$), при условиях благоприятствующих восстановлению, - в виде PbS из $PbSO_4$.

После постепенно проводимой с 1985 года замены моторного топлива, содержащего тетраэтилсвинец, топливом без свинца поступление последнего в почву резко снизилось. Большие загрязнения почвы свинцом можно обнаружить вблизи предприятий, где возможны выбросы этого элемента в атмосферу, а также вблизи установок по сжиганию отходов, где отсутствует достаточная очистка отходящих газов.

В отличие от свинца кадмий попадает в почву в значительно меньших количествах. Он заносится в почву из воздуха либо вместе с продуктами сгорания, либо с фосфорсодержащими удобрениями. В некоторых случаях источником загрязнения могут быть предприятия, связанные с переработкой кадмия. В кислых почвах с значением рН ниже 6 ионы кадмия весьма подвижны и накопление элемента не наблюдается. При $pH > 6$ кадмий отлагается вместе с гидроксидами железа, марганца и алюминия, при этом происходит потеря протонов группами ОН. Такой процесс при понижении рН становится обратимым, и кадмий, а также другие тяжелые металлы могут необратимо медленно диффундировать в кристаллическую решетку оксидов и глин.

Соединения кадмия с гуминовыми кислотами значительно менее устойчивы, чем аналогичные соединениями свинца. Соответственно накопление кадмия в гумусе протекает в значительно меньшей степени,

чем накопление свинца.

В качестве специфического соединения кадмия в почве можно назвать сульфид кадмия, который образуется из сульфатов при благоприятных условиях восстановления. Карбонат кадмия образуется только при значениях рН больше 8, таким образом, предпосылки для его существования крайне незначительны.

Подвижность ионов меди еще выше, чем подвижность ионов кадмия. Это создает более благоприятные условия для усвоения меди растениями. Благодаря своей высокой подвижности медь легче вымывается из почвы, чем свинец. Медь оказывает токсическое действие и на микроорганизмы. Подвижность ионов меди в гумусовом слое ниже, чем в расположенном ниже минеральном слое.

К сравнительно подвижным элементам в почве также относится цинк. Цинк принадлежит к числу распространенных в технике и быту металлов. Растворимость цинка в почве начинает увеличиваться при значениях рН менее 6. При более высоких значениях рН и в присутствии фосфатов усвояемость цинка растениями значительно понижается. В лесных гумусовых почвах цинк не накапливается, напротив, он быстро вымывается благодаря постоянному естественному поддержанию кислой среды. При значениях рН более 6 происходит накопление цинка в почве в больших количествах благодаря взаимодействию с глинами.

Пестициды в почве.

Сразу же после появления и внедрения органических средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями последние стали попадать в почву. При изучении распада этих веществ прежде всего оценивают уменьшение концентрации исходного вещества и скорость его распада как время, необходимое для полного исчезновения пестицида. Необходимо изучать дальнейшее поведение продуктов распада в почве и их токсичность. Пестициды накапливаются в почве в результате диффузии в кристаллические решетки минералов (глин), при отложении их в гумусах и при их проникновении в полости частиц гумуса.

Главной задачей изучения химии пестицидов является найти надежную защиту против накопления слишком большого количества пестицидов в почве и возможности их вымывания в грунтовые воды.

Хлорсодержащие соединения, особенно в анаэробных условиях, отщепляют атомы хлора при замещении их группами ОН. При этом биологическая активность вещества значительно снижается. В аэробных условиях хлорсодержащие углеводороды обладают исключительной устойчивостью. В анаэробных условиях группы NO_2 восстанавливаются до NH_2 . Устойчивость отдельных представителей важнейших классов пестицидов в почвах может быть схематически охарактеризована следующим рядом уменьшения устойчивости: хлорсодержащие углеводороды – от 2 до 5 лет; производные мочевины, S- триазины – от 2

до 18 месяцев; карбаматы, сложные эфиры фосфорной кислоты – от 2 до 12 недель.

Влияние водно-солевого режима на почвы.

В умеренном климате засоление почвы может происходить по разным причинам. Одной из причин является полив с/х культур слишком соленой водой. Если почва нуждается во внесении калия, то в качестве удобрения используют не KCl , а K_2SO_4 , так как при достаточном количестве извести в почве образуется малорастворимый гипс (сульфат кальция), в результате анион удобрения мало повлияет на осмотическое давление раствора в почве.

Засоленность вод, а следовательно, и засоленность почвы связана с временем года, особенно вблизи проезжих дорог. Для таяния льда на дорогах используют поваренную соль, а при попадании соленого раствора высокой концентрации в почву структура последней значительно изменяется. Ионы Na^+ адсорбируются коллоидными частицами почвы в тех случаях, когда они не полностью замещены катионами и имеются вакантные места, т.е. в тех случаях, когда почве не хватает питательных веществ. Затем ионы Na^+ приобретают гидратную оболочку, при этом ионный радиус увеличивается от 0,1 до 0,24 нм. В этих случаях коллоидные частицы почвы набухают и часто лопаются; с течением времени число частиц с диаметром менее 5 мкм растет, что приводит к уменьшению воздухопроницаемости и влагоемкости почвы.

Весной при повышении температуры почвы корни растений вновь становятся полностью активными, при этом они отдают иона H^+ в процессе обмена с катионами почвы. Если коллоидные частицы почвы замещены в основном ионами Na^+ , то они особенно склонны вступать в процессы обмена. Освободившиеся ионы Na^+ при диссоциации воды в почве создают щелочную реакцию и нередко рН достигает значения 7-9. В результате в осадок выпадают многие вещества, необходимые растениям. Чтобы снизить этот эффект, наряду с уменьшением количества соли, используемой для посыпки дорог, целесообразно использовать удобрения, содержащие ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , чтобы коллоидные частицы присоединяли катионы, с трудом вступающие в обмен. При этих условиях, если в почву и будет поступать соленая вода с ионами Na^+ , то последние вскоре будут вымываться снеговой и дождевой водой.

ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1. Физико-химические процессы в атмосфере

Усиление техногенного воздействия на природную среду вызвало деградацию качества окружающей среды и породило целый ряд связанных с этим проблем, наиболее острая из которых – состояние атмосферного воздуха.

По сравнению с другими земными оболочками атмосфера имеет присущие только ей особенности – высокую подвижность и изменчивость компонентов, своеобразие физико-химических процессов. Состояние атмосферы определяет тепловой режим поверхности Земли, ее озоновый слой защищает все живое на планете от жесткого ультрафиолетового излучения.

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 температура начинает повышаться (стратосфера), на определенном участке опять остается неизменной (стратопауза), вновь начинает падать (мезосфера), сохраняется почти неизменной (мезопауза) и далее увеличивается (термосфера). Ионизированная часть верхних слоев атмосферы называется ионосферой.

При нормальных условиях газы, входящие в атмосферу мало отличаются по своему поведению от идеального газа. Поэтому для реальной атмосферы справедлива формула, представляющая собой уравнение состояния идеального газа:

$$P = nkT, \quad (1.1)$$

где P – давление газа; n – концентрация частиц; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Распределение давления по высоте H описывается так называемой «барометрической формулой»:

$$P_H = P_0 \exp(-\rho_0 g H / P_0), \quad (1.2)$$

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

$$P_H = P_0 \exp(-H/7,99). \quad (1.3)$$

Распределение концентрации составляющих атмосферу компонентов по высоте имеет вид:

$$n_H = n_0 \exp[-mgH/(kT)] = n_0 \exp[-MgH/(RT)], \quad (1.4)$$

где m – масса молекулы компонента; n_0 – количество молекул в единице объема на высоте $H = 0$ (на уровне моря); k – постоянная Больцмана; M – молярная масса газа; R – универсальная газовая постоянная.

Примеры решения задач

Пример 1.1. Во сколько раз будет превышено значение максимально разовой ПДК для уксусной кислоты, равное $0,2 \text{ мг/м}^3$, если на складе произошла авария (разлилась кислота) и установилось динамическое равновесие между парами и жидкой уксусной кислотой? Парциальное давление уксусной кислоты принять равным 3 Па . Атмосферное давление равно $101,3 \text{ кПа}$, температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Для решения задачи найденную концентрацию уксусной кислоты в воздухе и ПДК_{м.р.} необходимо выразить в одних и тех же единицах измерения и определить их соотношение.

Определим концентрацию уксусной кислоты в воздухе, сделав допущение о том, что пары уксусной кислоты являются идеальным газом. Поскольку известно, что уравнение состояния идеального газа применимо к смесям так же, как и к индивидуальным газам, то можно записать:

$$C = n/V = P/(RT),$$

где C – концентрация паров уксусной кислоты, моль/л; n – количество молей уксусной кислоты в объеме V ; P – парциальное давление паров уксусной кислоты, кПа; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,12 \text{ л}\cdot\text{кПа} / (\text{моль}\cdot\text{К})$; T – температура воздуха, К.

$$C = 3 \cdot 10^{-3} / (8,12 \cdot 298) = 1,23 \cdot 10^{-6} (\text{моль/л}),$$

Выразим полученное значение концентрации в мг/м^3 :

$$C' (\text{мг/м}^3) = C (\text{моль/л}) \cdot M \cdot 10^3 \cdot 10^3,$$

где M – молярная масса, г/моль (для уксусной кислоты $M = 60 \text{ г/моль}$); 10^3 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы; 10^3 – коэффициент перевода литров в кубические метры.

$$C' = 1,23 \cdot 10^{-6} \cdot 60 \cdot 1000000 = 74,4 (\text{мг/м}^3).$$

Определим отношение концентрации уксусной кислоты в воздухе к ПДК_{м.р.}: $\alpha = C'/\text{ПДК}_{\text{м.р.}} = 74,4/0,2 = 370$.

Ответ. Концентрация паров уксусной кислоты превысит значение ПДК_{м.р.} в 370 раз.

Пример 1.2. Превышается и если да, то во сколько раз значение максимально разовой ПДК для аммиака, равное $0,2 \text{ мг/м}^3$, при обнаружении его запаха, если порог обнаружения запаха для аммиака составляет $46,6 \text{ ppm}$? Атмосферное давление равно 100 кПа , температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Для ответа на вопрос необходимо привести концентрацию, соответствующую порогу обнаружения запаха, и ПДК_{м.р.} к одинаковым единицам измерения и найти их отношение.

Выразим концентрацию аммиака в мг/м^3 :

$$C' = C'' M T_0 P / (V_m T P_0),$$

где C' и C'' – концентрация аммиака, выраженная в $\text{мг}/\text{м}^3$ и ppm соответственно; M – молярная масса аммиака (17 моль/л); V_m – объем, занимаемый одним молекул газа при нормальных условиях (температура $T_0 = 273\text{К}$, давление $P_0 = 101,3 \text{ кПа}$), $V_m = 22,4 \text{ л}$; T и P – температура (К) и давление воздуха (кПа) в рассматриваемых условиях.

$$C' = 46,6 \cdot 17 \cdot 273 \cdot 100 / (22,4 \cdot 298 \cdot 101,3) = 32,0 \text{ (мг/м}^3\text{)}.$$

Найдем соотношение концентрации аммиака при обнаружении запаха и ПДК_{м.р.}: $\alpha = C' / \text{ПДК}_{\text{м.р.}} = 32,0 / 0,2 = 160$.

Ответ: при обнаружении запаха аммиака его концентрация в воздухе в 160 раз превысит значение ПДК_{м.р.}.

Пример 1.3. Сколько молекул формальдегида присутствует в каждом кубическом сантиметре воздуха при нормальных условиях, если его концентрация достигает значения ПДК_{м.р.}, равного $0,035 \text{ мг}/\text{м}^3$?

Решение. Определим число молей формальдегида в кубическом метре воздуха:

$$C = C' / (M \cdot 10^3),$$

где C и C' – концентрация формальдегида в воздухе, выраженная в $\text{моль}/\text{м}^3$ и $\text{мг}/\text{м}^3$ соответственно; M – молярная масса формальдегида ($30 \text{ г}/\text{моль}$); 10^3 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы.

Число молей формальдегида в 1 м^3 воздуха при концентрации, равной ПДК_{м.р.}, составит:

$$C = 0,035 / (30 \cdot 10^3) = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/м}^3\text{)}.$$

Число молекул формальдегида в кубическом сантиметре воздуха – N (см^{-3}) – можно определить по уравнению:

$$N = C \cdot 10^{-6} \cdot N_A,$$

где C – концентрация формальдегида в воздухе, $\text{моль}/\text{м}^3$; N_A – число Авогадро, $\text{мол.}/\text{моль}$; 10^{-6} – коэффициент перевода м^3 в см^3 ;

$$N = 1,17 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,0 \cdot 10^{11} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

В размерности N ($\text{мол.}/\text{см}^3$) слово «молекула» («мол.») обычно опускается, размерность записывается как см^{-3} .

Ответ: при концентрации формальдегида, равной ПДК_{м.р.}, в каждом кубическом сантиметре воздуха присутствует $7,0 \cdot 10^{11}$ молекул CH_2O .

Пример 1.4. Следует ли ожидать выпадения росы летним вечером, если температура снизилась с $30 \text{ }^\circ\text{C}$ в 12 ч дня до $15 \text{ }^\circ\text{C}$? В полдень относительная влажность воздуха составляла $\varphi = 40 \%$.

Решение. Для решения задачи необходимо воспользоваться справочными данными о влажности воздуха. Равновесное парциальное давление паров воды в воздухе равно при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ $P_{\text{абс}} = 0,04187 \text{ атм.}$; при $15 \text{ }^\circ\text{C}$ $P_{\text{абс}} = 0,01683 \text{ атм.}$

Определим парциальное давление паров воды в полдень:

$$P(30^\circ\text{C}) = P(30^\circ\text{C})_{\text{абс}} \cdot \varphi;$$

$$P(30^\circ\text{C}) = 0,04187 \cdot 40/100 = 0,01675 \text{ (атм)}.$$

Сравним полученное значение с равновесным парциальным давлением паров воды при 15 °С:

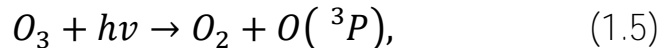
$$P(30^\circ\text{C}) = 0,01675 \text{ атм} < 0,01683 \text{ атм} = P(15^\circ\text{C})_{\text{абс.}}$$

Следовательно, пары воды конденсироваться не будут, и роса не образуется.

Ответ: выпадения росы не произойдет.

1.1. Химия стратосферы

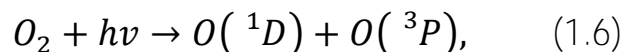
Наиболее важные физико-химические процессы, протекающие в стратосфере, связаны с наличием в этой зоне атмосферы области с повышенным содержанием озона, часто называемой озоновым слоем. Озон – O_3 – аллотропная модификация кислорода, высокотоксичный газ, его токсичность примерно на порядок превышает токсичность диоксида серы, сильнейший окислитель, реагирующий практически с любыми веществами. Важной особенностью озона является его способность поглощать излучение:



Озон разрушается, поглощая излучение с длиной волны менее 1130 нм (инфракрасное излучение), но максимум поглощения наблюдается при длине волны короче 320 нм (ультрафиолетовое излучение). Озон поглощает ультрафиолетовое излучение в тысячи раз лучше, чем кислород, и количества озона в стратосфере, достаточно для практически полного поглощения жесткого ультрафиолетового излучения Солнца. Поэтому озон стратосферы выполняет защитную функцию, и уменьшение его количества в этой области атмосферы может представлять опасность для биоты и прежде всего человека.

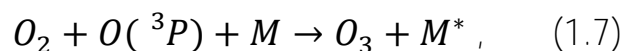
Образование и разрушение озона в атмосфере

При взаимодействии с излучением с длиной волны менее 240 нм молекула кислорода диссоциирует с образованием двух атомов кислорода. В зависимости от величины энергии поглощенного кванта один или оба образующихся атома кислорода могут находиться в возбужденном состоянии:



где $O(^1D)$ – атом в возбужденном состоянии; $O(^3P)$ – атом в основном состоянии.

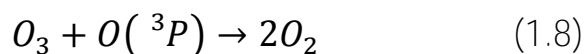
Лишь атом, находящийся в основном состоянии, способен вступить в реакцию синтеза озона. Этот процесс может быть представлен следующим уравнением реакции:



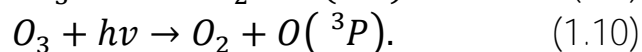
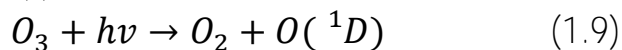
где M – так называемое «третье тело», присутствие которого необходимо для отвода части энергии, выделяющейся в процессе. Участие возбужденных атомов кислорода в реакции (1.7) не приводит к синтезу

озона, поскольку в этом случае даже перераспределением энергии при участии третьего тела не удастся стабилизировать молекулу озона.

