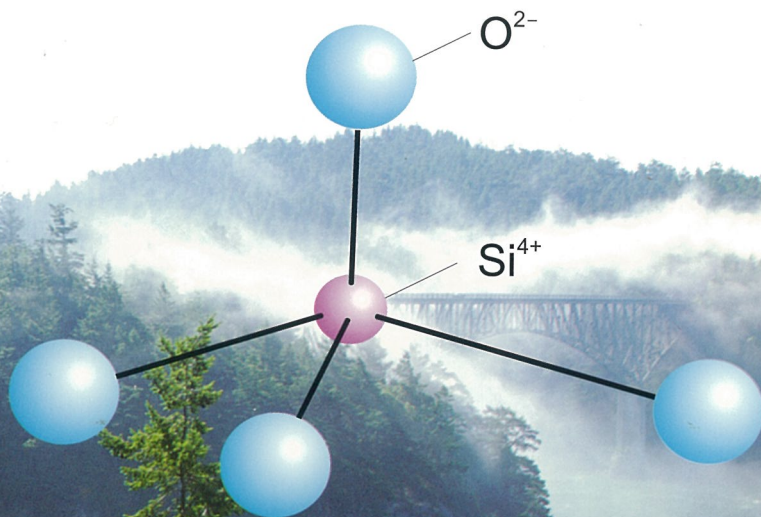


Е.В. Степанова



ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Е.В. Степанова

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

*Специальность – Экономика и управление
на предприятиях природопользования*



Санкт-Петербург
2006

УДК 502.2:54(075.8)

Степанова Е.В. Введение в химию природной среды. Учебное пособие. Специальность – Экономика и управление на предприятиях природопользования – СПб., изд. РГГМУ, 2006. – 123 с.

Ответственный редактор: Б.Г. Скакальский, д-р геогр. наук,
проф., РГГМУ

Рецензент: А.Н. Лаврентьев, д-р хим. наук, проф., СПбГТУ

Рассмотрены химический состав и свойства атмосферы, гидросферы, земной коры и почвенного покрова. Обсуждены основные источники загрязнения, а также общие закономерности распределения загрязняющих веществ в природной среде.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Экономика и управление на предприятии природопользования».

© Е.В. Степанова, 2006

© Российский государственный гидрометеорологический университет (РГГМУ), 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия природной среды представляет собой интегральную научную дисциплину, базирующуюся на основных законах и понятиях классической химии, предметом изучения которой являются процессы миграции и трансформации химических соединений природного и антропогенного происхождения в литосфере, атмосфере и гидросфере. Дисциплина «Введение в химию природной среды» ставит своей задачей не только изучение изменений веществ в окружающей среде, но и прогноз возможных последствий таких изменений. К концу XX в. объем выбросов загрязняющих веществ антропогенного происхождения стал соизмерим с масштабами природных процессов миграции и аккумуляции различных соединений. В связи с этим возникла необходимость уделять особое внимание вопросам химии природной среды при подготовке специалистов по организации производства.

Современному специалисту в области рационального природопользования необходимо уметь предвидеть последствия внедрения новых технологий, знать особенности поведения различных химических соединений при их попадании в окружающую среду, оценивать их воздействие на биосферные процессы.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

1.1. Объект изучения химии природной среды

Ключевым объектом изучения химии природной среды является биосфера. Биосфера Земли сформировалась приблизительно за 2,5 млрд. лет под совместным воздействием природных энергетических факторов: солнечной радиации, гравитационных и тектонических сил, химической и биогенной энергии. По В.И. Вернадскому, *биосфера* – это определенным образом организованная среда, переработанная живыми организмами и космическими излучениями и приспособленная к жизни. Биосфера является оболочкой Земли, включающей как область распространения живого вещества, так и само это вещество. Биосфера представляет собой грандиозную равновесную систему с непрерывным круговоротом вещества и энергии. Масса биосферы составляет приблизительно 0,05% массы Земли, а ее объем – 0,4% объема планеты.

Границы биосферы определяются распространением в ней живых организмов. Несмотря на различную концентрацию и разнообразие живого вещества в разных районах земного шара, считается, что горизонтальных границ биосфера не имеет. Верхняя граница биосферы совпадает с границей тропосферы (нижнего слоя атмосферы), высота которой колеблется от 8 км над полюсами до 18 км над экватором Земли. Наличие верхней границы биосферы связано с губительным действием ультрафиолетовой радиации и космического излучения солнечного и галактического происхождения, от которых живое вещество планеты защищено озоновым экраном. В тропосфере происходит лишь перемещение живых организмов, а весь цикл своего развития, включая размножение, они осуществляют в литосфере, гидросфере и на границе этих сред с атмосферой. Гидросфера полностью входит в состав биосферы. Наибольшая концентрация жизни сосредоточена до глубины 200 м, в зоне, куда проникает солнечный свет и возможен фотосинтез. На большей глубине отсутствуют фото-

синтезирующие растения, но активно перемещаются представители животного мира. Нижняя граница биосферы в пределах литосферы лежит в среднем на глубине 6–7 км от поверхности суши и 0,5 км ниже океанского дна. О более глубоком проникновении жизни в толщи литосферы сведения отсутствуют.

1.2. Химические элементы в биосфере

Из химических элементов, встречающихся в природе в существенных количествах (таких элементов около 50), примерно половину составляют *биогенные элементы*, жизненно необходимые организмам. Атомы остальных элементов не получили значительного распространения в живой природе и не представляют ценности для живой клетки, поэтому иногда их называют «второстепенными».

Биогенные элементы делят на макро-, микро- и ультрамикроэлементы. Основным критерием такого деления элементов является потребность в них организма, которую выражают в мг/кг массы или в мг/сутки. Потребность в макроэлементах составляет около 100 мг/сутки, а потребность в микроэлементах не превышает 5–10 мг/сутки.

К *макроэлементам* относят шесть основных элементов, из которых строятся биомолекулы клетки (белки, нуклеиновые кислоты, липиды и углеводы): углерод (C), водород (H), азот (N), кислород (O), сера (S) и фосфор (P). Эти элементы называют также *органогенами*, их содержание в организме составляет 97,4%. Для органогенов характерно образование водорастворимых соединений, что способствует их концентрированию в живых организмах. К макроэлементам относят также кальций (Ca), магний (Mg), натрий (Na), калий (K) и хлор (Cl). Содержание макроэлементов в организме превышает $10^{-2}\%$.

Содержание *микроэлементов* в организме варьирует в пределах от 10^{-3} до $10^{-5}\%$. К ним относятся йод (I), медь (Cu), мышьяк (As), фтор (F), бром (Br), стронций (Sr), барий (Ba), кобальт (Co). *Ультрамикроэлементы* – это элементы, содержание которых в организме ниже $10^{-5}\%$. К ним относятся ртуть (Hg), золото (Au), уран (U), торий (Th), радий (Ra) и др. В настоящее время ультрамикроэлементы объединяют с микроэлементами в одну группу.

Содержание макроэлементов в организме находится на постоянном уровне, и даже случайные существенные отклонения от этого уровня не вызывают серьезных последствий, в то время как даже незначительный недостаток или избыток микроэлементов приводит к заболеваниям. В организме основные макроэлементы представлены в основном органическими соединениями, а микроэлементы входят в состав сравнительно простых неорганических соединений, чаще всего координационных.

Следует отметить, что не всегда возможно четко разграничить макро- и микроэлементы, особенно если это деление применять к разным группам живых организмов.

Все химические элементы биосферы находятся в процессе *биогеохимического круговорота*, который функционирует под действием биологических и геологических факторов природной среды. Циклические перемещения (и/или превращения) химических элементов в биосфере обуславливают ее специфические свойства; все биогеохимические циклы в природе взаимосвязаны и в совокупности формируют устойчивую структуру биосферы в целом. Однако скорости обмена в биосфере для различных элементов могут заметно отличаться. Так, к *подвижным* элементам биосферы относят, например, хлор, серу, бор, бром, фтор, к *пассивным* – кремний, калий, фосфор, медь, никель, алюминий и железо.

Биогеохимические циклы химических элементов в биосфере не являются полностью замкнутыми; определенная доля вещества выходит из активного биосферного оборота в медленно текущий геологический цикл. Именно за счет неполной обратимости циклов в атмосфере постепенно накопились азот и кислород, а в литосфере – углерод (в форме угля и нефти) и другие химические элементы и их соединения. Вместе с тем следует иметь в виду, что доля вещества, выходящего из биосферного цикла (длительностью от десятков и сотен до нескольких тысяч лет) в геологический цикл (длительностью в миллионы лет), в год относительно невелика, и лишь громадное время истории развития биосферы позволило осуществить подобные биогенные накопления химических элементов в атмосфере и литосфере.

1.3. Хемосфера

Все присутствующие в биосфере химические вещества как природные, так и привнесенные в нее человеком в сумме составляют *хемосферу*. Человеком синтезировано и выделено из природных источников свыше 21 млн. химических веществ и ежегодно эта цифра возрастает на 5%, следовательно, в биогеохимические циклы включается большой перечень синтетических соединений, не известных для целинных природных сред. В настоящее время антропогенные выбросы в биосферу различных химических элементов и соединений достигли уровней, соизмеримых с естественными биогеохимическими потоками соответствующих веществ, а в ряде случаев они превосходят естественные потоки. Все это говорит о том, что деятельность человека активно увеличивает потенциал хемосферы.

Все вещества, составляющие хемосферу, можно условно разделить на четыре группы:

- безвредные для человека;
- опосредованно действующие на человека через ухудшение качества среды его обитания;
- непосредственно воздействующие на человека как на живой объект;
- вещества неопределенного характера действия (отсутствуют полные сведения об их токсичности, поведении в биосфере и т.п.).

Необходимо учитывать, что вещества-загрязнители в природной среде подвергаются воздействию комплекса биотических и абиотических факторов среды, в результате чего могут трансформироваться, причем их трансформация может протекать двумя параллельными и взаимосвязанными путями:

- химическими превращениями под воздействием света, кислотно-основных свойств среды, температуры, радиации и пр.;
- биохимическими превращениями внутри живых организмов (биотрансформация).