Молекула озона может взаимодействовать с атомом кислорода с образованием двух молекул кислорода:



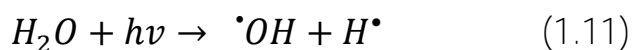
Эта реакция, часто называемая реакцией с участием «нечетного кислорода», приводит к стоку озона из стратосферы. Однако скорость этой реакции значительно ниже скорости реакции образования озона, поэтому вклад реакций с участием «нечетного кислорода» в процессы вывода озона из атмосферы незначителен. Основное количество озона в атмосфере разлагается в результате поглощения излучения по реакции (1.5). В зависимости от энергии поглощенного кванта образующийся атом кислорода может находиться в возбужденном или в основном состоянии:



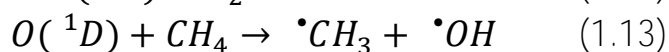
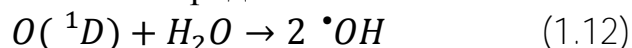
Атом кислорода в основном состоянии может вновь принять участие в синтезе озона. Реакции образования (1.7) и разложения (1.10) озона часто называют *нулевым циклом озона*.

Значительный вклад в процесс разрушения озона вносят цепные процессы, протекающие с участием гидроксидных радикалов (водородный цикл), оксидов азота (азотный цикл), соединений хлора и брома (хлорный и бромный циклы).

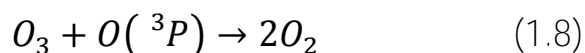
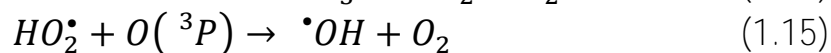
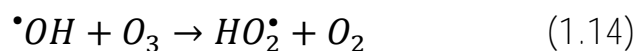
Водородный цикл. При поглощении кванта света с $\lambda = 240$ нм молекулы воды могут распадаться с образованием гидроксидного радикала и атомарного кислорода:



Гидроксидные радикалы образуются и при взаимодействии молекул воды или метана с возбужденным атомом кислорода:

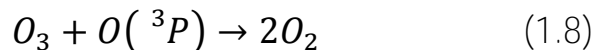
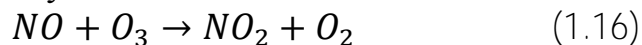


Образовавшийся в этих процессах гидроксидный радикал может вступить в реакцию с озоном. Продуктами этого взаимодействия являются гидроперекисный радикал и молекула кислорода. Гидроперекисный радикал при взаимодействии с атомарным кислородом в основном состоянии образует молекулу кислорода и гидроксидный радикал. Водородный цикл замыкается, но при этом полностью нарушается нулевой цикл озона:

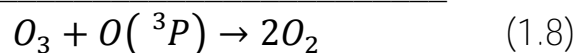
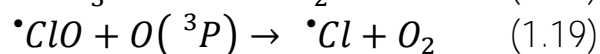
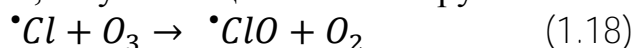


Азотный цикл. Оксид азота при взаимодействии с озоном окисляется до диоксида азота, который вновь образует оксид азота, реагируя с

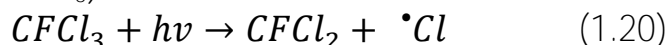
атомарным кислородом в невозбужденном состоянии. Азотный цикл замыкается, но при этом нарушается нулевой цикл озона:



Хлорный цикл. Атом хлора при взаимодействии с молекулой озона образует оксид хлора и молекулу кислорода. Оксид хлора способен взаимодействовать с атомарным кислородом, находящимся в невозбужденном состоянии, с образованием атомарного хлора и молекулы кислорода. Хлорный цикл замыкается, а нулевой цикл озона нарушается:



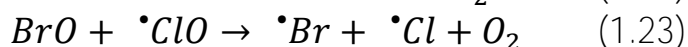
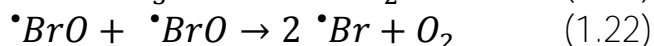
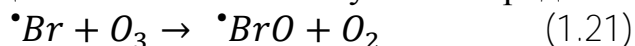
Атомарный хлор появляется в стратосфере при фотохимическом разложении ряда хлорфторуглеводородов, которые благодаря малой химической активности и большому времени жизни успевают достигнуть зоны максимального содержания озона в стратосфере. Наибольшую опасность среди хлорфторуглеводородов представляют фреоны (техническое название группы насыщенных алифатических галогенсодержащих углеводородов). Попадая в стратосферу, эти соединения могут взаимодействовать с излучением с длиной волны менее 240 нм, при этом происходит образование атомарного хлора, как, например, в случае фреона R-11 ($CFCl_3$).



и может начаться разрушение озонового слоя.

Введение в молекулу хлорфторуглеводорода атомов водорода делает соединение более реакционно способным, его время существования в тропосфере значительно уменьшается, и такие соединения уже не способны достичь стратосферы и повлиять на содержание в ней озона.

Бромный цикл. Атом брома подобно атому хлора способен при взаимодействии с озоном образовывать оксид брома и молекулу кислорода. Однако в отличие оксида хлора BrO может вступать в реакцию с другой молекулой оксида брома или с оксидом хлора, при этом образуется два атома соответствующего галогена и молекула кислорода:



Во всех рассмотренных циклах нарушения озонового слоя реакция с участием атомарного кислорода является наиболее медленной, и ее скорость лимитирует соответствующие циклы. В случае бромного цикла процесс значительно ускоряется, и бром потенциально наиболее опасен

для озонового слоя. Основными источниками брома являются бромсодержащие органические соединения, используемые для тушения пожаров (галоны).

Пример 1.5. Оцените во сколько раз скорость связывания атомарного кислорода в реакции синтеза озона выше, чем в реакции разрушения озона, когда эти процессы протекают при нормальном атмосферном давлении у поверхности Земли. Концентрация озона в приземном воздухе составляет $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Константа скорости реакции образования озона $k_{\text{обр}} = 6,9 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$, если третье тело – молекулы кислорода. Константа скорости процесса разрушения озона $k_{\text{гиб}} = 8,410^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$.

Решение. Процессы образования и гибели озона в реакциях связывания атомарного кислорода можно представить следующими уравнениями:



где $\text{O}(^3\text{P})$ – атомы кислорода в невозбужденном состоянии; M – третье тело, участвующее в реакции образования озона.

Скорости процессов образования и гибели озона по реакциям (1) и (2) можно выразить уравнениями:

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[\text{O}(^3\text{P})][\text{O}_2][\text{M}]$$

$$v_{\text{гиб}} = k_{\text{гиб}}[\text{O}(^3\text{P})][\text{O}_3].$$

Отношение скоростей реакций образования и гибели озона можно определить как

$$\frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{гиб}}} = \frac{k_{\text{обр}}[\text{O}(^3\text{P})][\text{O}_2][\text{M}]}{k_{\text{гиб}}[\text{O}(^3\text{P})][\text{O}_3]}$$

$$\frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{гиб}}} = \frac{k_{\text{обр}}[\text{O}_2][\text{M}]}{k_{\text{гиб}}[\text{O}_3]}.$$

В случае, когда третье тело в процессе образования озона – молекулы кислорода ($[\text{O}_2] = [\text{M}]$), отношение скоростей реакций (1) и (2) составит:

$$\frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{гиб}}} = \frac{k_{\text{обр}}[\text{O}_2]^2}{k_{\text{гиб}}[\text{O}_3]}.$$

Таким образом, для решения задачи необходимо найти содержание молекул кислорода в кубическом сантиметре воздуха. Среднее значение температуры приземного воздуха соответствует средней температуре нижней границы тропосферы и равно 15°C . При нормальном атмосферном давлении количество молекул кислорода составит:

$$N = N_A \cdot T_0 \cdot P_1 \cdot C_{\text{к}}^* / (T_1 \cdot P_0 \cdot V_m),$$

где N_A – число Авогадро; V_m – молярный объем газа при стандартных условиях ($22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3$); T_0 , P_0 и T_1 , P_1 – значения температуры (К) и давления при стандартных условиях и в рассматриваемом случае соответственно; $C_{\text{к}}^*$ – объемная доля кислорода в воздухе приземного

слоя, равная $0,2095$ объемных долей. $N = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 273 \cdot 0,2095 / (22,4 \cdot 10^3 \cdot 288) = 5,34 \cdot 10^{18} \text{ (см}^{-3}\text{)}$.

Отношение скоростей реакций (1) и (2) составит:

$$\frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{гиб}}} = \frac{6,9 \cdot 10^{-34} \cdot (5,34 \cdot 10^{18})^2}{8,4 \cdot 10^{-15} \cdot 7 \cdot 10^{11}} = 5,9 \cdot 10^6.$$

Ответ: скорость связывания атомарного кислорода в реакции образования озона в $5,9 \cdot 10^6$ раз больше, чем в реакции гибели озона.

Пример 1.6. Какой из фреонов R-11 или R-152 – представляют большую опасность для озонового слоя планеты?

Решение. Для ответа на поставленный вопрос следует прежде всего представить молекулярные формулы хлорфторуглеводородов, отвечающие фреонам R-11 и R-152. В соответствии с системой, разработанной специалистами фирмы «Дюпон» и получившей широкое распространение, при классификации фреонов цифрами обозначается разность между числом, в котором записанные подряд цифры означают количество атомов углерода, водорода и фтора в молекулярной формуле хлорфторуглеводорода, и некоторым «кодовым» числом, которое равно 90. Например, запись R-11 будет означать: $11 + 90 = 101$, т.е. в состав соединения входят 1 атом углерода, 0 атомов водорода и 1 атом фтора. Поскольку углерод в органических соединениях всегда имеет валентность, равную 4, в состав молекулы фреона R-11 должно входить 3 атома хлора. Поэтому молекулярная формула R-11 отвечает соединению $CFCl_3$.

В случае фреона R-152 имеем: $152 + 90 = 242$, т.е. в состав хлорфторуглеводорода входят 2 атома углерода, 4 атома водорода и 2 атома фтора. Атомы углерода во хлорфторуглеводородах, если это не оговаривается особо, связаны между собой одинарной связью, поэтому в данном соединении может быть только 6 неуглеродных атомов. Все «вакантные» места заняты атомами водорода и фтора, поэтому в этом фреоне нет атомов хлора. Его молекулярная формула имеет вид $C_2H_4F_2$.

Поскольку фреон R-152 не содержит хлора, он не представляет опасности для озонового слоя. Однако в результате его трансформации в тропосфере возможно образование соединений, токсичных для биоты.

Ответ: фреон R-11, содержащий три атома хлора в каждой молекуле, представляет большую опасность для озонового слоя, чем фреон R-152, молекулы которого не содержат хлора.

Пример 1.7. Какой из фреонов – CF_2Cl_2 или CHF_2Cl более опасен для озонового слоя? Представьте кодовые формулы соответствующих фреонов.

Решение. Поскольку молекулы дифторхлорметана в отличие от молекул дифтордихлорметана содержат в своем составе атомы водорода, они будут более устойчивы в тропосфере. Время их жизни в атмосфере значительно меньше, чем у молекул CF_2Cl_2 . Они будут разлагаться, не достигая

озонового слоя. Поэтому большую опасность для озонового слоя представляют молекулы дифтордихлорметана.

Согласно условиям кодирования, изложенным в предыдущем примере, для дифтордихлорметана можно записать: CF_2Cl_2 или $CH_0F_2Cl_2 - 102$;

$102 - 90 = 12$, следовательно, это фреон R-12.

Для дифторхлорметана имеем: $CHF_2Cl - 112$;

$112 - 90 = 22$, следовательно, это фреон R-22.

Ответ: хлорфторуглеводороды CF_2Cl_2 и CHF_2Cl – это фреоны R-12 и R-22, соответственно. Большую опасность для озонового слоя представляет дифтордихлорметан (R-12).

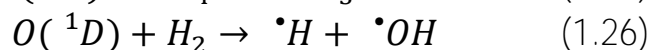
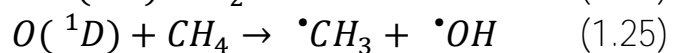
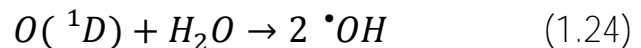
1.2. Превращения примесей в тропосфере

Большинство газообразных примесей в атмосфере находится в восстановленной форме или в виде оксидов с низкой степенью окисления (сероводород, аммиак, метан, гемиоксид и оксид азота и т.д.). В то же время анализ 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). Таким образом, тропосфера играет на планете роль глобального окислительного резервуара. Процессы окисления примесей в тропосфере могут протекать:

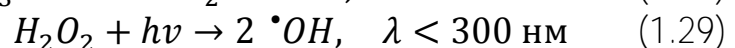
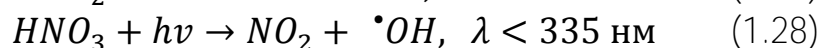
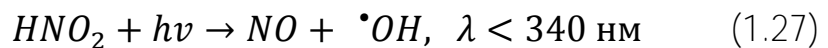
- 1) непосредственно в газовой фазе;
- 2) в растворе с предварительной абсорбцией частицами воды;
- 3) на поверхности взвешенных в воздухе твердых частиц, адсорбирующих примеси.

Основную роль в процессах окисления, протекающих в газовой фазе, играют свободные радикалы. Имея по одному неспаренному электрону на внешней орбите, свободные радикалы являются сильнейшими окислителями и принимают самое активное участие в процессах окисления примесей в газовой фазе тропосферы. Среди свободных радикалов атмосферы следует выделить прежде всего гидроксидный радикал.

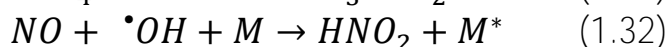
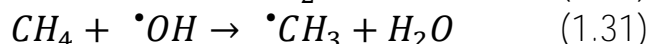
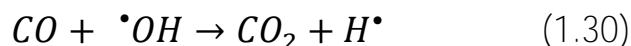
Наибольшее значение среди процессов имеют превращения с участием молекул воды, метана и водорода:



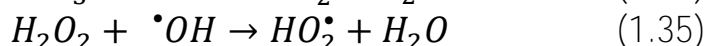
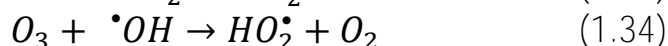
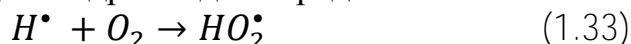
Гидроксидный радикал образуется также при протекании других реакций:



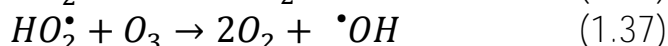
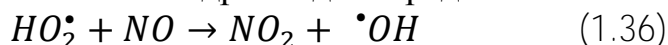
Главные пути стока ОН-радикала связывают с его взаимодействием с оксидом углерода, метаном и оксидам азота:



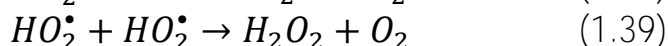
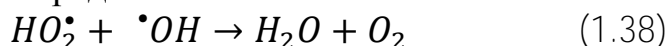
Образующийся водород может реагировать с кислородом с образованием гидропероксидного радикала, который образуется также при взаимодействии озона или пероксида с гидроксидным радикалом:



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

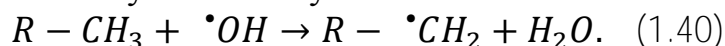


Гидроксидный радикал может также замкнуть цепочку превращений, протекающих с участием свободных радикалов:

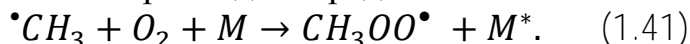


1.3. Химические превращения органических соединений в тропосфере

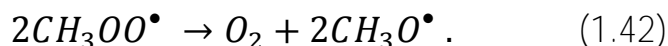
Фотохимическое окисление метана и его гомологов в тропосфере протекает в основном по радикальному механизму:



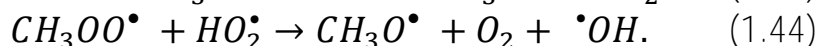
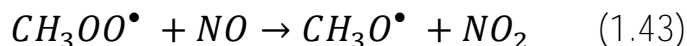
В случае метана образовавшийся на первой стадии метильный радикал при столкновении с молекулой кислорода в присутствии третьего тела дает другую неустойчивую частицу – метилпероксидный радикал:



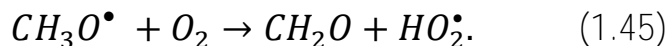
Метилпероксидный радикал в атмосфере разлагается с образованием метильного радикала по реакции:



Возможными являются процессы взаимодействия с оксидом азота и гидропероксидным радикалом:

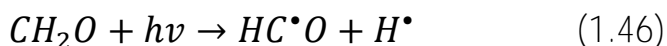


При взаимодействии метоксильного радикала с кислородом происходит образование формальдегида:

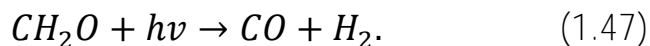


Молекулы CH_2O значительно более устойчивы в атмосфере и являются промежуточным продуктом окисления метана, как и соответствующие

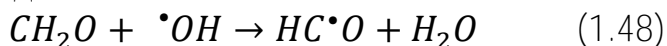
альдегиды, образующиеся при окислении его гомологов. Формальдегид может подвергнуться фотолизу при поглощении света в ближней ультрафиолетовой области:



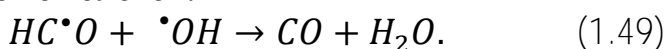
или по реакции



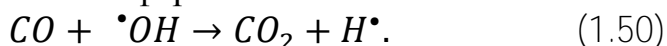
Формильный радикал ($HC^{\bullet}O$) образуется также при взаимодействии формальдегида с гидроксидным радикалом:



Реагируя с ОН-радикалом, формильный радикал образует оксид углерода, который является еще одним устойчивым промежуточным продуктом окисления метана и его гомологов:

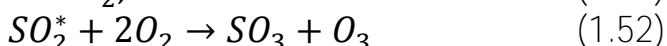


Оксид углерода при взаимодействии с гидроксидным радикалом образует диоксид углерода, который является конечным продуктом окисления метана и его гомологов в атмосфере:

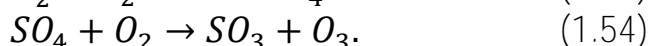
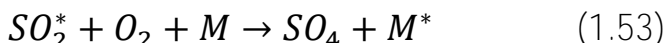


Трансформация соединений серы в атмосфере. Основным окислителем соединений серы в тропосфере выступают свободные радикалы. Сероводород, например, последовательно, в несколько стадий окисляется до SO_2 . Полученный в результате диоксид серы, как и поступающий из других источников, окисляется далее. Окисление диоксида серы может протекать в газовой фазе, в твердой фазе (окислению предшествует адсорбция) и в жидкой фазе (окислению предшествует абсорбция).

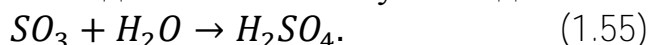
Основной механизм процесса окисления диоксида серы связывали с образованием диоксида серы в возбужденном состоянии, который реагируя с молекулярным кислородом, образует SO_3 :



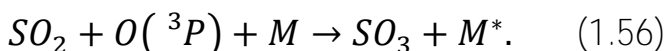
или реакцией с участием третьего тела:



Образующийся SO_3 вступает во взаимодействие с молекулой воды:

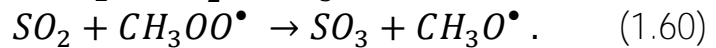
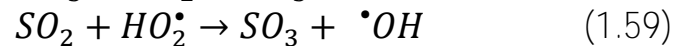
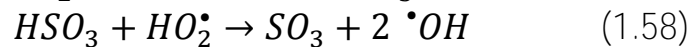


Реакция окисления SO_2 значительно ускоряется, если в воздухе содержатся оксиды азота или углеводороды. В этом случае становится возможным протекание процессов с участием атомарного кислорода и свободных радикалов. Атомарный кислород окисляет молекулу SO_2 при участии третьего тела:

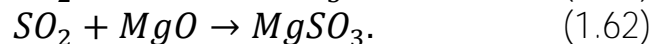
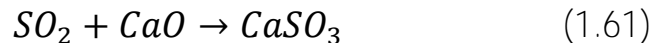


Т.к. время существования диоксида серы в приземном слое воздуха не высоко, следует, что данная реакция не играет существенной роли в

трансформации соединений серы в тропосфере, а ведущая роль в этом процессе принадлежит свободным радикалам. Взаимодействие протекает по следующим реакциям:



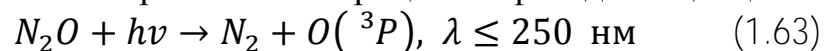
Получающийся серный ангидрид легко взаимодействует с частицами атмосферной влаги и образует растворы серной кислоты, которые, реагируя с аммиаком или ионами металлов, частично переходят в соответствующие сульфаты. Образование сульфатов происходит и в процессе окисления на поверхности твердых частиц, присутствующих в воздухе. В этом случае стадии окисления предшествует адсорбция, часто сопровождающаяся химической реакцией (второй путь окисления диоксида серы):



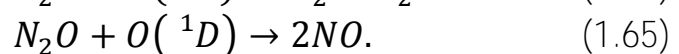
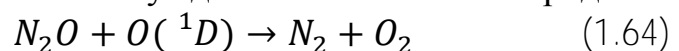
Третий путь окисления диоксида серы в тропосфере связан с предварительной абсорбцией SO_2 каплями атмосферной влаги. В качестве окислителя в природных условиях часто выступает пероксид водорода. При высоких значениях pH, когда в растворе в основном находятся ионы SO_3^{2-} , скорость окисления заметно возрастает. Конечным продуктом окисления, как и в случае окисления в газовой фазе, является серная кислота, которая в дальнейшем может перейти в сульфаты.

Соединения азота в тропосфере. Соединения азота в тропосфере представлены в основном оксидами азота, аммиаком и солями аммония. А также азотной кислотой и нитратами. Среди оксидов азота следует выделить гемиоксид (N_2O), оксид (NO) и диоксид азота (NO_2). Другие соединения азота с кислородом (NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5) в условиях тропосферы являются неустойчивыми. Поэтому под общей формулой оксидов азота NO_x обычно подразумевают NO , NO_2 и N_2O .

Общее количество гемиоксида азота, поступающего в атмосферу в основном в результате процессов денитрификации, составляет 100 млн т в год, время пребывания его в воздухе – 20 лет. Основные процессы вывода N_2O из атмосферы связывают с протеканием процессов фотодиссоциации:



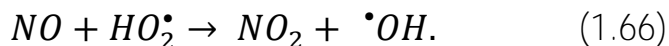
или с взаимодействием с синглетно возбужденным атомом кислорода:



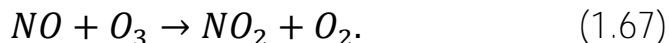
Поскольку в тропосфере концентрация синглетно возбужденных атомов кислорода является низкой и практически нет излучения с длиной волны менее 250 нм, молекулы N_2O обладают большим временем существования и успевают переместиться в стратосферу.

Оксид и диоксид азота в тропосфере подвергаются взаимным превращениям. Как известно, NO в присутствии кислорода окисляется до NO_2 .

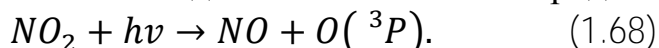
В тропосфере NO , взаимодействуя с гидропероксидным радикалом, переходит в оксид азота:



Другой возможный путь окисления азота – взаимодействие с озоном:

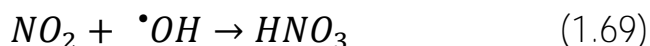


Диоксид азота в тропосфере в присутствии излучения с длиной волны менее 398 нм разлагается с образованием оксида азота и атома кислорода:



Образующийся оксид азота вновь подвергается процессу окисления, а атомарный кислород приводит к появлению в тропосфере озона.

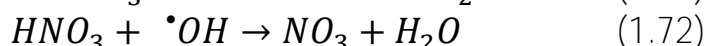
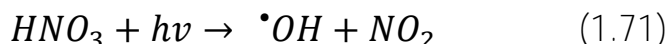
Важной частью атмосферного цикла соединений азота является образование азотной кислоты. Примерно 44 % азотной кислоты в тропосфере образуется в результате взаимодействия диоксида азота с гидроксидным радикалом:



Около 24 % HNO_3 появляется в атмосфере в результате взаимодействия пентаоксида диазота с молекулами воды:

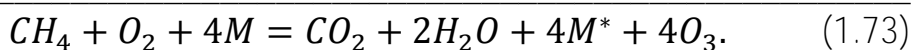
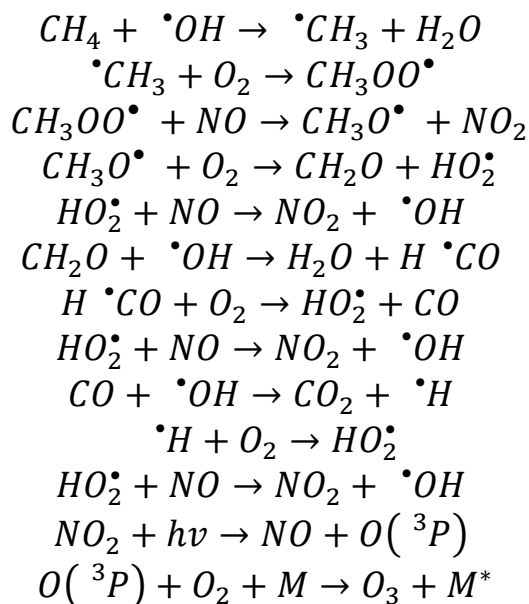


До 28 % всей выделяющейся в атмосфере азотной кислоты образуется при взаимодействии триоксида азота с органическими кислородсодержащими радикалами. Часть азотной кислоты разлагается с образованием диоксида или триоксида азота, которые вновь включаются в атмосферный цикл соединений азота:

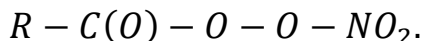


Основное количество азотной кислоты выводится из тропосферы с атмосферными осадками в виде растворов азотной кислоты и ее солей.

Загрязнение воздуха городов дымом, содержащим диоксид серы, или выхлопами автотранспорта, содержащими оксиды азота, приводит к появлению в периоды температурных инверсий смога – сильно загрязненного тумана. Смог, вызванный оксидами азота, обусловлен протеканием фотохимических реакций с образованием озона по реакциям (1.68 и 1.7) и его разрушением (1.16). В стационарных условиях скорости реакций разрушения и образования озона равны. Таким образом, концентрация озона в тропосфере будет возрастать при увеличении скорости конверсии NO в NO_2 . В атмосфере городов такое ускорение связано с наличием в воздухе органических соединений. Так, в случае окисления метана в присутствии оксидов азота цепочку превращений можно представить следующими реакциями:



Таким образом, при полном окислении метана в присутствии оксидов азота на каждую молекулу метана в воздухе может образоваться до четырех молекул озона. С присутствием органических соединений в воздухе городов связаны и процессы образования высокотоксичных пероксидных соединений типа:

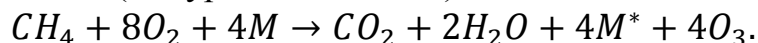


Наиболее распространенным пероксидным соединением, синтезирующимся в атмосфере, является пероксиацетилнитрат – первый член гомологического ряда, часто сокращенно называемый ПАН.

Другим необходимым условием возникновения смога является присутствие в атмосфере городов пыли.

Пример 1.8. Какое максимальное количество молекул озона может образоваться в каждом кубическом сантиметре приземного воздуха при полном окислении метана в присутствии оксидов азота. Если концентрация метана уменьшилась с 20 до 1,6 млн⁻¹. Давление равно 10,3 кПа, температура воздуха 288 К.

Решение. При полном окислении метана в присутствии оксидов азота цепочку превращений можно представить следующим суммарным уравнением реакции (см. уравнение 1.129):



Таким образом, при полном окислении каждой молекулы метана в присутствии оксидов азота может образоваться до 4 молекул озона.

При уменьшении концентрации метана в воздухе с 20 до 1,6 млн⁻¹ концентрация образовавшегося озона при отсутствии его стока может составить:

$$[\text{O}_3] = 4 \cdot (20 - 1,6) = 73,6 \text{ (млн}^{-1}\text{)}.$$

Таким образом, в каждом кубическом сантиметре воздуха может образоваться $n(O_3)$ молекул озона:

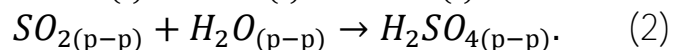
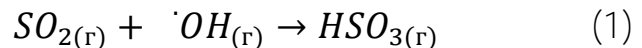
$$n(O_3) = N_A \cdot \alpha(O_3) \cdot T_0 / (V_M \cdot 10^3 \cdot T_3) \text{ (см}^{-3}\text{)},$$

где N_A – число Авогадро; $\alpha(O_3)$ – объемная доля озона в воздухе: $\alpha(O_3) = [O_3] \cdot 10^{-6}$, млн⁻¹; V_M – молярный объем газа при нормальных условиях, л; T_0 и T_3 – температура воздуха при нормальных условиях и средняя у поверхности Земли (273 и 288 К соответственно);

$$n(O_3) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 73,6 \cdot 10^{-6} \cdot 273 / (22,4 \cdot 10^3 \cdot 288) = 19 \cdot 10^{14} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Ответ: в каждом кубическом сантиметре воздуха может образоваться до $19 \cdot 10^{14}$ молекул озона.

Пример 1.9. Определите соотношение скоростей процессов газофазного и жидкофазного окисления SO_2 при условии, что основной вклад в эти процессы вносят следующие реакции:



Константы скоростей реакций окисления равны $k_1 = 9 \cdot 10^{-13}$ см³·мол⁻¹·с⁻¹; $k_2 = 1 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Концентрации примесей в газовой фазе составляют: $[OH] = 5 \cdot 10^6$ см⁻³; $[SO_2] = 10^{-4}$ % (об.); $[H_2O_2] = 10^{-7}$ % (об.).

Расчеты привести для атмосферного воздуха, имеющего температуру 25 °С и содержащего: а) 0; б) 0,0001; в) 0,01 г свободной воды в каждом литре воздуха. Считать, что при растворении в воде концентрация SO_2 в газовой фазе не меняется. Газы считать идеальными и подчиняющимися закону Генри. Давление принять равным 1 атм.

Решение. Скорость окисления SO_2 в газовой фазе можно определить по уравнению:

$$v_1 = k_1 [OH][SO_2],$$

где k_1 – константа скорости реакции; $[OH]$ и $[SO_2]$ – концентрации реагентов в газовой фазе.

Для определения скорости реакции переведем размерность концентрации SO_2 из объемных процентов в см⁻³:

$$\begin{aligned} [SO_2] \text{ (см}^{-3}\text{)} &= [SO_2] \text{ [% (об.)]} \cdot N_A T_0 / (100 V_M T_1) \\ &= 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 273 / (100 \cdot 22,4 \cdot 10^3 \cdot 298) \\ &= 2,46 \cdot 10^{13} \text{ (см}^{-3}\text{)} \end{aligned}$$

Скорость газофазного окисления составит:

$$v_1 = 9 \cdot 10^{-13} \cdot 5 \cdot 10^6 \cdot 2,46 \cdot 10^{13} = 1,1 \cdot 10^8 \text{ (см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

В случае отсутствия свободной (капельножидкой) воды в атмосфере (вариант «а») окисление в жидкой фазе происходить не может, и скорость процесса полностью определяется скоростью газофазного окисления. В случае присутствия капельножидкой воды в воздухе окислению в жидкой фазе предшествует растворение газов в воде. Концентрацию компонентов в растворе, в соответствии с законом Генри, можно определить по уравнению:

$$C_i = K_{Gi} P_i,$$

[Введите текст]

где C_i – концентрация i -го компонента в растворе; K_{Gi} – значение константы Генри для i -го компонента (приводятся в справочной литературе); P_i – парциальное давление i -го компонента в газовой фазе.

Окислению SO_2 в жидкой фазе предшествует растворение SO_2 и H_2O_2 в воде. Константы Генри для этих газов при 25 °С составляют (см. табл. 3 Приложения):

$$K_G(SO_2) = 5,4 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{атм})$$

$$K_G(H_2O_2) = 1 \cdot 10^5 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{атм}).$$

Парциальное давление легко найти, зная объемную долю соответствующего компонента в газовой фазе и общее давление воздуха:

$$P(SO_2) = 10^{-4} \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 10^{-6} \text{ (атм)}$$

$$P(H_2O_2) = 10^{-7} \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 10^{-9} \text{ (атм)}.$$

Концентрации компонентов в растворе составят:

$$[SO_2] = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

$$[H_2O_2] = 1 \cdot 10^5 \cdot 10^{-9} = 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Скорость процесса окисления SO_2 в жидкой фазе можно определить по уравнению:

$$v_2 = k_2[SO_2][H_2O_2];$$

$$v_2 = 1 \cdot 10^3 \cdot 5,4 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-4} = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ [моль}/(\text{л} \cdot \text{с})].$$

Полученное значение скорости окисления SO_2 в жидкой фазе показывает, что в каждом литре раствора в секунду будет окисляться $5,4 \cdot 10^{-7}$ молей SO_2 .

Эту величину трудно сравнить с полученным выше значением скорости окисления SO_2 в газовой фазе, которое показывает количество молекул, окисляющихся в каждом кубическом сантиметре воздуха в секунду. Поэтому, зная содержание свободной воды в воздухе и принимая плотность раствора равной плотности воды, приведем значение скорости окисления SO_2 в жидкой фазе к сопоставимым единицам измерения:

$$v_2[\text{мол}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})] = v_2[\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})]n \cdot N_A/\gamma,$$

где n – содержание капельножидкой воды в воздухе, г (воды)/см³ (воздуха); N_A – число Авогадро; γ – плотность воды, г/л.