Следует особо отметить, что продукты трансформации могут иметь измененную экологическую роль и биологическую активность по отношению к живой природе.

Литература: [7].

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АТМОСФЕРЫ

2.1. Состав атмосферы

Атмосфера – газовая оболочка Земли, удерживаемая силой ее притяжения. Земная атмосфера простирается на высоту 1,5–2 тыс. км от поверхности Земли, то есть составляет около 1/3 радиуса нашей планеты. Суммарная масса атмосферы определяется по силе давления на поверхность Земли и равняется $5,15 \cdot 10^{15}$ т, что составляет примерно одну миллионную часть массы Земли.

Атмосферный воздух – это механическая смесь газов с взвешенными каплями воды, пыли, кристаллами льда и пр. Состав атмосферы претерпевал серьезные изменения в различные геологические эпохи. В настоящее время он находится в состоянии динамического равновесия, поддерживаемого в результате действия живых организмов, геохимических явлений и хозяйственной деятельности человека. *Главными компонентами* атмосферы являются азот, кислород и аргон. На долю всех остальных компонентов приходится менее 0,1% (об.), тем не менее, они играют важную роль в процессах, протекающих в атмосфере. *Постоянными компонентами* атмосферы называются газы, которые постоянно содержатся в атмосфере, и объемные концентрации которых остаются практически неизменными вплоть до высоты 100 км (табл. 1).

Таблица 1

Состав атмосферы (по постоянным компонентам)
вблизи земной поверхности

Компонент	Концентрация, % (об.)	Компонент	Концентрация, % (об.)
N ₂	78,11 ± 0,004	He	(5,24 ± 0,04) 10 ⁻⁴
O ₂	20,95 ± 0,001	Kr	(1,14 ± 0,01) 10 ⁻⁴
Ar	0,934 ± 0,001	H ₂	0,5 · 10 ⁻⁴
Ne	(18,18 ± 0,04) 10 ⁻⁴	Xe	(0,087 ± 0,01) 10 ⁻⁴

Содержание других компонентов в атмосфере, называемых «активными», существенно меняется в зависимости от многих факторов (сезона, географического положения, высоты над уров-

нем моря и др.). К *переменным компонентам* относятся вода, углекислый газ, озон и некоторые другие. Например, объемная концентрация углекислого газа в атмосфере, в зависимости от перечисленных условий, может изменяться в достаточно широких пределах: от 0,1 до 0,01%. Вода в атмосфере находится в твердом (лед, снег), жидком (капли) и газообразном (пар) состоянии, ее объемное содержание колеблется от 0 до 7%. Помимо постоянных и переменных компонентов в состав атмосферного воздуха входят также «случайные» компоненты, или *примеси*. Содержание примесей варьируется в широких пределах в зависимости от характера и количества источников их выделения, метеорологических условий и некоторых других факторов. К таким компонентам можно отнести: диоксид серы SO_2 , аммиак NH_3 , оксиды азота N_2O , NO , NO_2 , оксид углерода (II) CO и др. Антропогенное влияние на состав атмосферы ограничено в основном изменениями концентраций «активных» компонентов, т.е. переменных компонентов и примесей.

2.2. Единицы измерения концентраций газообразных компонентов в смеси

Для измерения содержания примесей в атмосфере используются:

- относительные величины объемной концентрации:
– *процентная концентрация*

$$[V_{\text{прим.}} / V_{\text{возд. смеси}}] 100 \%$$

показывает количество объемов данной примеси в ста объемах газовой смеси;

- *промилле*

$$[V_{\text{прим.}} / V_{\text{возд. смеси}}] 1000 \%$$

показывает количество объемов данной примеси в одной тысяче объемов газовой смеси;

- *миллионная доля, или число частей на миллион*

$$[V_{\text{прим.}} / V_{\text{возд. смеси}}] 10^6 \text{ млн}^{-1}$$

показывает количество объемов данной примеси в одном миллионе объемов газовой смеси;

– *миллиардная доля, или число частей на миллиард*

$$[V_{\text{прим.}} / V_{\text{возд. смеси}}] 10^9 \text{ млрд}^{-1}$$

показывает количество объемов данной примеси в одном миллиарде объемов газовой смеси. Две последние единицы выражения объемной концентрации в англоязычном варианте называются *ppm* (parts per million) и *ppb* (parts per billion) соответственно;

- массовая концентрация

$$[m_{\text{прим}} / V_{\text{возд. смеси}}]$$

определяет массу соответствующей примеси в единице объема воздушной смеси ($\text{мг}/\text{м}^3$, $\text{мкг}/\text{м}^3$);

- счетная концентрация

$$[N_{\text{прим}} / V_{\text{возд. смеси}}] 100 \%$$

показывает количество молекул данной примеси в см^3 или м^3 воздушной смеси ($\text{мол.}/\text{см}^3$, $\text{мол.}/\text{м}^3$ или см^{-3} и м^{-3} соответственно);

- парциальное давление газовой примеси в воздушной смеси p_i – давление, которое производил бы этот газ, занимая при тех же физических условиях объем всей газовой смеси (Па, кПа или внесистемные единицы измерения – атм., мм рт. ст. и др.).

2.3. Время пребывания примесей в атмосфере

Одним из важных показателей, характеризующих поведение примесей в атмосфере, является их время пребывания в рассматриваемом объеме атмосферы (τ). В случае динамического равновесия – равенства скоростей поступления примеси из всех возможных источников и суммарного стока примеси из атмосферы – время пребывания примеси и ее общая масса в атмосфере связаны уравнением:

$$Q_{\text{ист.}} = Q_{\text{сток}} = A/\tau,$$

где $Q_{\text{ист.}}$ и $Q_{\text{сток}}$ – потоки в атмосферу и из нее, т. е. скорости поступления и стока вещества соответственно (единицы массы/единицы времени); A – общее количество данного компонента

в атмосфере (единицы массы). Вещества с большим временем пребывания могут накапливаться в относительно высоких концентрациях по сравнению с теми компонентами, время пребывания которых меньше. При этом для компонентов с большим временем пребывания характерно высокое постоянство концентраций над всем земным шаром вследствие хорошего перемешивания. Компоненты с малым временем пребывания, как правило, отличаются высокой реакционной способностью, что приводит к появлению в атмосфере новых веществ – продуктов их химического превращения.

Таблица 2

Время пребывания некоторых компонентов атмосферы

Компонент	Время пребывания	Компонент	Время пребывания
N ₂ O	100 лет	SO ₂	3–7 дней
CO ₂	4 года	NO, NO ₂	4 дня
CH ₄	3,6 года	HCl	4 дня
CO	0,1–3 года	NH ₃	2 дня
НСООН	10 дней	H ₂ S	1 день

2.4. Строение атмосферы

В вертикальном направлении атмосфера неоднородна и характеризуется слоистым строением. Деление атмосферы на слои основано на характере изменения температуры с высотой. Нижний слой атмосферы, прилегающий к земной поверхности, называется *тропосферой*. В пределах тропосферы происходит понижение температуры со средним градиентом 0,6°C/100 м. Верхняя граница тропосферы проходит на уровне 16–18 км над экватором, 10–12 км в умеренных широтах и 8–10 км над полюсами Земли. В тропосфере содержится около 80% массы всего атмосферного воздуха, основное количество атмосферных примесей и практически весь водяной пар. Именно в этой части атмосферы на высоте 10–12 км формируются облака. Тропосфера хорошо перемешана из-за конвекции. Именно в этом атмосферном слое существуют различные формы жизни, поэтому тропосферу (точнее, ее нижнюю часть) относят к биосфере. К верхней границе тропосферы примыкает относительно тонкий слой, в пределах которого температура практически не изменяется, – *тропопауза*.

Затем следует *стратосфера* до высоты около 55 км от поверхности Земли. В пределах стратосферы температура воздуха повышается с градиентом $0,1-0,2^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ и у верхней границы достигает положительных значений. На стратосферный слой приходится 19% массы атмосферы; содержание водяного пара в стратосфере ничтожно мало. Содержание азота и кислорода в стратосфере по сравнению с тропосферой уменьшается, а содержание водорода, гелия и других легких газов увеличивается. Стратосфера характеризуется повышенным содержанием озона по сравнению с его содержанием в тропосфере. Максимальная концентрация молекул озона приходится на высоты от 15 до 35 км (так называемый озоновый экран). Озон интенсивно поглощает радиацию на участке солнечного спектра с длиной волны менее 320 нм, что и вызывает разогрев стратосферы. Следствием повышения температуры с высотой в пределах стратосферы является большая устойчивость к вертикальному перемешиванию в этой области, поскольку более тяжелый холодный воздух в ее нижней части не склонен подниматься вверх. Низкое содержание основных атмосферных газов в стратосфере делает ее особо чувствительной к примесям: даже относительно небольшие количества следовых загрязнителей могут оказать существенное влияние на состояние стратосферного слоя. Выше стратосферы следует тонкий слой с практически постоянной температурой, называемый *стратопавзой*. Очень часто тропосферу и стратосферу объединяют в одну группу и называют *нижними слоями атмосферы*.

После стратопавзы температура вновь начинает понижаться с градиентом $0,2-0,3^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ до уровня 85 км над поверхностью Земли (*мезосфера*), проходит через слой с практически неизменными значениями (*мезопавза*) и далее увеличивается с градиентом $0,32^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ до высоты 500 км (*термосфера*). В составе мезосферы и термосферы преобладают гелий и водород; часть молекул под воздействием энергии космического излучения превращается в ионы, поэтому мезосферу и термосферу часто объединяют понятием *ионосфера*.

Самая верхняя, сильно разреженная часть атмосферы составляет *экзосферу*, в которой преобладают газы в атомарном состоя-

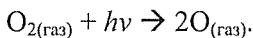
нии. Газы экзосферы затем рассеиваются в межпланетном пространстве.

В реальных условиях границы соответствующих слоев атмосферы не являются строго фиксированными, но температурные профили в слоях остаются неизменными. Следует отметить, что границы между разными областями атмосферы хоть и достаточно условны, тем не менее, они имеют важное значение, поскольку перемешивание атмосферы через эти границы происходит сравнительно медленно.