Подставив соответствующие численные значения, получим зависимость скорости окисления от содержания влаги в воздухе:

$$v_2 = 5,4 \cdot 10^{-7}n \cdot 6,02 \cdot 10^{23}/1000 = 32,5 \cdot 10^{13}n.$$

В случае, когда содержание воды в воздухе $n = 0,0001$ г/л (вариант «б»), соотношение скоростей окисления SO_2 в газовой и жидкой фазах составит:

$$\alpha = v_1/v_2 = 1,1 \cdot 10^8/(3,25 \cdot 10^{14} \cdot 0,0001 \cdot 10^{-3}) = 3,4.$$

В случае $n = 0,01$ г/л (вариант «в») это соотношение будет:

$$\alpha = v_1/v_2 = 1,1 \cdot 10^8/(3,25 \cdot 10^{14} \cdot 0,01 \cdot 10^{-3}) = 0,034.$$

Ответ: а) при отсутствии капельножидкой воды в воздухе скорость окисления диоксида серы определяется процессом окисления в газовой фазе; б) при содержании влаги в воздухе, равном 0,0001 г/л скорость окисления SO_2 в газовой фазе будет превышать скорость жидкофазного

окисления в 3,4 раза; в) при содержании влаги в воздухе, равном 0,01 г/л, окисление будет протекать с большей скоростью в жидкой фазе, а соотношение скоростей окисления SO_2 в газовой и жидкой фазах будет равно 0,034.

Пример 1.10. Сколько частиц пыли присутствует в каждом кубическом метре воздуха рабочей зоны при концентрации, равной ПДК_{р.з.} = 6 мг/м³? принять плотность пыли 4 г/см³, диаметр частиц 0,5 мкм, все частицы сферической формы.

Решение. По условию задачи, в каждом кубическом метре воздуха содержится 6 мг пыли, состоящей из одинаковых сферических частиц. Поэтому для решения достаточно разделить общую массу пыли, содержащейся в 1 м³, на массу одной частицы. Массу одной частицы можно найти, зная объем частицы V и плотность пыли ρ :

$$m_{ч} = V\rho$$

Для частиц сферической формы

$$V = \pi d^3/6,$$

где d – диаметр частицы;

$$m_{ч} = 3,14 \cdot (0,5 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 4 \cdot 10^6/6 = 0,26 \cdot 10^{-12}(\text{г}) = 0,26 \cdot 10^{-9}(\text{мг}).$$

Количество частиц в кубическом метре воздуха составляет:

$$n_{ч} = C/m_{ч},$$

где C – концентрация частиц, мг/м³ (по условию задачи, $C = \text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 6$ мг/м³);

$$n_{ч} = 6/(0,26 \cdot 10^{-9}) = 23 \cdot 10^9(\text{частиц}/\text{м}^3)$$

Ответ: в кубическом метре воздуха содержится порядка $2 \cdot 10^{10}$ частиц пыли.

2. Физико-химические процессы в гидросфере

В большинстве своем природные воды представляют собой неравновесные, открытые (с точки зрения термодинамики) системы. Однако для описания процессов, протекающих в природных водах, часто используют законы равновесной термодинамики. Когда идеальный газ находится в равновесии с растворителем, то количество газа, которое растворено, пропорционально парциальному давлению данного газа. Это утверждение, известное как закон Генри, может быть записано следующим образом:

$$C_{i,p-p} = K_{Gi}P_i \quad (2.1)$$

где $C_{i,p-p}$ – концентрация i -й примеси в растворе, моль/л; K_{Gi} – константа Генри для данной температуры раствора, моль/(л·Па) или моль/(л·атм); P_i – парциальное давление i -й примеси в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором, Па или атм.

При нагревании растворов растворимость в них газов понижается. Растворенное состояние более упорядоченно, чем газ. Повышение

температуры способствует переходу растворенных газов в газообразное состояние.

2.1. Жесткость и щелочность воды

Одной из важных характеристик природных вод, во многом определяющих возможности их использования человеком, является жесткость воды. *Жесткостью воды* называется свойство воды, обусловленное содержанием в ней ионов кальция и магния. Единицей жесткости воды является моль (жесткости) на кубический метр – моль/м³ (обычно дополнение «жесткости» после слова «моль» опускается). Числовое значение жесткости, выраженной в моль/м³, 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 Ca²⁺ или 12,16 мг/л ионов Mg²⁺. Величину жесткости можно определить по уравнению:

$$Ж = [Ca^{2+}]/(M_{Ca^{2+}}f_{Ca^{2+}}) + [Mg^{2+}]/(M_{Mg^{2+}}f_{Mg^{2+}});$$

$$Ж = [Ca^{2+}]/20,04 + [Mg^{2+}]/12,16; \quad (2.2)$$

где Ж – жесткость воды, моль/л; [Ca²⁺] и [Mg²⁺] – концентрации ионов кальция и магния, мг/л; $f_{Ca^{2+}}$ и $f_{Mg^{2+}}$ – факторы эквивалентности ионов кальция и магния ($f_{Ca^{2+}} = f_{Mg^{2+}} = 1/2$); $M_{Ca^{2+}}$ и $M_{Mg^{2+}}$ – молярные массы ионов кальция и магния ($M_{Ca^{2+}} = 40,08$ г/моль и $M_{Mg^{2+}} = 24,31$ г/моль).

Определяемую по уравнению (2.2) жесткость принято называть *общей жесткостью воды*, поскольку в воде различают карбонатную, некарбонатную, устранимую, и неустраиваемую жесткость воды.

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, выраженных 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 воды.

Некарбонатная жесткость определяется как разность значений общей и карбонатной жесткости. *Устраиваемая жесткость* представляет собой часть карбонатной жесткости, которая удаляется при кипячении воды. Устраиваемую жесткость определяют экспериментально. *Неустраиваемая жесткость* воды определяется как разность значений общей и устраиваемой жесткости.

В соответствии с необходимостью соблюдения электронейтральности растворов в природных поверхностных водах выполняется равенство:

$$[Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [H^+] =$$

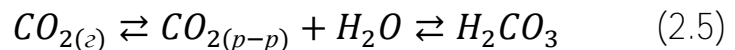
$$= [Cl^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + 2[SO_4^{2-}]. \quad (2.3)$$

При отсутствии процессов растворения и образования новых фаз ионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ не будут оказывать влияния на pH

образующихся растворов. Кислотно-основное равновесие будет определяться присутствием ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . Поэтому для большинства природных вод концентрация ионов водорода определяется содержанием гидрокарбонат- и карбонат-ионов. В этих растворах при pH 7 будет соблюдаться равенство:

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]. \quad (2.4)$$

Неорганические соединения углерода, находящиеся в природных водах в виде производных угольной кислоты, тесно взаимосвязаны друг с другом и образуют карбонатную систему. В контакте с водой диоксид углерода растворяется до наступления равновесия:



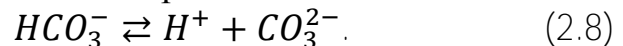
Угольная кислота диссоциирует по первой ступени с образованием ионов водорода и гидрокарбоната:



Константа равновесия этого процесса равна:

$$K_1 = a_{H^+} a_{HCO_3^-} / a_{H_2CO_3}. \quad (2.7)$$

Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает значительно слабее и приводит к появлению карбонат-ионов:



Константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени имеет вид:

$$K_2 = a_{H^+} a_{CO_3^{2-}} / a_{HCO_3^-}. \quad (2.9)$$

Т.к. разница между константами диссоциации угольной кислоты по второй и первой ступеням четыре порядка, процесс диссоциации по второй ступени можно не принимать во внимание. Поскольку рассматриваемый раствор (уравнение (2.5) имеет низкую концентрацию ионов, можно принять, что коэффициенты активности ионов водорода и гидрокарбонат-ионов равны единице, поэтому и активности этих ионов будут равны между собой, а выражение (2.7) можно представить в виде:

$$K_1 = [H^+]^2 / [H_2CO_3]. \quad (2.10)$$

Учитывая малую долю недиссоциированной угольной кислоты в растворе (не более 1 %). Под концентрацией последней обычно подразумевают концентрацию растворенного диоксида углерода, которая в соответствии с законом Генри равна:

$$[CO_2]_{p-p} = K_{Г(CO_2)} P_{CO_2}, \quad (2.11)$$

где $[CO_2]_{p-p}$ – концентрация растворенного диоксида углерода, моль/л; $K_{Г(CO_2)}$ – константа Генри для углекислого газа моль/(л·Па) или моль/(л·атм); P_{CO_2} – парциальное давление диоксида углерода в воздухе, Па или атм.

Учитывая это уравнение можно представить в виде:

$$K_1 = [H^+]^2 / [H_2CO_3] = [H^+]^2 / [CO_2]_{p-p};$$

$$K_1 = [H^+]^2 / (K_{Г(CO_2)} P_{CO_2}). \quad (2.12)$$

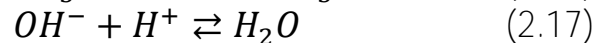
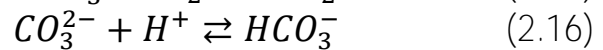
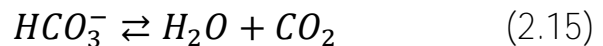
отсюда

$$[H^+] = (K_1 K_{\Gamma(CO_2)} P_{CO_2})^{1/2} \quad (2.13)$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(K_1 K_{\Gamma(CO_2)} P_{CO_2})^{1/2} \quad (2.14)$$

Одной из важнейших особенностей большинства природных вод является способность нейтрализовать ионы водорода. Эта способность называется *щелочностью* воды.

Основными компонентами, ответственными за процессы, связывания ионов водорода, в большинстве природных вод являются ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , и OH^- . Другие ионы, источниками которых являются органические кислоты, фосфаты, бораты и т.д., вносят незначительный вклад в процессы нейтрализации ионов водорода и начинают играть определенную роль лишь после связывания гидрокарбонат-ионов. Основные химические реакции, протекающие в водоеме можно представить следующими уравнениями:



При экспериментальном определении щелочности до pH перехода 8,3 связываются все ионы гидроксидов, и практически все ионы карбоната переходят в HCO_3^- . Израсходованное при этом количество кислоты соответствует карбонатной щелочности воды. При дальнейшем титровании пробы (до pH перехода 4,5) связываются все карбонат-ионы, поэтому суммарный расход кислоты эквивалентен содержанию ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- и представляет общую щелочность воды. Таким образом, численное значение щелочности можно определить как сумму концентраций ионов HCO_3^- , OH^- и удвоенной концентрации ионов CO_3^{2-}

$$Щ = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (2.18)$$

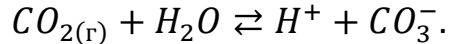
где Щ – общая щелочность воды, моль/л.

Величина щелочности природных вод имеет большое значение и с точки зрения фотосинтеза, протекающего в водоемах. При связывании углерода и синтезе органических соединений в случае отсутствия дополнительного поступления диоксида углерода возрастает pH воды, а количество синтезируемых органических соединений зависит от содержания CO_2 и HCO_3^- или от щелочности воды. Иногда в природных водоемах в связи с бурным протеканием процессов фотосинтеза и недостаточной скоростью поступления диоксида углерода pH поднимается до 10 и выше. Такие высокие значения, как и закисление, отрицательно сказываются на состоянии водных экосистем.

Пример 2.1. Какое значение pH следует ожидать в дождевой в воде, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим в качестве примесей («активных компонентов») лишь диоксид углерода в количестве 0,035 % (об.)? На сколько единиц pH оно может измениться при прогнозируемом увеличении содержания в атмосферном воздухе в

два раза? Принять температуру воздуха равной 298 К, давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – $3,12 \cdot 10^{-3}$ атм.

Решение. Процесс растворения диоксида углерода в воде, приводящий к появлению в растворе ионов водорода и, следовательно, изменению рН воды, может быть представлен следующим брутто-уравнением:



Проведенный анализ возникающих в этом процессе равновесий позволил вывести уравнение, связывающее рН образующегося раствора и парциальное давление диоксида углерода (см. уравнение (2.14):

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(K_1 K_{r(CO_2)} P_{CO_2})^{1/2}$$

Необходимые для расчета рН значения константы диссоциации угольной кислоты по первой ступени и константы Генри для диоксида углерода, которые зависят от температуры процесса, можно найти в справочной литературе. Для условий задачи они приведены в табл. 2 Приложения:

$$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$K_{r(CO_2)} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л \cdot атм)}$$

Парциальное давление диоксида углерода в воздухе можно рассчитать. Зная его концентрацию в воздухе, общее давление и давление паров воды в системе. В настоящее время парциальное давление диоксида углерода составляет:

$$P_{CO_2} = (P_{\text{общ}} - P_{H_2O}) \cdot C_{CO_2} [\%(\text{об.})] / 100 = (1 - 3,12 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,035 / 100 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ (атм)}.$$

При увеличении содержания диоксида углерода в воздухе в два раза его парциальное давление удвоится и составит $7,0 \cdot 10^{-4}$ атм.

В настоящее время рН атмосферных осадков при присутствии в воздухе только диоксида углерода составляет:

$$pH = -\lg(4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,5 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,6.$$

При удвоении содержания диоксида углерода в воздухе рН атмосферных осадков составит:

$$pH' = -\lg(4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 7,0 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,5.$$

Изменение рН составит:

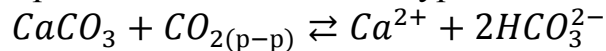
$$pH - pH' = 5,6 - 5,5 = 0,1.$$

Ответ: в настоящее время рН атмосферных осадков при присутствии в воздухе в качестве примеси только диоксида углерода должен составлять рН 5,6. При удвоении содержания диоксида углерода рН дождевой воды изменится на 0,1 единиц рН и составит 5,5.

Пример 2.2. Какие жесткость и щелочность будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с атмосферным воздухом, в котором среди «активных» примесей присутствует лишь диоксид углерода, и карбонатными породами, состоящими из кальцита ? Концентрация диоксида углерода в воздухе составляет 0,035 %(об.), температура равна 298 К, общее давление воздуха – 101,3 кПа, парциальное давление паров

воды – 3160 кПа. При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

Решение. Процесс растворения карбоната кальция в присутствии диоксида углерода протекает в основном по уравнению:



Для этого равновесного состояния при условии равенства коэффициентов активности всех компонентов раствора единице зависимость концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления диоксида углерода в воздухе может быть представлена в виде:

$$[H^+] = \left(\frac{P_{CO_2}^2 K_1^2 K_{\Gamma(CO_2)} K_2}{2K_{CaCO_3}} \right)^{1/3}$$

где P_{CO_2} – парциальное давление диоксида углерода в воздухе, Па; K_1 и K_2 – константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням соответственно ($4,45 \cdot 10^{-7}$ и $4,69 \cdot 10^{-11}$ моль/л); $K_{\Gamma(CO_2)}$ – константа Генри для диоксида углерода ($3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·атм)); K_{CaCO_3} – константа равновесия процесса растворения кальцита.

Парциальное давление диоксида углерода легко найти по общему давлению в системе и концентрации диоксида углерода в воздухе:

$$P_{CO_2} = (P_{общ} - P_{H_2O}) \cdot C_{CO_2} [\%(\text{об.})] / 100 = (101,3 - 3,16) \cdot 0,035 / 100 \\ = 3,43 \cdot 10^{-2} (\text{кПа}) = 3,39 \cdot 10^{-4} (\text{атм}).$$

Численное значение константы равновесия процесса растворения можно определить из значения энергии Гиббса:

$$\lg K_{\text{реакции}}^{\circ} = -\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} / (2,3RT_0) = -48,1 \cdot 10^3 / (2,3 \cdot 8,34 \cdot 298) = -8,41.$$

$$K_{\text{реакции}}^{\circ} = K_{CaCO_3} = 3,9 \cdot 10^{-9}.$$

$$[H^+] = \left[\frac{(3,39 \cdot 10^{-4})^2 (4,45 \cdot 10^{-7})^2 (3,3 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 3,9 \cdot 10^{-9}} \right]^{1/3} \\ = 5,3 \cdot 10^{-9} (\text{моль/л}).$$

Такая концентрация ионов водорода соответствует рН, равному:

$$pH = -\lg[H^+] = 8,3.$$

Щелочность раствора будет равна концентрации гидрокарбонат-ионов:

$$\text{Щ} = [HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}].$$

Значение жесткости поверхностных вод в данном случае будет определяться лишь концентрацией ионов кальция в растворе, поскольку вода находится в контакте только с кальцитом и атмосферным воздухом (см. уравнение 2.2):

$$\text{Ж} = [Ca^{2+}] / (M_{Ca^{2+}} f_{Ca^{2+}}) = [Ca^{2+}] / 20,04,$$

где Ж – жесткость воды, моль/м³; $[Ca^{2+}]$ – концентрация ионов кальция, мг/л; $f_{Ca^{2+}}$ – фактор эквивалентности ионов кальция ($f_{Ca^{2+}} = 1/2$); $M_{Ca^{2+}}$ – молярная масса ионов кальция ($M_{Ca^{2+}} = 40,08$ г/моль).