2.5. Диффузное разделение атмосферы

До высот около 90 км средняя относительная молекулярная масса атмосферы остается приблизительно такой же, как и на уровне моря, т.е. составляет 28,95 а.е.м., а на высоте более 90 км — резко уменьшается. Таким образом, нижние слои атмосферы более плотные, чем верхние; в них сосредоточена основная масса атмосферы. Около 50% общей массы атмосферы приходится на нижний слой толщиной всего 5 км, а масса слоя в 30 км составляет примерно 90% всей массы атмосферы. Таким образом, в пределах атмосферы наблюдается *диффузное разделение*: в нижних слоях атмосферы преобладают более тяжелые газы, а в верхних — более легкие атомы и молекулы. Например, гелий, содержание которого в атмосфере на уровне моря чрезвычайно мало, на высотах от 500 до 1000 км становится важнейшим компонентом атмосферы.

Изменение состава атмосферы по высоте вызывается также и химическими превращениями. Электромагнитное излучение Солнца и выбрасываемые им частицы высокой энергии бомбардируют атмосферу и поглощаются ею. Поглощение энергии приводит к диссоциации молекул, а также к ионизации молекул и атомов; по мере протекания процессов подобного типа средняя молекулярная масса атмосферы уменьшается, например:



Распределение концентраций компонентов атмосферы по высоте имеет вид:

$$N_h = N_0 \exp[-Mgh / RT],$$

где N_0 – количество молекул газа в единице объема на высоте $h = 0$ (на уровне моря), M – молярная масса газа, g – ускорение свободного падения, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Распределение давления в атмосфере по высоте описывается барометрической формулой:

$$p_h = p_0 \exp[-\rho_0 g h / p_0],$$

где p_0 и ρ_0 – давление и плотность на уровне моря ($p_0 = 101,3$ кПа). Вначале атмосферное давление падает намного быстрее, чем на больших высотах. Такая особенность атмосферы объясняется ее сжимаемостью. Так, уже на высоте 5,8 км падение давления составляет 50% от первоначального значения у поверхности Земли.

Литература: [2], [3], [4], [8].

ПРИРОДНЫЕ И АНТРОПОГЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ АТМОСФЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ

По происхождению источники примесей принято подразделять на две категории: *природные* (являющиеся результатом естественных природных процессов и явлений) и *антропогенные* (являющиеся результатом производственной деятельности человека). Некоторые источники сложно отнести к одной из указанных категорий: например, лесные пожары, особенно если леса были посажены искусственно или пожар возник вследствие человеческой деятельности.

3.1. Природные источники

Природные источники атмосферных примесей подразделяются на геохимические и биологические.

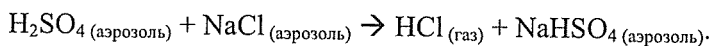
3.1.1. Геохимические источники

К геохимическим источникам относятся:

- пыль; под атмосферной пылью понимают взвешенные в воздухе твердые частицы с диаметром более 1 мкм. Частицы пыли трудно классифицировать химически: они могут представлять собой как частицы кварца, органические молекулы различного происхождения, так и другие вещества. Время пребывания частиц пыли в атмосфере зависит от их величины, плотности, скорости распространения ветров, а также от того, на какую высоту частицы пыли были подняты первоначально. Более крупные частицы обычно оседают в течение часов или суток; тем не менее, они могут переноситься на сотни километров, если изначально оказались на большой высоте. Например, пыль пустыни Сахара (частицы с диаметром более 12 мкм) можно обнаружить на юге США, в Центральной и Латинской Америке. Ежегодная масса атмосферной пыли, выносимой из Сахары, составляет от 100 до 400 Мт. При этом пыль частично остается сухой, а частично – вымывается из атмосферы дождями. Частицы меньших размеров

(с диаметром до 1 мкм) в гораздо меньшей степени подвержены действию атмосферных осадков и пребывают в нижних слоях атмосферы в среднем 10–20 суток;

- морской аэрозоль; частицы соли из океанов (кристаллы NaCl) гигроскопичны и с водой образуют концентрированный капельный раствор (аэрозоль). Частицы аэрозоля (диаметр таких частиц составляет 0,1–1 мкм) принимают участие в процессе образования облаков. При растворении в этих капельках в атмосфере сильных минеральных кислот (азотной или серной) могут протекать химические реакции:

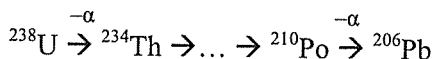


Этот процесс является важным источником хлороводорода в атмосфере. Помимо хлорида натрия морской аэрозоль содержит также значительные количества сульфатов магния MgSO_4 и кальция CaSO_4 ;

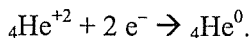
- метеориты – это сравнительно небольшой источник микрокомпонентов, но он играет важную роль в верхних слоях атмосферы, где плотность газов невысока, и даже небольшой вклад может быть очень значителен. В верхних слоях атмосферы металлы, привносимые с метеоритами, вступают в ряд химических реакций;

- наземные вулканы являются мощнейшим источником пыли, а также целого ряда газов: SO_2 , HCl , HF , H_2S . Все эти газы проявляют достаточно высокую химическую активность и вступают в ряд химических реакций в атмосфере. При вулканических извержениях частицы пыли и золы могут подниматься на высоту до 20 км и выше, т. е. проникать непосредственно в стратосферный слой. Время пребывания частиц пыли в стратосфере составляет 1–3 года. Необходимо отметить, что вулканы – это весьма непостоянный источник частиц как во времени, так и в пространстве;

- радиоактивные породы являются источником многих компонентов атмосферы, образующихся в результате последовательного α -распада, в том числе свинца:



(α -частицы представляют собой полностью ионизированные атомы гелия ${}^4\text{He}^{+2}$). В результате подобных серий радиоактивного распада накапливаются ядра гелия, которые после захвата электронов образуют атомы гелия, который поступает в атмосферу:



Гелий – достаточно легкий и инертный газ; поэтому он выносится в космос, не накапливаясь в атмосфере.

В табл. 3 приведен приток частиц в атмосферу из геохимических источников.

Таблица 3

Приток частиц в атмосферу из геохимических источников

Источник	Глобальный приток, Мт/год
Морской аэрозоль	1500
Пыль	750
Вулканическая пыль	50
Метеоритная пыль	1

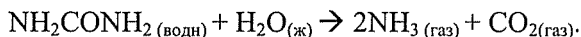
3.1.2. Биологические источники

К биологическим источникам относятся:

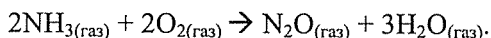
- зеленая биомасса; лесами выделяются разнообразные органические соединения в следовых количествах: альдегиды, карбоновые кислоты и др. Именно органические соединения – терпены (пинен и лимонен) придают лесам своеобразный аромат;

- микроорганизмы играют особенно важную роль в генерации атмосферных следовых газов. Например, значительные количества метана CH_4 образуются в результате разложения органической материи при непосредственном участии анаэробных микроорганизмов.

Типичным азотсодержащим соединением, которое накапливается в почве биологическим путем, является мочевины NH_2CONH_2 , которая в щелочных почвах гидролизует с образованием аммиака:



Некоторые микроорганизмы окисляют аммиак, используя его в качестве источника энергии в процессе дыхания:



Таким образом, деятельность микроорганизмов является биологическим источником оксида азота (I), важного и достаточно устойчивого газа тропосферы.

Деятельность микроорганизмов в океанах также является мощным источником следовых газов. Морская вода обогащена растворенными сульфатами и хлоридами (и, в меньшей степени, фторидами, бромиды и йодидами). Морские микроорганизмы используют эти элементы в метаболизме, в результате чего образуют серу- и галогенсодержащие следовые газы, поступающие в атмосферу. Органические сульфиды, продуцируемые морскими микроорганизмами, вносят особо существенный вклад в накопление серы в атмосфере. Наиболее типичным соединением является диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}$; это летучее соединение образуется морским фитопланктоном в верхних слоях океана.

3.2. Антропогенные источники

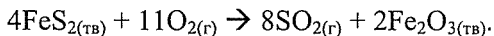
Наиболее крупными антропогенными источниками атмосферных примесей являются предприятия теплоэнергетики, черной и цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности, а также транспорт. Перечисленные отрасли являются источниками антропогенных примесей прямого воздействия на атмосферу. Каждый из этих источников или отраслей производства характеризуется выбросами специфических примесей; состав последних насчитывает десятки тысяч веществ, выявление и идентификация которых бывают затруднительны. Ниже будут рассмотрены лишь некоторые антропогенные источники атмосферных примесей.

3.2.1. Предприятия теплоэнергетики

Предприятия теплоэнергетики занимают ведущее место по загрязнению воздушного бассейна оксидами серы. На долю тепловых электростанций приходится 87% ежегодного антропогенного выброса оксидов серы в атмосферу.

Оксиды серы поступают в атмосферу в основном при сжигании богатых серой видов горючего. Так, содержание серы в углях

колеблется от 0,5 до 6%; среднее содержание серы в углях, идущих на получение электроэнергии, составляет 2,5%. Таким образом, при сгорании в топках электростанций каждого миллиона тонн угля выделяется 25 тыс. т серы (в расчете на элементную серу). Чаще всего сера в ископаемом топливе представлена в виде минерала пирита FeS_2 :



Сера также содержится в сырой нефти, однако ее содержание не превышает 1%. При перегонке нефти большая часть серы удаляется из легких фракций (бензин и керосин) и концентрируется в тяжелой фракции – мазуте. Содержание серы в мазуте может составлять от 0,5 до 5%.

При сжигании угля или нефти сера, содержащаяся в них, окисляется в основном до оксида серы (IV). До оксида серы (VI) в процессе первоначального горения топлива окисляется менее 3% серы. Диоксид серы существует в атмосфере от нескольких часов до нескольких дней в зависимости от влажности и других характеристик атмосферы. Переносу SO_2 на дальние расстояния и его рассеянию в верхней части тропосферы способствуют высокие дымовые трубы, что снижает локальное загрязнение атмосферы; с другой стороны, за счет рассеяния серосодержащих соединений увеличивается время их пребывания в атмосфере.