В случае, если концентрация ионов кальция $[Ca^{2+}]$ выражена в моль/л, жесткость будет равна $\text{Ж} = [Ca^{2+}] \cdot f \cdot 10^3 = 2[Ca^{2+}] \cdot 10^3$ (моль/м³).

Таким образом, для определения жесткости и щелочности раствора, находящегося в равновесии с карбонатными породами и атмосферным воздухом, необходимо определить равновесное значение концентрации ионов кальция. Эта концентрация зависит от температуры и парциального давления диоксида углерода в воздухе:

$$[Ca^{2+}] \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right) = \left(\frac{P_{CO_2} K_{\Gamma(CO_2)} K_{CaCO_3}}{4K_2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$= \left(\frac{3,39 \cdot 10^{-4} \cdot 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,9 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$= 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Щелочность поверхностных вод будет составлять:

$$\text{Щ} = 2 \cdot 4,69 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)} = 1 \text{ (ммоль/л)}.$$

Жесткость поверхностных вод будет равна:

$$\text{Ж} = 2[Ca^{2+}] \cdot 10^3 = 1 \text{ (моль/м}^3\text{)}.$$

Ответ: при равновесии с кальцитом и атмосферным воздухом поверхностные воды будут иметь жесткость $\text{Ж} = 1 \text{ моль/м}^3$ и щелочность $\text{Щ} = 1 \text{ ммоль/л}$.

2.2. Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере

Окислительно-восстановительные реакции играют исключительно важную роль в описании процессов протекающих в природных водоемах. Качество природных вод в значительной мере зависят от вида окислительно-восстановительных реакций, их кинетических характеристик и величины окислительно-восстановительного потенциала, который соответствовал бы данной системе при установлении равновесия.

В общем виде окислительно-восстановительный процесс можно представить следующим уравнением:



где ne^- – количество электронов, принимающих участие в данной окислительно-восстановительной реакции.

Константа равновесия этого процесса может быть записана в виде:

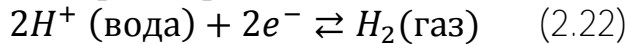
$$K = \frac{P_{a_i}^{\text{восст}}}{P_{a_i}^{\text{окисл}} \cdot a_{e^-}^n} \quad (2.20)$$

где $P_{a_i}^{\text{восст}}$ и $P_{a_i}^{\text{окисл}}$ – произведения активности восстановленных и окисленных форм соответственно; n – количество электронов, участвующих в процессе; $a_{e^-}^n$ – активность электронов.

Под активностью электронов понимается способность системы поставлять электроны для окислительно-восстановительного процесса. Устойчивые водные системы могут характеризоваться величинами a_{e^-} , различающимися на 20 порядков, поэтому удобным путем выражения активности свободных электронов является шкала pe^- . По аналогии с величиной pH величина pe^- определяется соотношением:

$$pe^- = -\lg(a_{e^-}) \quad (2.21)$$

Строгое термодинамическое обоснование концепции pe^- базируется на рассмотрении реакции:



Параметр $(pe^-)^\circ$ связан с величиной стандартного электродного потенциала E_h° соотношением:

$$(pe^-)^\circ = 16,9E_h^\circ \quad (2.23)$$

Необходимо отметить, что E_h° и pe^- являются вполне определенными величинами, когда оба члена данной редокс-пары присутствуют вместе в растворе или в контакте с ним. В то же время в реальных природных водах практически всегда содержится более одной редокс-пары. Каждая пара будет определять присущее ей значение pe^- (или E_h), однако для разных пар эти две величины могут оказаться неодинаковыми, поскольку для природы характерно скорее отсутствие равновесия каждой из форм со всеми другими формами, чем его наличие. Если не все редокс-пары находятся в равновесии, нельзя говорить о pe^- (или E_h) раствора. Можно говорить лишь о значении pe^- (или E_h), определяемом отдельной парой в растворе. Таблицы стандартных электродных потенциалов $(pe^-)^\circ$ и E_h° приведены в справочной литературе, их значения могут быть легко вычислены из стандартных свободных энергий образования соединений.

Пример 2.3. Какое парциальное давление кислорода должно соответствовать редокс-уровню системы, в которой протекает анаэробный процесс восстановления диоксида углерода до метана ($pe^- = -4,2$), при наступлении равновесия, если рН раствора равен 7?

Решение. При установлении равновесия в системе редокс-потенциалы всех окислительно-восстановительных реакций должны быть равны друг другу. Поэтому окислительно-восстановительный потенциал реакции, определяющей верхнюю границу устойчивости воды (уравнение (2.87)), будет равен окислительно-восстановительному потенциалу реакции восстановления диоксида углерода:

$$pe^- = 20,8 + \frac{1}{4} \lg P_{O_2} - pH = -4,2.$$

Из этого равенства легко найти P_{O_2} ; при рН 7 получим:

$$\frac{1}{4} \lg P_{O_2} = -4,2 - 20,8 + pH = -4,2 - 20,8 + 7 = -18,0$$

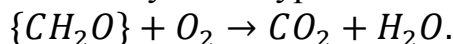
$$\lg P_{O_2} = -72, \quad P_{O_2} = 10^{-72} \text{ атм.}$$

Ответ: парциальное давление кислорода в воздухе равно 10^{-72} атм.

Пример 2.4. Какое максимальное количество мг органических веществ общей формулой $\{C_nH_{2n}O\}$ может быть окислено за счет растворенного кислорода (при высоких значениях pe^- в каждом литре природной воды, находящейся в равновесии в приземном воздухе (температура 298 К, общее давление 101,3 кПа, парциальное давление паров воды $3,1 \cdot 10^3$ па),

если контакт с воздухом был прерван и поступление дополнительного кислорода в процессе окисления отсутствовало?

Решение. Процесс окисления органического вещества общей формулой $\{CH_2O\}$ можно представить следующим уравнением реакции:



В связи с отсутствием по условию, дополнительного поступления кислорода максимальное количество органического вещества, которое может быть окислено в воде, будет определяться содержанием кислорода в воде, которое, в свою очередь, будет соответствовать условиям равновесия с воздухом, устанавливающимся до начала процесса окисления. При равновесии с приземным воздухом это количество кислорода составит (см. уравнение (2.1):

$$[C_{O_2}] = K_{\Gamma(O_2)} P_{O_2}.$$

Парциальное давление кислорода для условий данной задачи составит (см. задача 1.1–1.4):

$$P_{O_2} = (101,3 - 3,1) \cdot 10^3 \cdot 0,2095 = 20,6 \cdot 10^3 \text{ (Па)}.$$

Концентрация растворенного кислорода в воде составит:

$$\begin{aligned} [C_{O_2}] &= K_{\Gamma(O_2)} P_{O_2} = 0,00130 \cdot 20,6 \cdot 10^3 / (101,3 \cdot 10^3) \\ &= 2,63 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}, \end{aligned}$$

или

$$[C_{O_2}] = 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot M_{O_2} = 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 32 = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ (г/л)} = 8,4 \text{ (мг/л)}.$$

Количество органических соединений общей формулой $\{CH_2O\}$ (молярная масса которых равна 30 г/моль) можно определить по реакции окисления:

$$m_{\text{орг}} = M_{\text{орг}} m_{O_2} / M_{O_2},$$

где $M_{\text{орг}}$ и M_{O_2} – молярные массы органического вещества и кислорода соответственно; m_{O_2} – количество кислорода в мг, содержащееся в каждом литре воды;

$$m_{\text{орг}} = 30 \cdot 8,4 / 32 = 7,9 \text{ (мг/л)}.$$

Ответ: в каждом литре воды может быть окислено не более 7,9 мг органических соединений общей формулой $\{CH_2O\}$.

3. Физико-химические процессы в почвах

Почвенный покров Земли представляет собой тончайшую оболочку планеты на суше и дне мелководий, которая значительно уступает по массе другим геосферам. Это природное образование является источником существования множества живых организмов, включая и человека. Почва тесно взаимодействует со всеми геосферами: атмосферой, гидросферой, литосферой, а также с биосферой. Процессы, протекающие в почвенном слое, являются частью глобальных и региональных круговоротов вещества в природе.

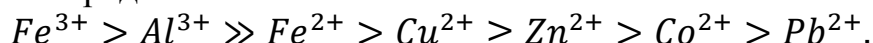
3.1. Органическое вещество почвы

На долю органических веществ приходится 5–95 % общей массы твердой фазы почв. Органическим веществом почвы называют всю совокупность органических соединений, присутствующих в почве, за исключением веществ, входящих в состав живых организмов. Все органические вещества по своему происхождению, характеру и функциям делятся на две группы: органические остатки и гумус.

Гумус – часть органического вещества почвы, представленная совокупностью специфических и неспецифических веществ почвы, за исключением соединений, входящих в состав живых организмов и их остатков. Неспецифические гумусовые соединения синтезируются в живых организмах и поступают в почву в составе растительных и животных остатков. Специфические гумусовые вещества образуются непосредственно в почве в результате протекания процессов гумификации. Среди них выделяют прогуминовые вещества, гуминовые кислоты и негидролизующий остаток. Среди неспецифических органических веществ, поступающих в почву с остатками растительного происхождения, преобладают углеводы, лигнин, белки и липиды.

Гуминовые кислоты представляют собой группу веществ, извлекаемых из почвы щелочами в виде темно-коричневого раствора гуматов натрия, аммония или калия и осаждаемых минеральными кислотами в виде аморфного осадка. Гуминовые кислоты имеют следующий элементный состав: 50–60 % углерода, 2–6 % водорода, 31–40 % кислорода и 2–6 % азота. Колебания в элементном составе объясняются тем, что они не являются химически индивидуальными кислотами определенного строения, а представляют собой группу высокомолекулярных соединений, сходных по составу и свойствам. До настоящего времени формулы гуминовых кислот установлены лишь гипотетически. Светлоокрашенные вещества, остающиеся в растворе после осаждения гуминовых кислот, принято называть фульвокислотами.

Количественно и качественно установлено присутствие в составе гуминовых кислот и фульвокислот различных функциональных групп: аминогрупп, амидных, альдегидных, карбоксильных, карбоксилатных, кетонных, метоксильных, фенольных, хинонных, гидроксихинонных, пептидных, а также спиртовых и фенольных ОН-групп. Общую кислотность гуминовых соединений обуславливает присутствие в молекулах карбоксильных и фенольных ОН-групп. Гуминовые кислоты способны образовывать комплексные соединения со всеми переходными металлами, находящимися в почве в виде микроэлементов или поступающими с антропогенными выбросами. По способности образовывать соединения с гуминовыми кислотами катионы можно расположить в ряд:



Образование комплексных соединений и гетерополярных солей гуминовых кислот играет важную роль в процессах миграции и трансформации минеральных компонентов почвы. Эти процессы частично снижают опасность загрязнения почв, поскольку при достаточном количестве органических веществ в почве происходит связывание токсичных металлов.

Пример 3.1. Почва содержит 3,1 % органического вещества. Вычислите процентное содержание C и N в почве, если органическое вещество содержит 60 : C и массовое отношение $C:N$ равно 10:1/

Решение. В соответствии с условием задачи, в 100 г почвы содержится 3,1 г органического вещества. Содержание углерода:

$$m_C = \frac{3,1}{100} \cdot 60 = 1,86(\text{г}).$$

По условия задачи, содержание азота в почве составляет одну десятую от содержания углерода, т.е. = 0,186 г.

Процентное содержание элементов равно:

$$W_C = \frac{m_C}{100} \cdot 100 = 1,9 (\%); \quad W_N = \frac{m_N}{100} \cdot 100 = 0,19 (\%).$$

Ответ: процентное содержание углерода и азота в почве равно 1,9 % и 0,19 % соответственно.

3.2. Поглощительная способность почв

Поглотительная способность почвы – это свойство почвы поглощать газы, жидкости, солевые растворы и твердые частицы.

Практически во всех почвах количество отрицательно заряженных центров значительно больше, чем положительно заряженных, поэтому для почв характерна преимущественно катионообменная способность.

Катионообменную способность почв относят к числу фундаментальных свойств почвы. Катионный обмен – это обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами. Реакцию обмена в общем виде можно представить следующим уравнением:



где M_1^{n+} и M_2^{m+} – обменные катионы; ППК – почвенно-поглощающий комплекс.

Почвенно-поглощающий комплекс – материальный носитель катионообменной способности почв, т.е. совокупность минеральных, органических и органо-минеральных компонентов твердой фазы почвы, обладающих ионообменной способностью. Катионы, входящие в состав ППК и замещающиеся в процессе ионного обмена, называют обменными катионами. Наиболее часто в реакции обмена принимают участие катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} .

Одной из важнейших характеристик ППК является емкость катионного обмена (ЕКО). В настоящее время различают стандартную, реальную и дифференциальную ЕКО.

Стандартная ЕКО – общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой при стандартных условиях и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора. При определении стандартной ЕКО почву насыщают ионами бария из буферного раствора с рН 6,5, после насыщения емкость определяют по количеству поглощенного почвой иона бария и выражают в смоль(р⁺)/кг (сантимольх положительных зарядов в 1 кг почвы).

Реальную или эффективную ЕКО определяют при обработке почвы небуферными растворами солей. О реальной емкости катионного обмена можно судить по сумме обменных катионов.

Дифференциальную ЕКО характеризую приращение емкости катионного обмена с увеличением рН равновесного раствора: $\Delta\text{ЕКО}/\Delta\text{рН}$. Для определения дифференциальной ЕКО почву насыщают катионами одного рода из буферных растворов с различными значениями рН (например, 6,5 и 8,2), а затем рассчитывают приращение ЕКО на единицу рН.

Влияние рН на ЕКО особенно заметно для органической части почв, поскольку в нейтральной и кислой средах в реакциях обмена будет участвовать только водород карбоксильных групп, а в щелочной среде становится подвижным и водород фенольных групп. Величина ЕКО зависит от механического состава почв, преобладающей группы минералов и, первую очередь, от содержания гуминовых веществ в ППК. Численное значение ЕКО меняется в широких пределах: от нуля (главным образом для обломков кварца) до 500–900 смоль (р⁺)/кг (для гуминовых кислот).

В зависимости от содержания катионов H^+ и Al^{3+} все почвы можно разделить на две группы: почвы, насыщенные основаниями (не содержат H^+ и Al^{3+}), и почвы, не насыщенные основаниями (содержат H^+ и Al^{3+}).

Степень насыщения почв основаниями определяется по формуле:

$$V = \frac{S}{\text{ЕКО}} \cdot 100 (\%), \quad (3.2)$$

где V – степень насыщения почв основаниями в % от ЕКО; S – сумма концентраций обменных оснований (катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+); ЕКО – стандартная емкость катионного обмена.

Почвы, не насыщенные основаниями, содержат некоторые количества обменных катионов H^+ и Al^{3+} , и для них всегда $S < \text{ЕКО}$. В эту группу почв входят подзолистые, дерново-подзолистые, болотные, серые и бурые лесные почвы, некоторые черноземы и почвы влажных субтропиков.

Насыщенные основаниями почвы – это преимущественно степные почвы (черноземы, сероземы, каштановые, бурые и серо-бурые степные), а также почвы, сформированные при участии жестких грунтовых вод или на карбонатных породах. Среди этой группы следует выделить почвы,

[Введите текст]

содержащие в значительных количествах обменный катион Na^+ . К ним относятся солонцы и солонцеватые почвы.

Пример 3.2. Представьте, что чистый гумус имеет 60 смоль карбоксильных групп на 1 кг, причем все они имеют $pK_d = 4,0$. Рассчитайте долю групп, которые продиссоциируют при pH 3; 4; 5; и 6. Для продиссоциировавших фракций рассчитайте заряд, связанный с гумусом. При каждом значении pH.

Решение. Карбоксильные группы диссоциируют по следующему уравнению:



В соответствии с этим уравнением константа диссоциации (K_d) определяется следующим соотношением:

$$K_d = \frac{[RCOO^-] \cdot [H^+]}{[RCOOH]},$$

где $[RCOO^-]$, $[H^+]$ и $[RCOOH]$ – равновесные концентрации.

Примем, что x – равновесная концентрация продиссоциировавших карбоксильных групп ($x = [RCOO^-]$). Тогда, в соответствии с химическим уравнением, выражение для K_d можно записать следующим образом:

$$K_d = \frac{x[H^+]}{[C_{RCOOH}^0 - x]}$$

откуда

$$x = \frac{K_d C_{RCOOH}^0}{[H^+] + K_d},$$

где C_{RCOOH}^0 – исходная концентрация карбоксильных групп.