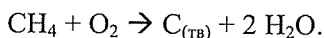
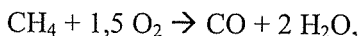
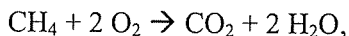
Если оценивать содержание серы в различных видах топлива, то с этой точки зрения самым экологически чистым топливом является природный газ, который, в отличие от угля и нефти, практически не содержит серы.

3.2.2. Транспорт

Транспорт играет ведущую роль в загрязнении атмосферы оксидом углерода (II), оксидами азота и серы. До 92% CO , 63% углеводородов, а также до 46% оксидов азота, ежегодно поступающих в атмосферу из антропогенных источников, приходится на долю автомобильного транспорта. При этом автомобильные выхлопные газы представляют собой смесь примерно 200 веществ. Газы автотранспорта остаются в приземном слое атмосферы, что затрудняет их рассеивание. Узкие улицы и высокие зда-

ния также способствуют удерживанию токсичных соединений выхлопных газов в зоне дыхания пешеходов.

Образование оксида углерода (II) происходит в результате неполного сгорания топлива в двигателе; часть углеводов при этом превращается в сажу:



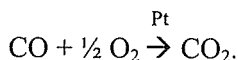
Следует отметить, что выше приведены не истинные уравнения реакций, а лишь их упрощенные схемы, в которых для обозначения топлива использована формула простейшего предельного углеводорода – метана. Стехиометрическое соотношение же бензина (который является смесью легких углеводородов) и воздуха для обеспечения полного сгорания бензина равно примерно 1:15 (в массовых долях).

Обычно движение любого транспортного средства с постоянной скоростью характеризуется минимумом выделений. В условиях же автомобильных «пробок», в которых машины часто останавливаются и трогаются вновь, выхлоп резко возрастает. Исследование химического состава автомобильных выхлопов показало, что наиболее вредными являются выхлопы во время работы двигателя на холостом ходу.

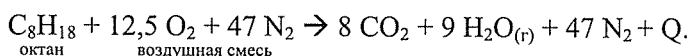
Оксид углерода (II) – бесцветный, не имеющий запаха газ. Это высокотоксичное соединение; оксид углерода (II) обладает специфической способностью прочно связываться с гемоглобином – белком, выполняющим функцию переносчика кислорода в крови, образуя карбоксигемоглобин. Способность CO связываться с гемоглобином крови человека приблизительно в 210 раз выше, чем у кислорода. Вследствие этого относительно небольшое количество CO может лишить активности существенную часть гемоглобина крови, обеспечивающего снабжение организма кислородом. Ухудшение физиологических функций организма наблюдается уже при концентрации CO, равной 17 млн^{-1} , что ниже уровня концентраций во многих крупных городах России. Содержание CO около 100 млн^{-1} вызывает головную боль и снижает умственную

деятельность. После 2 ч пребывания в среде СО способность крови переносить кислород снижается на 90% по сравнению с нормой.

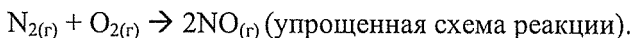
Для уменьшения выброса оксида углерода (II) в атмосферу в настоящее время практически повсеместно применяются каталитические преобразователи, в которых происходит дальнейшее окисление выхлопных газов в воздушной смеси в присутствии катализатора:



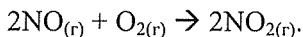
Топливо для двигателей внутреннего сгорания состоит в основном из углеводородов, при полном сгорании которых образуются диоксид углерода и вода:



Азот не вступает в реакцию горения, но он присутствует в воздушной смеси и нагревается в процессе горения топлива. Но горение топлива в двигателе нельзя считать управляемым процессом, и фронт огня, распространяющийся от искры, достигает температуры около 2230°C. В условиях таких высоких температур в результате взаимодействия азота с кислородом воздуха происходит образование оксида азота (II), количество которого достигает максимума при горении в небольшом избытке воздуха:



В принципе возможно дальнейшее окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV), но оно протекает в незначительной степени, поскольку для протекания этого процесса требуется высокая температура, а выхлопные газы, покидающие двигатель, быстро остывают:



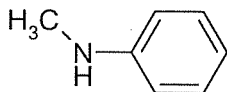
Таким образом, химический состав автомобильных выхлопных газов определяется соотношением объемов воздуха и горючего в рабочей газо-жидкостной смеси, а также условиями ее сгорания в двигателе. Если повышать соотношение воздуха и горючего (т.е. расходовать горючее экономно), добиваясь более полного сгорания последнего, в результате образуется большее ко-

личество оксидов азота. Если же смесь горючего с воздухом обогащается горючим, выделение оксидов азота снижается, но одновременно увеличивается количество CO. Вопрос о химическом составе автомобильных выхлопов еще более усложняется тем, что в значительной степени он зависит от режима работы автомобильного двигателя. Так, наихудший режим по выбросу оксида азота соответствует повышенной и средней скорости, в то время как холостой ход и снижение скорости приводят к самым высоким выбросам углеводородов и CO.

Весьма опасной составной частью автомобильных выхлопных газов могут стать и разнообразные вещества – антидетонаторы, добавляемые к бензинам с целью повышения их октанового числа. Так, до недавнего времени в качестве антидетонационных добавок широко использовались тетраэтилсвинец (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$ и тетраметилсвинец $Pb(CH_3)_4$. При сгорании топлива, содержавшего перечисленные выше соединения, происходило образование соединений свинца, выделявшихся в атмосферу в виде макрочастиц. При этом около 80% из них, имея диаметр менее 0,9 мкм, участвовало в образовании атмосферных аэрозолей. Таким образом, выхлопные газы автомобилей, работавших на бензинах с подобными антидетонационными добавками, служили источником 90% всего свинца, поступавшего в атмосферу.

Свинец – кумулятивный яд: он постепенно накапливается в организме человека, поскольку скорость его естественного выведения очень низка. Особенно чувствительны к повышенному содержанию свинца дети: даже сравнительно низкие его концентрации приводят к снижению их умственных способностей.

В настоящее время ведутся активные работы по разработке и внедрению эффективных и более безопасных с экологической точки зрения антидетонационных присадок. Так, достаточно широко используется ММА –



– монометиланилин.

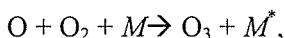
Литература: [2], [4], [7].

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. Важной особенностью озона является его способность поглощать излучение; максимум поглощения наблюдается при длинах волн в диапазоне 200–310 нм (ультрафиолетовое излучение):



В зависимости от энергии поглощенного кванта образующийся атом кислорода может находиться в основном (O) или в возбужденном (O*) состоянии. Атомы кислорода в основном состоянии, образующиеся в реакции разложения молекулы озона, могут принимать участие в синтезе озона:



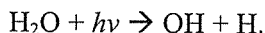
где *M* – так называемое «третье тело», присутствие которого необходимо для отвода части энергии, выделяющейся в этом процессе. В этом качестве выступают молекулы азота и кислорода, которых в атмосфере значительно больше, чем других газов. Участие возбужденных атомов кислорода не приводит к синтезу озона, поскольку в этом случае даже перераспределением энергии при участии третьего тела не удастся стабилизировать молекулу озона.

Реакции образования и разложения озона называют *нулевым циклом озона* (в этом цикле не происходит изменение химического состава системы). Общим результатом нулевого цикла озона является преобразование ультрафиолетового излучения Солнца в тепловую энергию. Именно озоновый цикл в стратосфере ответственен за повышение температуры, которая достигает максимума к стратопаузе. Но этот цикл может нарушаться при наличии в стратосфере некоторых примесей. Примеси, способные реагировать с атомарным кислородом стратосферы, могут препятствовать образованию озона, тем самым способствуя истощению озонового слоя стратосферы.

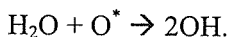
Максимум поглощения ультрафиолетового излучения озоном близок к максимуму поглощения для ДНК – дезоксирибонуклеиновой кислоты (260 нм); озон защищает ДНК – носитель генетической информации всего живого – от индуцируемых УФ-излучением биохимических изменений, вызывающих мутации. В ходе эволюции Земли живые существа смогли выйти из морей (также поглощающих УФ-излучение) на сушу только тогда, когда над Землей возникла первая озоновая оболочка. Таким образом, стратосферный озоновый слой над Землей следует рассматривать как необходимую предпосылку существования жизни на суше; уменьшение количества озона в этом атмосферном слое может представлять серьезную опасность для биосферы. Так, разрушение озонового слоя на 50% повлечет за собой увеличение дозы УФ-облучения на поверхности Земли в 10 раз.

4.1. Водородный цикл разрушения озона

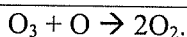
При поглощении кванта света с длиной волны менее 240 нм молекулы воды, присутствующие в стратосфере в незначительных количествах, могут распадаться с образованием гидроксидного радикала и атомарного водорода:



Гидроксидные радикалы образуются также и при взаимодействии молекул воды с возбужденным атомом кислорода:

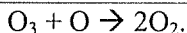
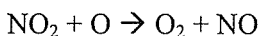


Образовавшиеся гидроксидные радикалы могут вступать в реакцию с озоном с образованием гидропероксидного радикала, который затем взаимодействует с атомарным кислородом в основном состоянии. Таким образом, водородный цикл замыкается, но при этом полностью нарушается нулевой цикл озона:

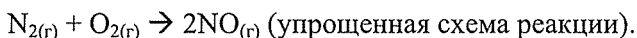


4.2. Азотный цикл разрушения озона

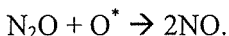
Оксид азота (II) в стратосфере также нарушает нулевой цикл озона:



Опасность для озонового слоя представляют только образующиеся непосредственно в стратосфере оксиды азота. Оксиды азота, образовавшиеся в тропосфере, не могут достигнуть стратосферного слоя, поскольку они характеризуются малым временем пребывания в атмосфере. Оксид азота (II) попадает непосредственно в стратосферу из двигателей сверхзвуковой авиации, где он образуется в условиях очень высоких температур из азота и кислорода воздушной смеси:



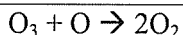
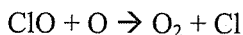
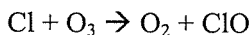
Среди оксидов азота, образующихся на поверхности Земли, опасность для озонового слоя представляет лишь имеющий достаточно большое время пребывания и поэтому способный достичь зоны максимальной концентрации озона оксид азота (I). Этот газ образуется в почвах в результате жизнедеятельности микроорганизмов; при взаимодействии с атомом кислорода в возбужденном состоянии он превращается в оксид азота (II), который и инициирует азотный цикл разрушения озона:



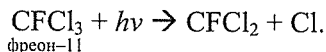
Следует отметить, что оксид азота (I) образуется на поверхности Земли также и вследствие процессов сгорания топлива в воздушной смеси в автомобильных двигателях с каталитическими преобразователями.

4.3. Хлорный цикл разрушения озона

Хлорный цикл разрушения озона, как следует из его названия, инициируется в стратосфере атомами хлора:



Атомарный хлор в стратосфере образуется при фотохимическом разложении ряда хлорфторуглеводородов (фреонов), которые в течение длительного времени использовали в качестве распылителей при изготовлении аэрозольных упаковок, как вспенивающие добавки при производстве пенопластов и каучука, а особенно широко – в холодильных установках в качестве охлаждающих веществ. Это нетоксичные, пожаро- и взрывобезопасные соединения, обладающие низкой реакционной способностью. Из-за химической инертности этих соединений долгое время предполагалось, что они будут абсолютно безвредны для окружающей среды. Но именно благодаря малой химической активности и большому времени пребывания (100 лет и более) эти соединения успевают достигнуть стратосферы. Попадая в стратосферу, хлорфторуглеводороды поглощают УФ-излучение в области 190–220 нм, что приводит к реакциям фотодиссоциации с образованием атомарного хлора:

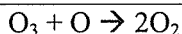
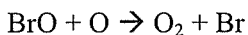
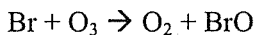


фреон-11

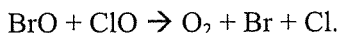
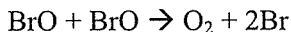
В настоящее время производство озоноразрушающих фреонов практически прекращено. Вместо них в соответствующих областях промышленности используются зачастую менее эффективные, но более безопасные органические соединения. Например, введение в молекулы хлорфторуглеводородов атомов водорода делает соединения более реакционноспособными, что значительно уменьшает его время жизни в тропосфере; соединения подобного состава не способны достичь стратосферы и повлиять на содержание в ней озона. Другой способ снижения опасности фреонов для стратосферного озона состоит в полной или частичной замене атомов хлора в молекулах этих веществ.

4.4. Бромный цикл разрушения озона

Бромный цикл разрушения стратосферного озона аналогичен хлорному циклу:



Его отличительная особенность состоит в том, что оксид брома, в отличие от оксида хлора, может вступить в реакцию не только с атомарным кислородом в невозбужденном состоянии, но и с другими молекулами оксидов брома и хлора, что приводит к образованию двух атомов галогена:



Таким образом, бром потенциально наиболее опасен для озонового слоя. Но влияние этого цикла на стратосферный озон в настоящее время проявляется в меньшей степени, чем влияние других циклов. Это связано с меньшим содержанием брома в стратосфере.

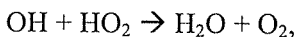
Основными источниками брома в стратосфере являются бромсодержащие органические соединения, используемые для тушения пожаров (галоны). Эти соединения, как и фреоны, устойчивы в тропосфере, имеют большое время жизни и после попадания в стратосферу подвергаются фотодиссоциации с образованием атомов брома, которые и инициируют бромный цикл разрушения стратосферного озона.

Следует особо отметить, что все описанные выше процессы носят цепной характер и, следовательно, активные частицы в них не расходуются. Это означает, что одна молекула загрязнителя может отвечать за разрушение большого числа молекул озона; следовательно, присутствие в стратосфере даже следовых количеств загрязнителей может стать причиной серьезных последствий. Каждая из активных частиц может многократно (до 10^7 раз) инициировать цикл разрушения озона, пока не будет выведена из зоны с максимальным содержанием озона, где ее присутствие наиболее опасно.

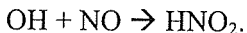
4.5. Обрыв цепи в процессах, вызывающих разрушение озона

Как уже было отмечено, процессы разрушения озона в стратосфере имеют цепной характер и, если бы не протекали реакции, приводящие к обрыву реакционных цепей, весь озон был бы разрушен.

Так, гидроксидный и гидропероксидный радикалы, являющиеся активными частицами водородного цикла, могут вступать во взаимодействие как друг с другом

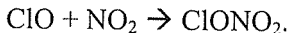


так и с другими компонентами атмосферного воздуха, например, с оксидом азота (II):



Протекание последнего процесса приводит к образованию временного резервуара для активных частиц водородного и азотного циклов, поскольку азотистая кислота сравнительно легко разлагается с образованием исходных частиц. Окончательный обрыв цепи в этом случае может наступить только в результате вывода временных резервуаров из зоны с максимальной концентрацией озона.

Особое значение для обрыва цепи имеет взаимодействие между оксидами хлора (II) и азота (IV), являющимися активными частицами хлорного и азотного циклов разрушения озона соответственно:



Эта реакция приводит к образованию сравнительно устойчивого и инертного по отношению к озону соединения – хлористого нитрозила. Однако при определенных условиях этот резервуар активных частиц также может быть разрушен.

Литература: [2], [3], [8].

ХИМИЯ ТРОПОСФЕРЫ

5.1. Процессы окисления примесей в тропосфере

Большинство газообразных примесей, поступающих из различных источников в атмосферу, находится или в восстановленной форме (H_2S , NH_3 , CH_4 , HCl и др.), или в виде оксидов элементов с низкой степенью окисления (NO , CO , SO_2 и др.). В то же время анализ атмосферных осадков показывает, что возвращаемые на поверхность планеты примеси представлены в основном соединениями элементов в высокой степени окисления, т.е. их окисленными формами, например: серная кислота и сульфаты, азотная кислота и нитраты, оксид углерода (IV). Таким образом, тропосфера играет роль глобального окислительного резервуара планеты. Процессы окисления примесей в тропосфере могут протекать:

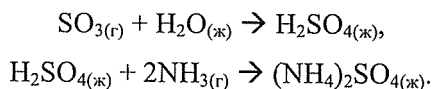
- непосредственно в газовой фазе;
- в растворе, если окислению частиц предшествует их абсорбция частицами воды;
- на поверхности твердых частиц, если окислению предшествует адсорбция примесей.

Несмотря на то что кислород занимает второе место по содержанию в атмосфере после азота, молекулы кислорода редко являются непосредственной причиной окисления примесей в газовой фазе. Основную роль в таких процессах играют свободные радикалы (одной из таких активных частиц является гидроксидный радикал OH ; экспериментальные данные показывают, что концентрация гидроксидного радикала в тропосфере составляет $(0,5-5) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$). Имея по одному неспаренному электрону на внешнем электронном уровне, свободные радикалы являются сильными окислителями и принимают активное участие в процессах окисления примесей в тропосфере.

5.2. Трансформация неорганических соединений серы в тропосфере

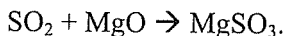
Примерно 65% всех поступлений неорганических соединений серы в атмосферу, в основном в форме диоксида серы, приходится на долю антропогенных источников. Биологические источники выделяют серу в атмосферу в основном в форме сероводорода, а геохимические (морской аэрозоль) – в виде сульфатов магния и кальция.

Все процессы окисления неорганических соединений серы в газовой фазе осуществляются с участием свободных радикалов в качестве окислителей. При этом сероводород H_2S окисляется до оксида серы (IV) SO_2 , а оксид серы (IV) – до оксида серы (VI) SO_3 . Механизмы этих процессов достаточно сложны, поэтому в рамках данного курса не приводятся. Оксид серы (VI) легко взаимодействует с частицами атмосферной влаги и образует растворы серной кислоты, которые, реагируя с аммиаком или ионами металлов, присутствующими в частицах атмосферной влаги, частично переходят в сульфаты (чаще всего, аммония, натрия, кальция):



Окисление в жидкой фазе происходит после предварительной абсорбции диоксида серы каплями атмосферной влаги. В дождливую погоду и при высокой влажности этот путь окисления может стать основным. В качестве окислителя в этом случае выступает атмосферный кислород или пероксид водорода H_2O_2 . Конечным продуктом окисления, как и в случае окисления в газовой фазе, является серная кислота, которая в дальнейшем может перейти в сульфаты.

Окисление в твердой фазе происходит после предварительной адсорбции диоксида серы на твердых частицах, в роли которых могут выступать оксиды металлов:



Оксиды железа, алюминия, хрома, марганца и некоторых других металлов выступают в качестве гетерогенных катализаторов, резко ускоряя процессы окисления диоксида серы в твердой фазе, т.е. процессы перехода сульфитов в соответствующие сульфаты. Поэтому этот процесс окисления диоксида серы играет основную роль в сильно запыленном воздухе, содержащем значительные количества оксидов металлов.