Как видно из полученной формулы концентрация продиссоциировавших карбоксильных групп зависит от концентрации присутствующих в системе ионов водорода (pH).

При pH 3, т.е. $[H^+] = 10^{-3} M$, концентрация $[RCOO^-]$ составит:

$$[RCOO^-] = \frac{10^{-4} \cdot 60 \cdot 10^{-2}}{10^{-3} + 10^{-4}} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/кг)}.$$

Доля продиссоциировавших карбоксильных групп (p_3) при pH 3 есть отношение концентрации $[RCOO^-]$ к начальной концентрации карбоксильных групп:

$$p_3 = \frac{[RCOO^-]}{C_{RCOOH}^0};$$
$$p_3 = \frac{5,5 \cdot 10^{-2}}{60 \cdot 10^{-2}} = 0,09.$$

$p_4=0,50$ $p_5=0,91$ $p_6=0,99$

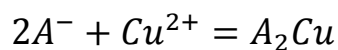
Поскольку заряд, связанный с гумусом, определяется карбокси-ионом, а общая величина заряда – его концентрацией, то искомый заряд, связанный с карбоксильными группами. При pH 3 равен 5,5 смоль_{зар}/кг.

4– 30 5 – 54 6 – 59.

Ответ: при рН 3 доля продиссоциировавших карбоксильных групп составит 0,09, заряд, связанный с гумусом – 5,5 смоль_{зар}/кг.

Пример 3.3. Доза меди, рекомендованная для внесения в конкретную почву, составляет 115 мг/кг почвы. (Медь входит в состав хлорофилла и играет важнейшую роль в процессах метаболизма и фотосинтеза. Дефицит меди приводит к снижению урожайности.) Если почва содержит 2,5 % гумуса с отрицательным зарядом 65 смоль_{зар}/кг гумуса и вся медь прочно связывается гумусом при образовании хелатных комплексов, какой процент заряда гумуса нейтрализуется?

Решение. В соответствии с условием задачи, в почве протекает следующая реакция:



Таким образом, решение задачи сводится к определению избытка одного из реагентов. Количество молей вносимой меди n_{Cu} равно:

$$n_{Cu} = \frac{m}{M_{Cu}},$$

где m – масса меди, вносимая в почву; $M_{Cu} = 63,5$ – молярная масса атомов меди;

$$n_{Cu} = \frac{115 \cdot 10^{-3}}{63,5} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/кг почвы)}.$$

Поскольку заряд катиона меди равен +2, то суммарный заряд, вносимый с медью ($q_{зар}$), будет равен удвоенному числу молей атомов меди и составит $1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 3,6 \cdot 10^{-3}$ моль_{зар}/кг. Заряд, связанный с гумусом ($q_{почв}$), составит:

$$q_{почв} = m_{гум} q_{гум},$$

где $m_{гум}$ – масса гумуса; $q_{гум}$ – заряд, связанный с гумусом в 1 кг почвы;

$$q_{почв} = 0,025 \cdot 1 \cdot 65 \cdot 10^{-2} = 16,25 \cdot 10^{-3} \text{ (моль}_{зар}\text{/кг)}.$$

Процент компенсированного заряда (r) составит:

$$r = \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{16,25 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 22 \text{ (\%)}.$$

Ответ: нейтрализуется 22 % заряда гумуса.

Пример 3.4. ЕКО почвы составляет 25 смоль_{зар}/кг; 65 % ЕКО обусловлены ионами H^+ и Al^{3+} . Рассчитайте количество извести (г $CaCO_3$ /кг почвы), необходимое для нейтрализации этой обменной кислотности.

Решение. Согласно условию задачи, количество зарядов (q) обусловленное ионами H^+ и Al^{3+} , составляет:

$$q = EKO \cdot p,$$

где p – доля заряда, обусловленная ионами H^+ и Al^{3+} ;

$$q = 25 \cdot 10^{-2} \cdot 0,65 = 16,25 \cdot 10^{-2} \text{ (моль}_{зар}\text{/кг)}.$$

Необходимое количество $CaCO_3$ для нейтрализации с учетом того факта, что ионы кальция несут заряд +2, определяется из следующего равенства:

$$\frac{1}{2}q = n_{CaCO_3} = \frac{m_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}},$$

где M_{CaCO_3} – молярная масса карбоната кальция, равная 100 г/моль.

Отсюда

$$m_{CaCO_3} = \frac{1}{2}qM_{CaCO_3};$$

$$m_{CaCO_3} = \frac{1}{2} \cdot 16,25 \cdot 10^{-2} \cdot 100 = 8,1 \text{ (г/кг почвы).}$$

Ответ: для нейтрализации необходимо 8,1 г $CaCO_3$ /кг почвы.

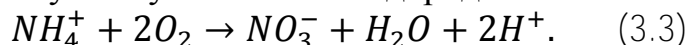
3.3. Соединения азота в почве

Основное количество соединений азота в почве представлено органическими соединениями и сосредоточено в верхних слоях. В среднем на долю азота приходится около 5 % массы органического вещества почвы, что составляет обычно 0,02–0,4 % от массы пахотного слоя почв. Среди органических соединений азота в почве от 29 до 50 % составляют аминокислоты, присутствуют также амиды, аminosахара и гетероциклические соединения. Почвенные органические соединения азота являются основным резервом питания растений. Главными источниками образования газообразных соединений азота в почве являются протекающие при участии микроорганизмов процессы аммонификации, нитрификации и денитрификации.

Аммонификация – это процесс разложения органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов. В результате этого процесса в почвенном воздухе появляется газообразный аммиак, а в почвенном растворе – ионы аммония, которые вступают во взаимодействие с почвенно-поглощающим комплексом, причем часть ионов аммония теряет подвижность.

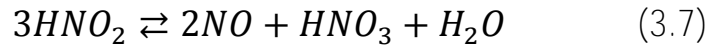
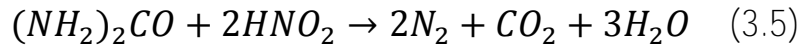
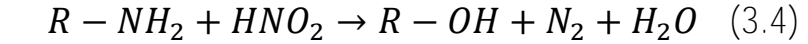
Неорганические соединения азота присутствуют в почве в виде NH_4^+ и NO_3^- , лишь в некоторых щелочных почвах могут встречаться небольшие количества ионов NO_2^- . Соотношение NH_4^+/NO_3^- в почве определяется наличием условий для нитрификации, которая угнетается при низких значениях рН и анаэробных условиях в почве. Там, где нет препятствий для нитрификации, большая часть азота представлена нитратами, и их содержание в почве изменяется от 50 до 150 мг/л.

В процессе нитрификации в почву поступают ионы водорода:



Поэтому процессы нитрификации сопровождаются закислением почв, и при длительном применении аммонийных удобрений необходимо предусматривать компенсирующее известкование.

Денитрификация – это процесс восстановления, в результате которого происходит образование газообразных соединений азота, выделяющихся в атмосферу. Различают два пути денитрификации: косвенный (химический) и прямой (биологический). Первый связан с протеканием химических реакций:



где R – органические радикалы.

Различают два типа процессов биохимической денитрификации: специфическую, или диссимиляторную, и неспецифическую денитрификацию. В первом случае происходит восстановление нитратов до молекулярного азота с высвобождением необходимой для микробов энергии. В процессе неспецифической денитрификации нитраты восстанавливаются до нитритов либо до аммония. Денитрификация протекает с участием микроорганизмов родов *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Thiobacillus*.

Пример 3.5. Образец почвы был взят из верхнего горизонта влажной почвы. Из образца массой 50 г были экстрагированы нитраты при помощи 200 мл 2М KCl. Измеренная концентрация ионов NO_3^- составляла 6 мг/л. Содержание воды во влажной почве – 26 г/100 г абс. сухой почвы. Рассчитайте количество ионов NO_3^- в почве в миллиграммах на килограмм абсолютно сухой почвы (мг/кг). Какова концентрация нитрата в почвенном растворе? Рассчитайте количество ионов NO_3^- в верхнем слое почвы (2500 т/га) в килограммах на гектар (кг/га).

Решение. В качестве первого шага определим количество нитратов $m_{NO_3^-}$, которое было экстрагировано:

$$m_{NO_3^-} = V_э C_{NO_3^-},$$

где $V_э$ – объем экстрагента, л; $C_{NO_3^-}$ – измеренная концентрация нитратов, г/л;

$$m_{NO_3^-} = 200 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3}(\text{г}).$$

Далее пересчитаем взятый образец влажной почвы на абсолютно сухую почву. Исходим из следующей пропорции:

126 г влажной почвы содержит 100 г абс. сухой почвы

50 г влажной почвы содержит X г абс. сухой почвы.

Таким образом, количество абсолютно сухой почвы в 50 г влажной почвы составит:

$$X = \frac{50 \cdot 100}{126} = 39,7(\text{г}),$$

В 1 кг абсолютно сухой почвы будет содержаться NO_3^- ионов:

[Введите текст]

$$M_{NO_3^-} = \frac{m_{NO_3^-}}{X} \cdot 10^3;$$
$$M_{NO_3^-} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{39,7} \cdot 10^3 = 0,030 (\text{г } NO_3^- / \text{кг абс. сухой почвы})$$
$$= 30 (\text{мг } NO_3^- / \text{кг абс. сухой почвы}).$$

Примем, что объем почвенного раствора равен объему воды, присутствующей во влажной почве. Таким образом, концентрация нитратов в почвенном растворе $C_{NO_3^-}^p$ составит:

$$C_{NO_3^-}^p = \frac{m_{NO_3^-}}{50 - 39,7} \cdot 10^3 \cdot \rho,$$

где ρ – плотность почвенного раствора, для упрощения в этой задаче принятая равной 1 кг/л;

$$C_{NO_3^-}^p = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{50 - 39,7} \cdot 10^3 = 0,12 (\text{г } NO_3^- / \text{л}).$$

Общее количество нитратов $M_{NO_3^-}^{\text{общ}}$, содержащееся на 1 га почвы, может быть определено следующим образом:

$$M_{NO_3^-}^{\text{общ}} = \frac{m_{NO_3^-}}{m_{\text{обр}}} M_{\text{почв}},$$

где $M_{\text{почв}}$ – масса почвы на площади 1 га; $m_{\text{обр}}$ – масса навески почвы (50 г); $m_{NO_3^-}$ – содержание нитратов в почве;

$$M_{NO_3^-}^{\text{общ}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} (\text{г})}{50 (\text{г})} \cdot 2500 \cdot 10^3 (\text{кг/га}) = 60 (\text{кг/га}).$$

Ответ: в 1 кг абсолютно сухой почвы содержится 30 мг NO_3^- ; содержание NO_3^- в почвенном растворе – 0,12 г/л; содержание NO_3^- в верхнем слое почвы – 60 кг/га.

3.4. Соединения фосфора в почве

Общее количество фосфора в верхнем слое почвы в среднем составляет около 1000 кг/га. Главный источник его поступления – почвообразующие породы. Соединения фосфора в почве содержатся в почвенном растворе, находятся в адсорбированном состоянии на поверхности неорганических компонентов. Присутствуют в твердой фазе почвы в виде минералов и входят в состав органических соединений почвы. В зависимости от вида почвы содержание фосфора в органических соединениях изменяется от 10–20 % (дерново-подзолистые) до 70–80 % (черноземные) от его общего содержания в почве.

Фосфаты принимают участие и в образовании органо-минеральных соединений.

Минеральная часть твердой фазы почвы представлена в основном минералами апатитовой группы. Все встречающиеся в почве ортофосфаты относятся к труднорастворимым соединениям. Трансформация соединений фосфора в почве связана с протеканием процессов минерализации

органических фосфорсодержащих веществ, а также процессов иммобилизации, фиксации и мобилизации его органических соединений.

Минерализация – процесс превращения органических соединений фосфора в минеральные, он протекает в результате деятельности микроорганизмов.

Иммобилизация – превращение неорганических соединений фосфора в органические формы в процессе развития живых организмов.

Фиксация фосфора – переход растворимых фосфорных соединений в менее растворимое состояние за счет образования прочных связей с минеральными компонентами почвы. Фиксация протекает в результате образования труднорастворимых минералов и в процессе хемосорбции фосфат-ионов из почвенного раствора.

Мобилизация – увеличение подвижности соединений фосфора, связанное с превращением труднорастворимых соединений в более растворимые, или их переход в почвенный раствор. Главный путь мобилизации можно выразить следующими переходами соединений фосфора:



Эти превращения протекают в присутствии свободных кислот, образующихся, в частности, при трансформации компонентов почвы.

Пример 3.6. Раствор фосфата (4 мл) концентрацией 0,4 мг/л смешали с 40 г почвы и инкубировали ее во влажном состоянии в течение 7 суток. Встряхивали 5 г этой почвы с 50 мл 10 мМ раствора KCl . Суспензию отфильтровали и в фильтрате определили концентрацию фосфатов. Она составила 1,1 мкг PO_4^{3-} /мл. Сколько внесенного фосфата адсорбировалось на почве?

Решение. Определим общее содержание фосфата (m_ϕ), взятое для эксперимента:

$$m_\phi = C_\phi V_\phi,$$

где C_ϕ и V_ϕ – концентрация и объем раствора фосфата, взятого для эксперимента соответственно;

$$m_\phi = 0,4 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-3} (\text{г}).$$

После адсорбции фосфата на почве его содержание в фильтрате (m'_ϕ) в аликвоте составляет:

$$m'_\phi = V' C'_\phi$$

где V' и C'_ϕ – объем раствора и концентрация фосфата в нем после экстракции;

$$m'_\phi = 1,1 \cdot 10^{-6} \cdot 50 = 5,5 \cdot 10^{-5} (\text{г}).$$

Можно ожидать, что для всей обработанной почвы будет выполняться следующее соотношение:

$$m''_\phi = m'_\phi \frac{m_{\text{обр}}}{m_{\text{н}}}$$

[Введите текст]

где $m''_{\text{ф}}$ – масса фосфата, способного экстрагироваться солевой вытяжкой из всего образца почвы; $m_{\text{обр}}$ – масса образца почвы (40 г), взятого на обработку; $m_{\text{н}}$ – масса навески (5 г), взятой на экстракцию;

$$m''_{\text{ф}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \frac{40}{5} = 4,4 \cdot 10^{-4} (\text{г}).$$

Разность между общим количеством фосфата ($m_{\text{ф}}$) и количеством фосфата, способного к вымыванию ($m''_{\text{ф}}$), представляет собой количество фосфата, адсорбированного на почве:

$$m_{\text{ф}} - m''_{\text{ф}} = 1,6 \cdot 10^{-3} - 0,44 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} (\text{г}).$$

Ответ: на почве адсорбировалось $1,2 \cdot 10^{-3}$ (г) фосфата.

ЗАДАЧИ

1.4. Минимальное количество газов, определяемое по запаху средним человеком (порог запаха) составляет для уксусной кислоты 1 млн⁻¹. Превышается ли значение ПДК_{м.р.}, равное 0,2 мг/м³? Какое парциальное давление паров уксусной кислоты достигается в помещении при обнаружении ее запаха? Температура и давление воздуха отвечают стандартным значениям.

1.5. Минимальное количество газов, определяемое по запаху средним человеком (порог запаха) составляет для аммиака 46,6 млн⁻¹. Превышается ли значение ПДК_{м.р.}, равное 0,4 мг/м³? Какое парциальное давление паров аммиака достигается в помещении при обнаружении его запаха? Температура и давление воздуха отвечают стандартным значениям.

1.6. Сколько молекул аммиака и уксусной кислоты присутствует в каждом см³ воздуха при обнаружении их запаха? Температура и давление воздуха отвечают стандартным значениям.

1.7. Следует ли ожидать выпадения росы летним вечером, если температура снизится с 25 °С в 12 часов дня до 10 °С вечером? В полдень относительная влажность воздуха составила 60 %.

1.8. Определите максимальную концентрацию (в см⁻³, мг/м³ и млн⁻¹) молекул формальдегида в помещении кухни и его парциальное давление, если единственным источником его является трансформация 2 л метана. Площадь кухни 10 м² и высота стен 3 м; $T = 25$ °С, атмосферное давление равно 730 мм рт. ст.

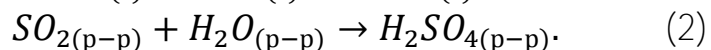
1.9. Какого максимального значения могут достигнуть концентрация и парциальное давление озона в приземном воздухе, если он образовался при окислении метана в присутствии оксидов азота (концентрация метана равна 1,6 млн⁻¹)? При оценке следует считать, что озон из атмосферы не выводился. Температура 20 °С, давление воздуха 710 мм рт. ст. Ответ дайте в см⁻³, мг/м³ и млн⁻¹ и Па.