Серная кислота является основным компонентом, приводящим к закислению атмосферных осадков. Уменьшение в результате кислотных осадков pH пресноводных водоемов приводит к уменьшению количества обитающих там рыб, что, в свою очередь, оказывает ощутимое воздействие на другие звенья экологической цепочки; кислотные дожди приводят к гибели растений (главным образом хвойных деревьев). Под действием кислотных дождей ускоренно корродируют металлоконструкции, нарушается целостность покрытий из краски, разрушаются здания и памятники архитектуры, поскольку серная кислота превращает карбонатные горные породы в гипс – менее прочный и более растворимый материал (слой гипса может повреждать до 10 см толщи карбонатных пород):

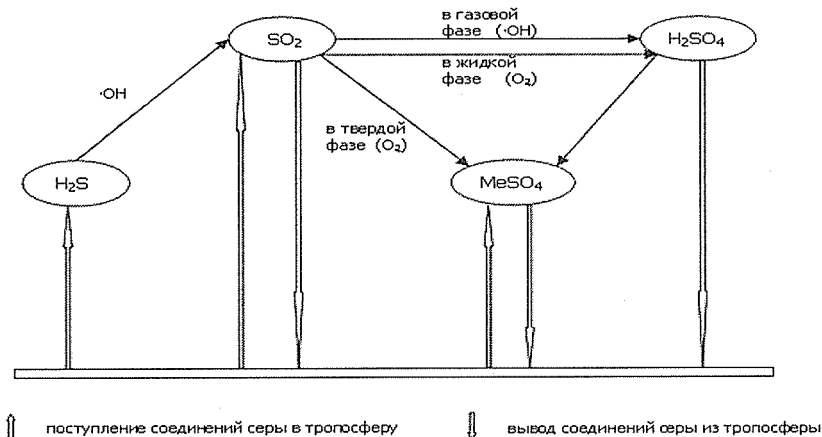
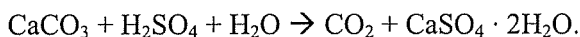
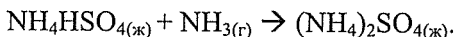
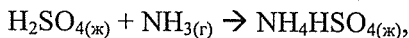


Рис. 1. Тропосферный цикл неорганических соединений серы

В регионах, в атмосфере которых содержатся достаточные количества аммиака, кислотные осадки обуславливают образование плотных туманов из-за рассеянного в воздухе сульфата аммония:



Для газообразных соединений серы и для твердых частиц возможен и прямой вынос из атмосферы на подстилающую поверхность, называемый сухим осаждением.

Диоксид серы, а также продукт его окисления в условиях повышенной влажности воздуха в сочетании с твердыми атмосферными примесями (сажей) образуют смог (*от англ. smoke* – дым, *fog* – туман) – токсический туман. SO_2 наиболее опасен для здоровья людей, страдающих заболеваниями дыхательных путей. Оксиды серы вызывают затруднение дыхания из-за возрастающего сопротивления продвижению воздуха по дыхательным путям. Диоксид серы вызывает спазмы дыхательных путей уже при содержании около $2\text{--}5 \text{ млн}^{-1}$. При повышении концентрации сильные спазмы ограничивают продвижение воздуха в легкие. Установлена линейная корреляция между концентрацией SO_2 в воздухе и частотой заболевания населения хроническим бронхитом:

$$Y = 14,5 C(\text{SO}_2) - 1,3,$$

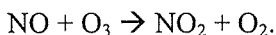
где Y – процент заболевания бронхитом, $C(\text{SO}_2)$ – концентрация диоксида серы в воздухе, мг/м^3 . Зимой 1952 года в Лондоне в результате образования смога погибло 3200 человек.

5.3. Трансформация неорганических соединений азота в тропосфере

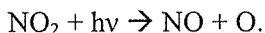
Неорганические соединения азота в тропосфере представлены в основном оксидами азота (наиболее устойчивыми в условиях тропосферы являются N_2O , NO , NO_2), аммиаком и солями аммония, а также азотной кислотой и нитратами. Аммиак и оксид азота (I) в тропосферу поступают преимущественно из биологических источников, в основном благодаря процессам денитрификации почв с участием микроорганизмов. Поступления в тропо-

сферу других оксидов азота из природных и антропогенных источников происходят в соизмеримых количествах. При этом и природные, и антропогенные выбросы преимущественно содержат оксид азота (II) NO.

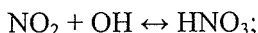
В тропосфере окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV) может происходить как при взаимодействии с гидропероксидным радикалом, так и при взаимодействии с озоном:



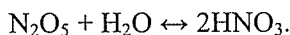
Диоксид NO₂ при поглощении излучения с длиной волны менее 398 нм подвергается фотодиссоциации с образованием оксида азота (II) и атомарного кислорода в невозбужденном состоянии:



Важной частью тропосферного цикла неорганических соединений азота является образование азотной кислоты. Примерно 44% азотной кислоты в тропосфере образуется в результате взаимодействия диоксида азота с гидроксильным радикалом; часть азотной кислоты вновь разлагается с образованием диоксида азота, который вновь включается в атмосферный цикл соединений азота:

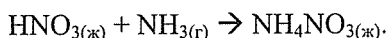


около 24% азотной кислоты образуется в тропосфере по реакции:



Основное количество HNO₃ выводится из тропосферы с атмосферными осадками в виде водных растворов азотной кислоты и ее солей, причем в отличие от серной, азотная кислота может долгое время оставаться в атмосфере в газообразном состоянии, так как она плохо конденсируется.

Среди нитратов, присутствующих в тропосфере, основное количество составляет нитрат аммония, который образуется при взаимодействии аэрозолей азотной кислоты с аммиаком:



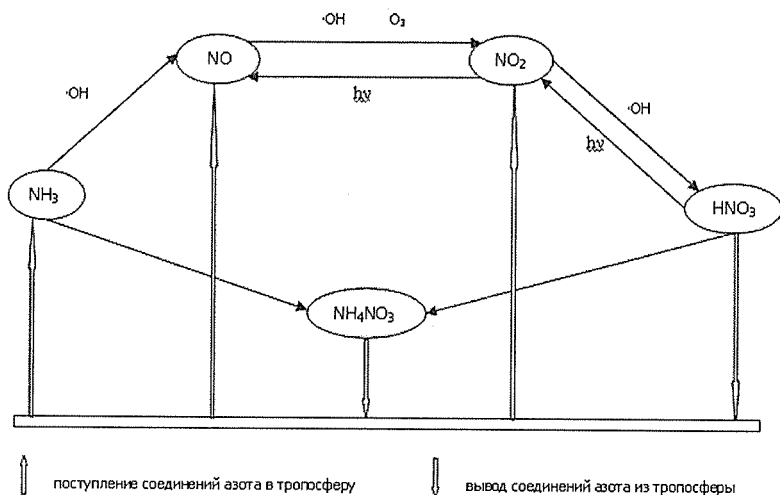
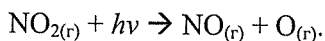


Рис. 2. Тропосферный цикл неорганических соединений азота

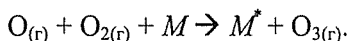
5.4. Фотохимический смог

Фотохимический смог возникает в результате фотохимических реакций при определенных условиях: наличии в атмосфере высокой концентрации оксидов азота, углеводородов и других загрязнителей, интенсивной солнечной радиации и безветрия. Такие условия создаются чаще в июне – сентябре в городской атмосфере, загрязненной выхлопными газами транспорта, содержащими перечисленные загрязняющие вещества. При этом в атмосфере наблюдается появление голубоватой дымки или беловатого тумана и связанное с этим ухудшение видимости, в связи с чем это явление называют также фотохимическим туманом.

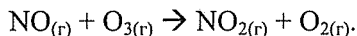
При продолжительной ясной погоде солнечная радиация вызывает расщепление молекул диоксида азота с образованием оксида азота и атомарного кислорода в невозбужденном состоянии:



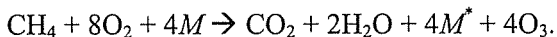
Атомарный кислород вступает в реакцию с кислородом воздуха, приводящую к образованию озона:



Казалось бы, образующийся озон должен снова превращаться в молекулярный кислород, окисляя оксид азота по реакции



Этот процесс разрушения озона в тропосфере действительно протекает, но не в полной мере. Это связано с тем, что оксид азота, ответственный за разрушение озона, вступает во взаимодействие с органическими веществами, также содержащимися в выхлопных газах автотранспорта. При окислении органических соединений в воздухе в присутствии оксида азота протекает сложная цепочка последовательных превращений, которую суммарно можно записать следующим образом (на примере окисления метана):



Таким образом, при полном окислении метана в присутствии оксида азота на каждую молекулу метана в воздухе может образоваться до четырех молекул озона. При этом на разных стадиях окисления органических веществ в качестве промежуточных продуктов образуются молекулы диоксида азота, которые подвергаются фотодиссоциации и образуют впоследствии дополнительные количества озона. Возникает циклическая реакция, результатом которой является постепенное накопление в приземном слое тропосферы озона. Эти процессы в ночное время прекращаются. Следовательно, озон является так называемым вторичным загрязнителем, поскольку не выбрасывается в тропосферу из непосредственных источников, а образуется в ней в результате ряда химических реакций.

Озон является одним из основных химических соединений, ответственных за опасные свойства фотохимического смога. Озон – аллотропная модификация кислорода. Это высокотоксичный газ, являющийся сильнейшим окислителем и реагирующий практически с любыми веществами; его присутствие в воздухе тропосферы даже в сравнительно небольших количествах представляет опасность для всего живого. По своему физиологическому воздействию на организм человека фотохимический смог

крайне опасен для дыхательной и кровеносной систем и часто бывает причиной преждевременной смерти городских жителей с ослабленным здоровьем.

В тропосфере озон, в свою очередь, вступает во взаимодействие с органическими веществами, в результате чего происходит образование и накопление различных высокотоксичных органических перекисей. Последние являются источником свободных радикалов в тропосфере, отличающихся особой реакционной способностью. Наиболее распространенным пероксидным соединением, синтезирующимся в атмосфере, является пероксиацетилнитрат (часто сокращенно называемый ПАН) $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{O} - \text{NO}_2$, обнаруживаемый в больших количествах в фотохимическом смоге и являющийся одним из наиболее сильных окислителей и раздражителей.

Таким образом, фотохимический туман представляет собой многокомпонентную смесь газов и аэрозольных частиц как первичного, так и вторичного происхождения. Основными компонентами смога являются озон, оксиды азота и многочисленные органические соединения перекисной природы, называемые в совокупности *фотооксидантами*.

Литература: [2], [3], [4], [8].

ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА ЗЕМЛИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АНТРОПОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРЫ

6.1. Дисперсные системы в тропосфере

В земной атмосфере постоянно присутствует огромное число частиц, в связи с чем ее можно рассматривать как *аэрозоль*, т.е. как систему с газообразной средой и твердой или жидкой дисперсной фазой.