1.10. Какую максимальную концентрацию молекул формальдегида можно ожидать в воздухе, в котором содержание метана упало с 200 до 60 млн⁻¹. Какого максимального значения могло достигнуть парциальное давление

формальдегида? Давление воздуха равно 1,1 атм, температура 25 °С. Ответ дайте в см^{-3} , $\text{мг}/\text{м}^3$ и млн^{-1} и Па.

1.11. Какое максимальное количество молекул формальдегида может быть обнаружено в каждом см^{-3} помещения ($V = 40 \text{ м}^3$), если произошла утечка 5 л газа, содержащего 98 % метана? Каково в этом случае максимальное парциальное давление формальдегида? Давление воздуха равно 1,1 атм, температура 20 °С.

1.12. Определите соотношение скоростей процессов газофазного и жидкофазного окисления SO_2 при условии, что основной вклад в эти процессы вносят следующие реакции:



Константы скоростей реакций окисления равны $k_1 = 9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $k_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрации примесей в газовой фазе составляют: $[\text{OH}] = 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$; $[\text{SO}_2] = 10^{-4} \%$ (об.); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-7} \%$ (об.).

Расчеты привести для атмосферного воздуха, имеющего температуру 25 °С и содержащего: а) 0,00001; б) 0,001; в) 0,1 г свободной воды в каждом литре воздуха. Считать, что при растворении в воде концентрация SO_2 в газовой фазе не меняется. Газы считать идеальными и подчиняющимися закону Генри. Давление принять равным 1 атм.

1.13. В каждом кубическом сантиметре воздуха присутствует $2 \cdot 10^6$ частиц сферической формы, средний диаметр которых составляет 1 мкм. Плотность частиц равна $4 \text{ г}/\text{см}^3$. Превышается ли значение ПДК для воздуха рабочей зоны, равное $6 \text{ мг}/\text{м}^3$?

1.14. В контейнер, площадь внутренней поверхности которого равна 4 м^2 , поместили 50 л загрязненного воздуха, в котором концентрация однородных частиц сферической формы составляла 10^6 см^{-3} . Какую часть поверхности покрыл бы аэрозоль, если бы частицы распределялись в виде мономолекулярного слоя, а диаметр частиц составлял $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$? Выразите концентрацию частиц в пробе загрязненного воздуха в $\text{мг}/\text{м}^3$, если их плотность равна $1 \text{ г}/\text{см}^3$.

2.1. Какое значение рН наблюдалось в дождевой воде, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим в качестве примесей лишь диоксид углерода, в эпоху оледенения, если его содержание в приземном воздухе составляло 200 млн^{-1} ? На сколько единиц изменился рН к настоящему времени при содержании диоксида углерода 0,035 % (об.)? Температура воздуха 298 К, давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды 0,031 атм.

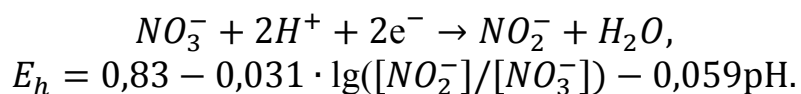
2.2. Какое значение рН следует ожидать у дождевой воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим 0,035 % (об.) диоксида углерода, 1,5 млрд⁻¹ диоксида серы и 1,2 млрд⁻¹ аммиака? Температура воздуха 298 К, давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды 3,16 кПа.

2.3. Какое значение рН будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим в качестве примесей лишь диоксид углерода, и кальцитом ($CaCO_3$)? Температура воздуха 298 К, давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды 3160 кПа, концентрация диоксида углерода в воздухе равна 600 млн^{-1} . При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

2.4. Какое парциальное давление кислорода должно соответствовать редокс-уровню системы, в которой протекает анаэробный процесс восстановления диоксида углерода до метана ($pe^- = -4,2$), при наступлении равновесия, если рН раствора равен 8,3?

2.5. Какое максимальное количество (мг) органических веществ общей формулы $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$ может быть окислено за счет растворенного кислорода (при высоких значениях pe^-) в каждом литре природной воды, находящейся в равновесии с приземным воздухом (температура 298 К, общее давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – 3,1 кПа), если контакт с воздухом был прерван и поступление дополнительного кислорода в процессе окисления отсутствовало?

3.1. Первой стадией денитрификации является восстановление нитратов до нитритов. Нитриты характеризуются малым временем существования, восстанавливаясь далее до N_2 и N_2O . Уравнения этой первой стадии таковы:



Рассчитайте соотношение между E_h и рН для случая, когда половина NO_3^- будет восстановлена и $[NO_2^-] = [NO_3^-]$.

3.5. Представьте, что чистый гумус имеет 60 смоль карбоксильных групп на 1 кг, причем все они имеют $pK_d = 4,0$. Рассчитайте долю групп, которые продиссоциируют при рН 4; 5; и 6. Для продиссоциировавших фракций рассчитайте заряд, связанный с гумусом, при каждом значении рН.

3.6. Используя данные задачи 3.2, а также зная, что одна четверть карбоксильных групп имеет $pK_a = 3,0$ и три четверти – $pK_a = 5,5$, пересчитайте заряд, связанный с гумусом, в зависимости от рН.

3.7. Рассчитайте потери P , S и N на 1 га в 250 мм дренажной воды, если концентрации этих элементов составляли соответственно 0,02; 2,5 и 12 мг/л.

3.8. Рассчитайте поступление серы в кг S /(га·год), если годовое количество осадков составляет 980 мм, общая концентрация серы в них равна 1,5 мг/л. При условии, что поступление диоксида серы в виде сухих выпадений и осадков составляет 12 кг S /(га·год) и его окисление в почве происходит по уравнению: $2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$, рассчитайте поступление ионов водорода, связанное с диоксидом серы, в кг H^+ /(га·год).

3.9. В почву были внесены азотные удобрения (NH_4NO_3) в количестве 110 кг N /га. Какова масса использованного удобрения, если оно содержит 96 % действующего вещества?

[Введите текст]

3.10. Урожай сельскохозяйственной культуры равен 12 т сухого вещества на 1 га. Культура содержит 16 мг/кг сухого вещества. Какую массу азотного удобрения необходимо внести на гектар, чтобы компенсировать вынос азота с урожаем?

3.11. При выжигании некоторого участка леса образовалась зола 18 т/га. Она содержала 7,9 % Ca^{2+} ; 1,6 % Mg^{2+} ; 2,6 % K^+ . Рассчитайте поступление этих питательных элементов в кг/га. Зола заделывают в слой почвы 0–15 см, масса которого 2000 т/га. Если питательные вещества растворились и стали обменными, рассчитайте их поступление в смоль (p^+)/кг.

3.12. Рассчитайте количество K_2SO_4 , которое необходимо внести в почву чтобы обеспечить содержание в ней экстрагируемого K^+ , равное 36 кг/га.

3.13. Для понижения кислотности почву подвергают известкованию. В результате известкования почвы в ней протекают химические реакции. Приняв, что ионы водорода вступают в реакцию с $CaCO_3$ только в стехиометрическом соотношении 2:1, рассчитайте объем газа при нормальных условиях, который выделится при обработке 250 л воды с рН 3,3 избытком $CaCO_3$.

3.14. Какой объем 2 %-го раствора нитрата аммония (плотность раствора 1006 г/л) следует использовать для подкормки яблоневого сада площадью 200 м² при норме внесения этого удобрения на суглинистых почвах, равной 50 г/м²?

3.15. Норма внесения в почву двойного суперфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$ составляет 32 г/м², а площадь фруктового сада – 700 м². Какой объем воды потребуется для приготовления 4 %-го раствора всего $Ca(H_2PO_4)_2$, вносимого в почву по этой норме?

Приложения

Таблица 1 Равновесные парциальные давления паров воды в воздухе при различных температурах

Температура, °С	Парциальное давление паров воды		
	мм рт. ст.	атм	Па
0	4,58	$6,02 \cdot 10^{-3}$	607,81
5	6,54	$8,60 \cdot 10^{-3}$	871,78
10	9,21	$12,12 \cdot 10^{-3}$	1227,69
15	12,79	$16,83 \cdot 10^{-3}$	1704,91
20	17,54	$23,08 \cdot 10^{-3}$	2338,08
25	23,76	$31,26 \cdot 10^{-3}$	3167,21
30	31,82	$41,87 \cdot 10^{-3}$	4241,61

Таблица 2 Константы Генри (K_H) для некоторых газов при температуре 298 К

Газ	K_H , моль/(л·атм)
CO_2	$3,3 \cdot 10^{-2}$
SO_2	5,34
NH_3	89,1
H_2O_2	$1 \cdot 10^5$

Примерный перечень тем практических занятий

1. Основные направления эволюционных процессов на Земле
2. Большой круговорот вещества в земной коре. Круговорот основных элементов окружающей среды
3. Химическое распределение вещества в окружающей среде. Кларк вещества
4. Распределение составляющих энергетического баланса (составление схем).
5. Фотохимическое окисление веществ в атмосфере.
6. Ионные реакции и ионный обмен в природных водах.
7. Ре- как регулирующий фактор. Диаграммы ре – рН.
8. Катионнообменная способность почв. Катионный обмен (составление схем обмена).
9. Проблема разрушения материалов под действием смога. Проблема гибели лесов.
10. Фотохимические реакции в стратосфере.

РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Вопросы для подготовки к экзамену по дисциплине «Физико-химические процессы в окружающей среде» для студентов специальности «Экологический менеджмент и аудит в промышленности»

1. Распространенность атомов в окружающей среде. Кларки элементов.
2. Основные тенденции химических изменений в земной коре. Большой круговорот вещества в земной коре.
3. Круговорот кислорода в окружающей среде
4. Круговорот азота в окружающей среде
5. Круговорот углерода в окружающей среде
6. Солнечная радиация и ее преобразование. Энергетический баланс Земли. Распределение составляющих энергетического баланса.
7. Основные компоненты современной атмосферы. Температурный профиль атмосферы.
8. Неорганические, органические компоненты атмосферы. Аэроионы.
9. Химические превращения соединений в атмосфере. Реакционноспособные частицы атмосферы. Озон. Молекулярный и атомарный кислород
10. Химические превращения соединений в атмосфере. Гидроксильный и гидропероксидный радикалы.
11. Химические превращения соединений в атмосфере. Оксиды азота. Диоксиды серы.
12. Фотохимическое окисление метана (схема превращений). Реакции гомологов метана. Атмосферная химия углеводородов. Алкены.
13. Фотохимия производных углеводородов. Альдегиды и кетоны.
14. Фотохимия производных углеводородов. Карбоновые кислоты и спирты. Амины и серосодержащие соединения.
15. Фотохимия загрязненной атмосферы городов. Фотохимическое образование смога.
16. Атмосферная химия галогенсодержащих соединений. Влияние окислов азота и галогенсодержащих органических соединений на слой озона.
17. Химия загрязненной атмосферы городов. Разрушение металлов, облицовки зданий, стекол. Проблема гибели лесов.
18. Основные виды природных вод. Классификация вод.
19. Группы, типы, классы, семейства, роды вод. Общая минерализация вод.
20. Ведущие и редкие ионы природных вод. Классификация природных вод по составу ионов.
21. Энергетическая характеристика ионов. Кислотно-основное равновесие в природных водоемах.

22. Окислительно-восстановительные условия природных вод.
23. Диаграмма стабильности воды (p_e - pH).
24. Поля устойчивости минералов (диаграмма для системы $Fe^{2+} - Fe^{3+}$).
25. Общая щелочность вод. Процессы закисления поверхностных водоемов.
26. Основные свойства воды. Газы природных вод.
27. Ионные реакции вод. Ионный обмен вод.
28. Фосфатная, сероводородная и карбонатная системы вод.
29. Загрязнения грунтовых, речных и морских вод органическими остатками.
30. Загрязнения грунтовых, речных и морских вод неорганическими остатками.
31. Загрязнения грунтовых, речных и морских вод тяжелыми металлами.
32. Коррозия металлов в водной среде. Факторы, влияющие на интенсивность процесса коррозии.
33. Разрушение бетона и железобетона под действием воды.
34. Образование почвенного слоя. Классификация почвенных частиц по крупности и механическому составу.
35. Элементный и фазовый состав почв.
36. Влагоемкость, водопроницаемость почв. Различные формы воды в почве.
37. Почвенные растворы.
38. Катионно-обменная способность почв. Поглощительная способность почвы. Селективность катионного обмена.
39. Формы соединений алюминия в почвах. Виды почвенной кислотности.
40. Соединения кремния и алюмосиликаты в почвах.
41. Минеральные и органические соединения углерода в почве. Значение гумуса.
42. Подразделение гумусовых веществ почвы.
43. Гумус. Специфические гумусовые соединения.
44. Неспецифические гумусовые соединения. Негидролизующий остаток.
45. Гумусовые кислоты почв.
46. Антропогенное загрязнение почв. Кислотное загрязнение.
47. Антропогенное загрязнение почв. Влияние тяжелых металлов на состояние почв и развитие растений.
48. Антропогенное загрязнение почв. Пестициды в почве.
49. Антропогенное загрязнение почв. Влияние водно-солевого режима на состояние почвы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Тарасова Н.П., Кузнецов В.А. Химия атмосферы.-М: МХТИ, 1987.
2. Алекин О.К., Ляхин Ю.И. Химия океана. - Л: гидромет, 1984.
3. Орлов Д.С. Химия почв.- М: МГУ, 1992.
4. Типсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде.- М: Мир, 1982.
5. Кортэ Ф. Экологическая химия.-М: Мир, 1997.
6. Феллинберг Г. Загрязнение природной Среды (Введение в экологическую химию).-М: Мир, 1997.
7. Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т.Джикелз и др. Введение в химию окружающей среды (Пер. с англ. А.Г.Заварзиной)-М:Мир, 1999.
8. Н.В. Гусакова Химия окружающей среды. Серия «Высшее образование». -Ростов-на-Дону: Феникс, 2005
9. К.И.Трифонов, В.А. Девисилов. Физико-химические процессы в техносфере.-М:Форум-Интра-М, 2007

Дополнительная литература

1. Перельман А.И. Геохимия ландшафта.- М: наука, 1975.
2. Качинский Н.А. Почва, ее состав и жизнь.- М:Наука, 1975.
3. Перельман А.И. Геохимия природных вод.- М: Наука, 1982
4. Карюхина Т.А. Химия воды и микробиология. -М: Стройиздат, 1983.
5. Кононов А.М. Химия окружающей среды -М:Знание, 1984.
6. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы.- Л: Химия, 1983.
7. Борзилов В.А. Миграция веществ в почвах и сопредельных средах.- Л:Гидрометиздат, 1989.
8. Бокрис Дж.О. Химия окружающей среды.- М:Знание, 1982.
9. Степанов В.Н. Мировой океан: динамика и свойства вод.- М: Знание, 1974.
10. Кононов А.М. Химия окружающей среды.- М: Знание, 1984.

Белорусский национальный технический университет

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
и информационным технологиям
Белорусского национального
технического университета

_____ С.В. Харитончик

_____ /уч.
Регистрационный № УД- _____

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЕ**

Учебная программа учреждения высшего образования

по учебной дисциплине для специальности

**1-57 01 02 Экологический менеджмент и аудит в
промышленности**

Минск 2016г.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная программа «Физико-химические процессы в окружающей среде» разработана для специальности 1-57 01 02 «Экологический менеджмент и аудит в промышленности». Предметом изучения данной дисциплины являются процессы трансформации и миграции соединений природного характера и загрязняющих веществ в литосфере, гидросфере и атмосфере.

Целью преподавания дисциплины является дать студентам знания в области происходящих естественных процессов в окружающем нас мире и процессов, связанных со всеми проявлениями жизнедеятельности людей; раскрыть механизмы их протекания; выявить возможные последствия с целью разработки путей и способов их предотвращения.

Для достижения этой цели необходимо выполнить следующие задачи:

- дать представление о необходимости изучения данной дисциплины в системе таких областей знаний как химия, геохимия, геология, биология, экология, мониторинг окружающей среды;
- сформировать у студентов представление о механизмах и возможных путях протекания естественных природных процессов, миграции и трансформации веществ в окружающей среде;
- дать представление о возможных механизмах воздействия химических загрязнителей на окружающую среду.

Изучение данного курса предусматривает сочетание теоретического и практического обучения, а также выполнение практических заданий с последующим анализом полученных результатов с точки зрения экологической безопасности.

Предлагаемая программа составлена с учетом базовых знаний студентов по следующим дисциплинам: «Химия общая и неорганическая», «Химия органическая», «Химия аналитической и физико-химические методы анализа», «Физика», «Основы экологии», а так же является необходимой частью знаний для дальнейшего изучения курсов «Мониторинг и методы контроля окружающей среды», «Основы биохимии и токсикологии», «Ресурсоведение и основы устойчивого развития», «Технические основы охраны окружающей среды».