Роль аэрозольных частиц в тропосфере чрезвычайно велика, так как помимо участия в ряде важных метеорологических процессов они оказывают существенное влияние на климат Земли. Это проявляется в непосредственном влиянии аэрозолей на перенос коротковолновой и длинноволновой радиации за счет ее поглощения и рассеивания, а также их участия в процессах образования облаков, которые, в свою очередь, обуславливают изменение радиационного режима атмосферы.

Аэрозоли можно классифицировать по происхождению на две большие группы: естественные и антропогенные. Аэрозоли естественного происхождения образуются в процессе вулканической деятельности, при сгорании метеоритов в верхних слоях атмосферы, в результате пылевых и песчаных бурь, лесных пожаров, разбрызгивания морской воды (морской аэрозоль), за счет жизнедеятельности растительного и животного мира. Возникновение аэрозолей антропогенного происхождения обусловлено промышленной и хозяйственной деятельностью человека.

Аэрозольные частицы классифицируют также и по размеру частиц:

- частицы размером порядка 10^{-7} см называют частицами (или ядрами) Айткена. Такие частицы в значительной степени подвержены броуновскому движению. Частицы столь малых размеров очень быстро коагулируют с частицами больших размеров. Ядра Айткена формируют электрические поля в атмосфере;

- частицы размером порядка 10^{-6} см более стабильны, для них коагуляция при атмосферных условиях протекает достаточно медленно;

- частицы размером около 10^{-5} см называют «большими». На такие аэрозоли одинаково слабое воздействие оказывают как броуновское движение, так и гравитационное осаждение. Частицы таких размеров характеризуются наибольшим временем жизни в атмосфере;

- частицы размером около 10^{-4} см оседают под действием силы тяжести со средней скоростью 0,02 см/с, что составляет более 17 м в сутки. Скорость оседания частиц таких размеров возрастает пропорционально квадрату радиуса частицы;

- частицы размером порядка 10^{-3} см участвуют в образовании облаков; скорость оседания такой частицы при нормальных условиях составляет 2 см/с. Частицы таких размеров можно увидеть невооруженным глазом на контрастной поверхности;

- размер 10^{-2} см соответствует размеру капель измороси. Такие частицы оседают со скоростью 100 см/с. Частицы такого размера характерны также и для морских аэрозолей, но по причине высокой скорости оседания практически не наблюдаются далеко от источника образования. В хорошую погоду частицы таких размеров в атмосфере присутствуют крайне редко и в незначительных количествах;

- размер 10^{-1} см соответствует размеру дождевых капель. В атмосфере в год образуется приблизительно $4 \cdot 10^{22}$ дождевых капель, что составляет 10 капель на 1 см^2 поверхности Земли;

- жидких аэрозолей размером 1 см не наблюдается, поскольку крупные капли дождя из-за гидродинамических эффектов разбиваются до диаметра 0,5 см. Тем не менее, град и снежинки могут достигать таких размеров;

- 10 см – верхний предел размеров атмосферных частиц, хотя некоторые из них (например, частицы пепла при извержении вулканов) могут достигать и больших размеров.

Одной из характеристик атмосферного аэрозоля является весовая и счетная концентрация частиц в воздухе. Для определения степени загрязнения атмосферы твердыми частицами чаще ис-

пользуют понятие весовой концентрации твердых аэрозольных частиц, которая меняется от $0,02 \text{ мг/м}^3$ в чистом воздухе до нескольких мг/м^3 в атмосфере промышленных городов при определенных метеорологических условиях. Концентрация пыли имеет обратную зависимость от влажности воздуха.

Химический состав атмосферных аэрозолей достаточно разнообразен: они образуются органическими и неорганическими веществами, как гигроскопичными, так и нерастворимыми в воде. Большую часть аэрозольного вещества (70–80%) составляют нерастворимые в воде минеральные и органические соединения. Органические вещества в своем большинстве представляют собой продукты неполного сгорания углеводородного топлива. Их содержание оценивается в $20\text{--}25 \text{ мкг/м}^3$, но существует и их естественный фон ($3\text{--}6 \text{ мкг/м}^3$) за счет веществ, выделяемых растениями. Некоторые химические элементы в атмосферных аэрозолях, такие как Si, Ca, Al, Fe, Mg могут иметь как естественное, так и антропогенное происхождение, в то время как Pb, Mn, Zn и некоторые другие являются типичными продуктами производственной деятельности человека.

Значение аэрозолей в регулировании климата можно разделить на два типа: прямое и косвенное. При прямом влиянии частицы поглощают и рассеивают обратно в космос солнечную энергию. Это приводит к охлаждению атмосферы, поскольку солнечное излучение, которое в отсутствие аэрозолей нагрело бы воздух, теперь частично поглощается частицами или отражается обратно. Величину этого воздействия оценить трудно, поскольку оно зависит не только от общей массы аэрозолей, присутствующих в атмосфере, но также от их химического состава и распределения частиц по размерам. Тем не менее, очевидно, что этот эффект может оказаться существенным

Косвенное влияние аэрозолей на климат заключается в том, что аэрозольные частицы ведут себя как ядра, на которых образуются капельки облаков (являются ядрами конденсации облаков), т.е. играют важную роль в управлении облачностью и, следовательно, климатом.

6.2. Парниковые газы в тропосфере

Земля поглощает солнечное излучение преимущественно в видимом диапазоне и испускает тепло в инфракрасном диапазоне. Поскольку средняя глобальная температура на протяжении последних 10–15 тыс. лет оставалась практически постоянной, можно утверждать, что на планете наблюдался тепловой баланс. Однако атмосфера Земли не излучает в непрерывном диапазоне волн. Многие компоненты атмосферы, молекулы которых содержат 3 и более атомов в своем составе, интенсивно поглощают инфракрасное излучение Земли, обеспечивая определенные температурные условия у земной поверхности (в отсутствие атмосферы средняя температура на земной поверхности не превышала бы $-30 - -20^{\circ}\text{C}$). Тем не менее, в диапазоне земного излучения имеется так называемое «окно прозрачности» – область длин волн в интервале 8–11 мкм, не поглощаемых компонентами атмосферы, через которую беспрепятственно осуществляется отвод тепловой энергии в окружающее пространство. Между тем увеличение содержания в атмосфере газов, способных улавливать инфракрасное излучение и частично перекрывать «окно прозрачности» (так называемых *парниковых газов*), может привести к устойчивому повышению температуры у поверхности Земли. К парниковым газам относятся озон, метан, оксиды азота (I) и (IV), диоксид серы, фреоны, водяной пар и, в первую очередь, диоксид углерода CO_2 .

Выброс углекислого газа в атмосферу постоянно увеличивается, поскольку с каждым годом возрастает потребление природных горючих ископаемых. Общее антропогенное выделение CO_2 в атмосферу растет примерно на 3,5% в год и в настоящее время достигает 50 млрд. т в год. В результате достигнуто 30%-ное превышение содержания CO_2 над предындустриальной концентрацией этого компонента в атмосфере Земли. Если сегодняшний уровень потребления ископаемых топлив сохранится до 2050 г., то концентрация CO_2 в атмосфере возрастет вдвое. В отсутствие других факторов это приведет к повышению температуры поверхности Земли на 3°C .

Нельзя забывать, что в атмосфере растет содержание не только углекислого газа, но и других парниковых газов. Несмотря

ря на то, что абсолютные количества других парниковых газов, поступающих в атмосферу, невелики по сравнению с притоком CO_2 , их вклады в парниковый эффект оказываются большими из-за того, что поглощение ими энергии происходит в ненасыщенных частях спектра излучения Земли. Таким образом, из расчета молекула-на-молекулу метан в 21 раз более эффективно поглощает энергию, а молекулы некоторых фреонов – более чем в 12000 раз по сравнению с диоксидом углерода. Если темпы роста концентраций парниковых газов сохранятся на современном уровне, то уже к 2020 г. загрязнение атмосферы будет соответствовать эквивалентному удвоению содержания CO_2 . Увеличение концентрации фреонов в тропосфере в 20 раз приведет к возрастанию температуры поверхности на $0,4\text{--}0,5^\circ\text{C}$; удвоение концентрации метана приведет к повышению температуры на $0,2\text{--}0,3^\circ\text{C}$.

Среднегодовая температура за последние 100 лет возросла примерно на $0,5^\circ\text{C}$, в связи с чем уровень Мирового океана за этот период времени повысился на 10 – 15 см. Между тем климатологи считают значительным изменение средней температуры даже на $0,1^\circ\text{C}$, а увеличение температуры на $3,5^\circ\text{C}$ – критическим.

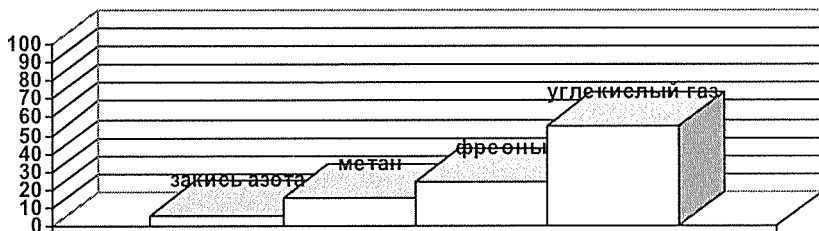


Рис. 3. Относительный вклад основных парниковых газов в изменение радиационного баланса в период с 1980 по 1990 гг.

Литература: [2], [3], [4], [8].

РЕГЛАМЕНТАЦИЯ КАЧЕСТВА ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА

Качество атмосферного воздуха рассматривается как совокупность присущих ему свойств, которые определяют степень воздействия химических, физических и биологических факторов на окружающую среду. Нормирование качества атмосферного воздуха осуществляется с целью установления обоснованных предельно допустимых нормативов воздействия на атмосферный воздух, гарантирующих безопасность здоровья населения и состояния окружающей среды.