В результате освоения курса «Физико-химические процессы в окружающей среде» студент должен:

знать:

- классификации и основные характеристики природных вод, почв, а также состав атмосферы;
- основные понятия и законы миграции и трансформации веществ в окружающей среде;

[Введите текст]

- влияние состояния атмосферы, гидросферы, литосферы, уровня развития производства на ход химических превращений, приводящих к образованию вредных для окружающей среды веществ;
- структуру и физико-химические свойства веществ;
- количественный фактор, фактор времени и токсичности продуктов, возникающих в результате антропогенной деятельности;
- химические методы и способы выделения и идентификации активно действующих веществ;

уметь:

- сопоставлять результаты измерений окружающей среды, вызванных деятельностью человека и естественными причинами;
- определять границу между прямым воздействием загрязнений и косвенным, когда вызванный эффект может проявляться позже.

приобрести навыки:

- прогнозирования поведения поллютантов для разработки стратегии защиты окружающей среды и исключения в будущем неожиданных или необратимых нарушений экосферы;
- прогнозирования условий, возникающих в результате антропогенного вмешательства, ведущих к протеканию процессов, опасных для всего живого.
- комплексного подхода к рассмотрению любого случая воздействия на экосистему и устранения его последствия.

Методы (технологии) обучения

Основными методами (технологиями) обучения, отвечающими целям изучения дисциплины, являются:

- элементы проблемного обучения (проблемное изложение, вариативное изложение, частично-поисковый метод), реализуемые на лекционных занятиях;
- элементы учебно-исследовательской деятельности, реализация творческого подхода, реализуемые на практических занятиях и при самостоятельной работе;
- коммуникативные технологии (дискуссия, учебные дебаты, мозговой штурм и другие формы и методы), реализуемые на практических занятиях.

Организация самостоятельной работы студентов

При изучении дисциплины используются следующие формы самостоятельной работы:

- контролируемая самостоятельная работа в виде решения индивидуальных задач в аудитории во время проведения практических занятий под контролем преподавателя в соответствии с расписанием;

[Введите текст]

- управляемая самостоятельная работа, в том числе в виде выполнения индивидуальных заданий с консультациями преподавателя;
- подготовка рефератов по индивидуальным темам, в том числе с использованием патентных материалов;

Диагностика компетенций студента

Оценка уровня знаний студента производится по десятибалльной шкале.

В процессе обучения производится текущий и итоговый контроль знаний студентов.

Для оценки достижений студента используется следующий диагностический инструментарий:

- защита выполненных на практических занятиях индивидуальных заданий;
- проведение текущих контрольных опросов по отдельным темам;
- выступление студента на практических занятиях по подготовленному реферату;
- сдача экзамена.

СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Раздел I ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ЗЕМЛЕ

Тема 1.1. Основные тенденции химических изменений в земной коре

Введение. Цели и задачи дисциплины. Определение основных понятий и направлений исследования. Геосферы земли. Основные эволюционные процессы в развитии Земли.

Тема 1.2. Химическое распределение вещества в окружающей среде

Распространенность атомов в окружающей среде. Кларки элементов. Большой круговорот вещества в земной коре.

Тема 1.3. Биохимическая эволюция атмосферы и гидросферы

Возникновение и эволюция атмосферы и гидросферы. Состав океанической воды Состав первичной атмосферы. Химический состав атмосферы и деятельность организмов.

Тема 1.4. Роль живых организмов в формировании биосферы

Химический состав живого вещества. Круговорот основных элементов.

Тема 1.5. Солнечная радиация и ее преобразование

Энергетический баланс Земли. Распределение составляющих энергетического баланса.

Раздел II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРЕ

Тема 2.1. Стратификация и состав современной атмосферы

Температурный профиль атмосферы. Аэроионы. Неорганические компоненты атмосферы. Углеводороды атмосферы.

Тема 2.2. Фотохимические процессы в атмосфере

Реакционно-способные частицы атмосферы. Озон. Молекулярный и атомарный кислород. Гидроксильный и гидропероксильный радикалы. Оксиды азота. Диоксиды серы.

Тема 2.3. Фотохимия углеводородов и их производных

Фотохимическое окисление метана, реакции гомологов метана. Фотохимическое окисление алкенов, монотерпеновых углеводородов, реакции озонирования. Фотохимическое окисление альдегидов и кетонов, карбоновых кислот и спиртов, аминов и серосодержащих соединений.

Раздел III. ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Тема 3.1. Классификация и общая минерализация вод

Основные виды природных вод. Группы, типы, классы, семейства, роды вод. Ведущие и редкие ионы. Классификация природных вод по составу ионов.

Тема 3.2. Роль органического вещества и растворенных в воде природных газов

Газы природных вод. Растворенное органическое вещество. Дегазация вод и концентрация химических элементов.

Тема 3.3. Ионные реакции и ионный обмен в природных водах

Особенности воды как растворителя. Основные направления ионных реакций и ионного обмена в природных водах. Фосфатная система. Сероводородная система. Карбонатная система.

Тема 3.4. Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия природных вод

Общая щелочность вод. Окислительно-восстановительный потенциал природных вод. Концепция p_e . Диаграммы $p_e - pH$. Поля устойчивости воды и минералов.

Раздел IV. ХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ

Тема 4.1. Состав и свойства почвы

Образование почвенного слоя. Минералы и горные породы. Классификация почвенных частиц по крупности и механическому составу. Влагоемкость. Водопроницаемость. Элементный и фазовый состав почв. Гумус. Состав и свойства гумусовых кислот.

Тема 4.2. Катионно-обменная способность почв

Почвенные растворы. Поглонительная способность почвы. Виды поглонительной способности. Почвенный поглощающий комплекс. Селективность катионного обмена.

Тема 4.3. Кислые почвы

Виды почвенной кислотности. Формы соединения алюминия в почвах. Соединения кремния и алюмосиликаты. Азот, фосфор и сера в почвенных процессах. Марганец и железо в почвах. Микроэлементы и химическое загрязнение почв.

Раздел V. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Тема 5.1. Изменения в атмосфере

Фотохимическое образование смогов (Лондонский, Лос-Анджелеский, ледяной). Проблема разрушения материалов под действием смога. Биохимическое воздействие смогов на растительность. Фторхлоруглеродороды. Фотохимические реакции в стратосфере. Состояние озонового слоя.

Тема 5.2. Загрязнения грунтовых, речных и морских вод

Органические остатки. Образование мочевины и аммиака в воде. ПАВ. Неорганические остатки. Тяжелые металлы. Кислотные выбросы. Воздействие воды на материалы. Коррозия металлов в водной среде. Факторы, влияющие на интенсивность процесса коррозии. Разрушение бетона и железобетона под воздействием воды.

Тема 5.3. Загрязнение почвы

Уплотнение почвы. Изменения почвы в зависимости от способов ее обработки. Кислотное загрязнение почв и его последствия. Влияние тяжелых металлов. Пестициды в почве. Загрязнения почв при использовании очистительных сооружений.

[Введите текст]

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА

Номер темы	Название раздела, темы, занятия; перечень изучаемых вопросов	Количество аудиторных часов				Самостоятельная работа студента	Материальное обеспечение занятия (наглядные, методические пособия и др.)	Литература	Форма контроля знаний
		Лекции	практические занятия	Лабораторные занятия	Управляемая (контролируемая) самостоятельная работа студента				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Химические превращения и эволюционные процессы на Земле	10/2	4/0,5			17/27			
1.1	Основные тенденции химических изменений в земной коре. 1. Цели и задачи дисциплины. Определение основных понятий и направлений исследования. 2. Геосферы земли. 3. Основные эволюционные процессы в развитии Земли.	2/0,5	1/0			3/4	мультимедийная установка, проектная установка.	[1], [2], [11], [17]	
1.2	Химическое распределение вещества в окружающей среде. 1. Распространенность атомов в окружающей среде. 2. Кларки элементов. 3. Большой круговорот вещества в земной коре.	2/0,5	1/0,5			4/6	мультимедийная установка, проектная установка.	[1], [2], [16]	Самостоятельная работа
1.3	Биохимическая эволюция атмосферы и гидросферы 1. Возникновение и эволюция атмосферы и гидросферы. 2. Состав океанической воды 3. Состав первичной атмосферы. 4. Химический состав атмосферы и деятельность организмов.	2/0,25	0,5/0			3/5	мультимедийная установка, проектная установка.	[2], [16], [18]	Реферат
1.4	Роль живых организмов в формировании биосферы 1. Химический состав живого вещества. 2. Круговорот основных элементов.	2/0,25	0,5/0			3/6	мультимедийная установка, проектная установка.	[1], [2], [5], [17]	реферат

[Введите текст]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.5	Солнечная радиация и ее преобразование 1. Энергетический баланс Земли. 2. Распределение составляющих энергетического баланса.	2/0,5	1/0			4/6	мультимедийная установка, проектная установка.	[1],[2],[16]	Самостоятельная работа
2	Физико-химические процессы в атмосфере	14/6	12/1			26/44			
2.1	Стратификация и состав современной атмосферы. 1. Температурный профиль атмосферы. 2. Аэроионы. 3. Неорганические компоненты атмосферы. 4. Углеводороды атмосферы.	2/1	2/0			4/6	мультимедийная установка, проектная установка.	[7],[2],[12]	Самостоятельная работа
2.	Фотохимические процессы в атмосфере 1. Фотохимическое окисление соединений в атмосфере. Реакционно-способные частицы атмосферы. 2. Озон. Молекулярный и атомарный кислород. 3. Гидроксильный и гидропероксильный радикалы. 4. Оксиды азота. Диоксиды серы.	2/1	2/0,5			4/8	мультимедийная установка, проектная установка.	[1],[2],[7],[13]	Самостоятельная работа
2.3	Фотохимия углеводородов и их производных 1. Фотохимическое окисление метана, реакции гомологов метана. 2. Фотохимическое окисление алкенов, монотерпеновых углеводородов, реакции озонирования. 3. Фотохимическое окисление альдегидов и кетонов. 4. Фотохимическое окисление карбоновых кислот и спиртов. 5. Фотохимическое окисление аминов и серосодержащих соединений. 6.	10/4	8/0,5			18/30	мультимедийная установка, проектная установка.	[3],[5],[7],[13]	Самостоятельная работа
3	Химия гидросферы	12/4	8/1			22/36			
3.1	Классификация и общая минерализация вод 1. Основные виды природных вод. Группы, типы, классы, семейства, роды вод. Ведущие и редкие ионы. 2. Классификация природных вод по составу ионов.	2/0,5	1/0			3/6	мультимедийная установка, проектная установка.	[2],[6],[11],[19].	Реферат

[Введите текст]

1	2	3	4	5	6	7	8	[16]	10
3.2	<p>Роль органического вещества и растворенных в воде природных газов</p> <ol style="list-style-type: none"> Газы природных вод. Растворенное органическое вещество. Дегазация вод и концентрация химических элементов. 	2/0,5	1/0			3/6	мультимедийная установка, проектная установка.	[6], [8], [15], [19]	Самостоятельная работа
3.3	<p>Ионные реакции и ионный обмен в природных водах</p> <ol style="list-style-type: none"> Особенности воды как растворителя. Основные направления ионных реакций и ионного обмена в природных водах. Фосфатная система. Сероводородная система. Карбонатная система. 	4/1,5	4/0,5			8/12	мультимедийная установка, проектная установка.	[2], [3], [6], [19], [16]	Самостоятельная работа
3.4	<p>Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия природных вод</p> <ol style="list-style-type: none"> Общая щелочность вод. Окислительно-восстановительный потенциал природных вод. Концепция ре. Диаграммы ре – рН. Поля устойчивости воды и минералов 	4/1,5	2/0,5			8/12	мультимедийная установка, проектная установка.	[1], [2], [6], [5]	Самостоятельная работа
4	Химия литосферы	8/4	7/1			18/30			
4.1	<p>Состав и свойства почвы</p> <ol style="list-style-type: none"> Образование почвенного слоя. Минералы и горные породы. Классификация почвенных частиц по крупности и механическому составу. Влагоемкость. Водопроницаемость. Элементный и фазовый состав почв. Гумус. Состав и свойства гумусовых кислот. 	2/1	1/0			4/6	мультимедийная установка, проектная установка.	[2], [9], [18]	Реферат
4.2	<p>Катионно-обменная способность почв</p> <ol style="list-style-type: none"> Почвенные растворы. Соединения углерода в почвах. 	4/1,5	4/0,5			8/14	мультимедийная установка, проектная	[5], [9], [17]	Самостоятельная работа

[Введите текст]

	3. Поглощительная способность почвы. Виды поглощительной способности. Почвенный поглощающий комплекс. 4. Селективность катионного обмена						установка.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.3	Кислые почвы 1. Виды почвенной кислотности. 2. Формы соединения алюминия в почвах. 3. Соединения кремния и алюмосиликаты. Азот, фосфор и сера в почвенных процессах. Микроэлементы и химическое загрязнение почв.	2/1,5	2/0,5			6/10	мультимедийная установка, проектная установка.	[2], [3], [9], [14], [17]	Самостоятельная работа
5	Загрязнения природной среды	8/2	3/0,5			14/24			
5.1	Изменения в атмосфере 1. Фотохимическое образование смогов. Проблема разрушения материалов под действием смогов. Биохимическое воздействие смога на растительность. 2. Фторхлоруглеродороды. Фотохимические реакции в стратосфере. Состояние озонового слоя.	4/1	1/0,5			6/12	мультимедийная установка, проектная установка.	[1], [3], [4], [5], [10]	Реферат
5.2	Загрязнения грунтовых, речных и морских вод 1. Органические остатки. Образование мочевины и аммиака в воде. ПАВ. 2. Неорганические остатки. Тяжелые металлы. 3. Воздействие воды на материалы. Коррозия металлов в водной среде. Разрушение бетона и железобетона под воздействием воды.	2/0,5	1/0			4/6	мультимедийная установка, проектная установка.	[1], [3], [4], [5], [10]	Реферат
5.3	Загрязнение почвы 1. Кислотное загрязнение почв и его последствия. 2. Влияние тяжелых металлов. 3. Пестициды в почве.	2/0,5	1/0			4/6	мультимедийная установка, проектная установка.	[1], [3], [4], [5], [14]	Реферат

[Введите текст]

Итого за семестр	52/18	34/4			97/161			Экзам ен
ВСЕГО:	183							

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Трифонов, К.И. Физико-химические процессы в техносфере/ К.И Трифонов, В.А.Девисилов. -М:Форум-инфра-М, 2007.
2. Гусакова, Н.В. Химия окружающей среды –Ростов-на-Дону: Феникс, 2004.
3. Андруз, Дж. Введение в химию окружающей среды/ Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т.Джикелз и др. (Пер. с англ. А.Г.Заварзиной)-М:Мир, 1999.
4. Феллинберг, Г. Загрязнение природной Среды (Введение в экологическую химию).-М: Мир, 1997.
5. Корте, Ф. Экологическая химия.-М: Мир, 1997.
6. Тарасова, Н.П., Кузнецов, В.А. Кислотно-основные равновесия и окислительно - восстановительные процессы в природных водоемах / Н.П. Тарасова, В.А. Кузнецов.-М: МХТИ, 1988.
7. Тарасова, Н.П. Химия атмосферы / Н.П. Тарасова, В.А. Кузнецов.-М: МХТИ, 1987.
8. Алекин, О.К. Химия океана/ О.К. Алекин, Ю.И. Ляхин - Л: Гидромет, 1984.
9. Орлов, Д.С. Химия почв.- М: МГУ, 1992.
10. Типсли, И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде.- М: Мир, 1982.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

11. Карюхина, Т.А. Химия воды и микробиология. -М: Стройиздат, 1983.
12. Кононов, А.М. Химия окружающей среды -М:Знание, 1984.
13. Исидоров, В.А. Органическая химия атмосферы.- Л: Химия, 1983.
14. Борзилов, В.А. Миграция веществ в почвах и сопредельных средах.- Л:Гидрометиздат, 1989.
15. Бокрис, Дж.О. Химия окружающей среды.- М., 1982.
16. Степанов, В.Н. Мировой океан: динамика и свойства вод.- М: Знание, 1974.
17. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта.- М: наука, 1975.
18. Качинский, Н.А. Почва, ее состав и жизнь.- М:Наука, 1975.
19. Перельман, А.И. Геохимия природных вод.- М: Наука, 1982

Примерный перечень тем практических занятий

11. Основные направления эволюционных процессов на Земле
12. Большой круговорот вещества в земной коре. Круговорот основных элементов окружающей среды
13. Химическое распределение вещества в окружающей среде. Кларк вещества
14. Распределение составляющих энергетического баланса (составление схем).
15. Фотохимическое окисление веществ в атмосфере.
16. Ионные реакции и ионный обмен в природных водах.
17. Ре- как регулирующий фактор. Диаграммы ре – рН.
18. Катионнообменная способность почв. Катионный обмен (составление схем обмена).

19. Проблема разрушения материалов под действием смога. Проблема гибели лесов.
20. Фотохимические реакции в стратосфере.