В соответствии со стандартами на загрязнение воздуха качество воздуха классифицируют как хорошее, удовлетворительное и неблагоприятное для здоровья в зависимости от степени, в которой различные загрязнения воздуха превышают установленные стандарты. *Хорошее качество воздуха* свидетельствует о том, что содержание ни одной из примесей не превышает 50% установленного стандартом значения. *Удовлетворительное качество воздуха* означает, что содержание одной или более примесей в воздухе превышает 50% установленного стандартом значения, однако ни одна из примесей не достигает 100%-ного стандартного уровня. Когда содержание одной или более примесей превышает установленное стандартом значение, но не более чем на 100%, объявляют о *неблагоприятном для здоровья качестве воздуха*. Даже у здоровых людей в таких условиях могут появиться признаки раздражений различного типа. При наличии более высоких уровней примесей средства массовой информации предупреждают население о возможных более серьезных последствиях: последовательно объявляются предупреждение, тревога, критический уровень, опасные для жизни условия.

Для санитарной оценки воздушной среды используется несколько видов предельно допустимых концентраций вредных веществ, в том числе максимальная разовая и среднесуточная ПДК – ПДК_{м.р.} и ПДК_{с.с.} соответственно.

ПДК_{м.р.} – максимальная разовая концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест, мг/м³, которая не должна вызывать рефлекторных реакций в организме человека (насморк, кашель, затруднение дыхания и т.п.). Максимальная разовая ПДК определяется для случаев воздействия вредных веществ в течение 20 – 30 мин.

ПДК_{с.с.} – среднесуточная предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест, мг/м³. Эта концентрация вредного вещества не должна оказывать прямого или косвенного вредного воздействия на организм человека в условиях неопределенно долгого круглосуточного вдыхания (т.е. на протяжении жизни человека).

Таблица 4

Максимальные разовые и среднесуточные значения ПДК некоторых вредных примесей и их фактическое содержание в атмосферном воздухе

Атмосферная примесь	Макс. разовая ПДК, мг/м ³	Среднесуточная ПДК, мг/м ³	Среднегодовая концентрация, мг/м ³
Сажа	0,15	0,05	0,04–0,4 (в городах)
SO ₂	0,5	0,05	до 1,0 (в городах)
NO ₂	0,085	0,085	до 0,2 (в промышленных районах)
CO	3,0	1,0	1,0–50 (в городах)

Многие токсичные вещества обладают эффектом суммированного действия, т.е. их смеси оказывают более токсичное воздействие на живые организмы, чем отдельные компоненты (например, смесь оксида серы (IV), оксида серы (VI) и оксидов азота; смесь хлороводородной, азотной и серной кислот; смесь диоксида серы и фтороводорода; смесь диоксида серы и фенола и многие другие смеси). При совместном присутствии в воздухе нескольких веществ с концентрациями C_i ($i = 1, 2, \dots, n$), их суммарная концентрация должна удовлетворять условию:

$$\sum_{i=1}^n C_i / \text{ПДК}_i \leq 1$$

ПДК вредных веществ в воздухе устанавливают, как правило, экспериментально, с использованием подопытных животных.

Однако установление ПДК каждого отдельного вещества требует продолжительных экспериментальных исследований, тогда как новые химические соединения синтезируют и внедряют в производство значительно быстрее. Поэтому часто используют расчетные методы определения ПДК, которые позволяют прогнозировать токсическое действие химических соединений исходя из их физико-химических характеристик и результатов простейших токсикологических исследований.

Для регулирования выбросов вредных веществ в биосферу используются индивидуальные для каждого вещества и предприятия нормы предельно допустимых выбросов (ПДВ), которые учитывают количество источников, высоту их расположения, распределение выбросов во времени и пространстве и другие факторы.

ПДВ – предельное количество (объем) загрязняющего вещества, разрешаемое к выбросу от данного источника, которое не создает приземную концентрацию, опасную для людей, животного и растительного мира, и превышение которого приводит к превышению ПДК в среде, окружающей источник загрязнения. Значения ПДВ (г/с) для продуктов сгорания рассчитываются по формуле:

$$\text{ПДВ} = \text{ПДК} [h^2 \sqrt{V \cdot \Delta T}] / [A F m n],$$

где h – высота источника выброса над поверхностью, м; V – объем выбрасываемой газовойдушной смеси, м³/с; ΔT – разность температур выбрасываемой газовойдушной смеси и воздуха, °С; A – коэффициент, зависящий от условий вертикального и горизонтального рассеивания вредных веществ в атмосферном воздухе (для Центральной части России он составляет 120); F – безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания частиц загрязняющих веществ в атмосферном воздухе (для газообразных соединений $F = 1$, для пыли и золы $F = 2-3$ в зависимости от степени очистки); m и n – безразмерные коэффициенты, учитывающие условия выхода газовойдушной смеси из источника (трубы); m может варьировать от 0,8 до 1,5, n – от 1 до 3.

В последнее время многие ученые пришли к выводу, что для канцерогенных веществ (канцерогены – химические вещества,

воздействие которых на организм вызывает онкологические заболевания) и ионизирующей радиации не существует нижних пределов безопасности и любые их количества, превышающие природный фон, опасны для живых организмов, если не непосредственно, то генетически, в цепи последующих поколений.

Литература: [4], [7].

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

8.1. Внутреннее строение Земли

Земные недра неоднородны как по физическим свойствам, так и по химическому составу. На основании данных о скорости прохождения сейсмических волн земные недра разделяют на ряд слоев.

Верхний слой – земная кора – это твердая внешняя оболочка Земли. При переходе к внутренней оболочке происходит скачкообразное увеличение скорости распространения сейсмических волн. Этот раздел, ограничивающий снизу земную кору, называют поверхностью Мохоровича. Глубина ее залегания составляет от 4 км под океанами до 70 км в горных районах. Ниже земной коры и до глубины 2900 км расположена мантия Земли, на которую приходится около 68% массы Земли. Мантия занимает до 82% объема планеты и подразделяется на верхнюю (до глубины 670 км) и нижнюю. Верхняя мантия состоит в основном из перидотита – горной породы, содержащей 80% минерала оливина $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ и 20% минерала семейства пироксенов бронзита $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Химический состав нижней мантии изучен не полностью, но есть основания предполагать, что она более чем на 90% состоит из оксидов металлов (железа, магния и, в меньшей степени, хрома). Ниже мантии и до глубины 5100 км расположено внешнее ядро – единственная внутренняя оболочка Земли, находящаяся в жидком состоянии. Предполагают, что внешнее ядро состоит из относительно легких элементов, причем около 14% приходится на серу. Далее до глубины 6371 км расположено внутреннее ядро Земли. Давление в центре ядра достигает 3 млн. атм., а температура превышает 10000°C . Предполагают, что внутреннее ядро примерно на 80% состоит из железа.

8.2. Химический состав земной коры

Земная кора является наиболее изученной частью Земли. Толщина земной коры в среднем составляет 17 км. Масса земной коры не превышает 0,4% массы планеты.

Среднее содержание химических элементов в земной коре впервые определил американский геохимик Ф. Кларк. В честь этого ученого среднее содержание элементов в земной коре, на Земле в целом или в других природных телах, выраженное в процентах, называют *кларком элемента*. Земная кора более чем на 99,5% (по массе) состоит всего из 12 химических элементов; на долю остальных 80 элементов, встречающихся в земной коре (их называют редкими и рассеянными), приходится всего 0,48%.

Таблица 5

Кларки наиболее распространенных химических элементов земной коры

Элемент	Кларк, % (масс.)	Элемент	Кларк, % (масс.)	Элемент	Кларк, % (масс.)
O	47,0	Ca	2,96	H	0,90
Si	28,2	Na	2,60	Ti	0,56
Al	8,05	K	2,40	Cl	0,20
Fe	4,65	Mn	1,90	P	0,10

Кислород, кремний и алюминий являются *главными элементами* земной коры. На их долю приходится более 83% ее массы. *Рассеянные элементы* распределены в земной коре очень неравномерно, поэтому для характеристики распространенности таких элементов в отдельных участках земной коры недостаточно только среднего содержания элемента. В таких случаях целесообразно использовать другую количественную характеристику – *кларк концентрации элемента* K_k :

$$K_k = A / K,$$

где A – содержание элемента в земной коре в данном регионе, % (масс.); K – кларк элемента в земной коре, % (масс.).

Многочисленные анализы проб земной коры позволяют выделить территории, различающиеся уровнем содержания определенных элементов. Такие территории называют *геохимическими провинциями*.

8.3. Минеральный состав земной коры

Химические элементы в земной коре находятся преимущественно в виде химических соединений. Однородные по составу и строению природные химические соединения, или однородные структуры, возникающие при различных химических и физико-химических процессах в земной коре, называют *минералами*. В настоящее время известно около 3000 минералов, и ежегодно открываются новые их разновидности, но лишь около 100 минералов имеют сравнительно большое практическое значение. Минералы нередко имеют переменный состав из-за замещения одного элемента другим в твердом веществе (*изоморфное замещение*); тем не менее, каждый из минералов характеризуется вполне определенной кристаллической структурой. *Изоморфизм* – это свойство атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллах. Общими условиями проявления изоморфизма являются:

- достаточно малое (не более 15%) различие объемов частиц (атомов, ионов, молекул), замещающих друг друга в кристалле;
- замещающие друг друга частицы должны быть способны к образованию близкого по характеру типа химической связи.

В тех случаях, когда возможно изоморфное замещение, в формуле минерала замещающие друг друга элементы помещаются в круглые скобки, например: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ (оливин). Если требуется отобразить *степень изоморфного замещения*, используют более подробную запись, например $(\text{Ca}_{0,85}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})\text{CO}_3$, которая означает, что 85% позиций катиона кальция в кристаллической решетке минерала кальцита CaCO_3 занято непосредственно самими катионами кальция, 10% позиций занимают катионы магния и 5% позиций приходится на катионы железа. В таких случаях, когда замещающие друг друга атомы или ионы имеют одинаковую валентность, говорят об *изовалентном изоморфизме*.

Минералы подразделяют на три группы:

- *самородные элементы*, существующие в природе в виде простых веществ (Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Bi, S, C – графит и алмазы);
- *силикаты* – кремний-кислородные соединения (SiO_2 – кварц, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – тальк, ZrSiO_4 – циркон, $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_2(\text{OH}, \text{F})_2$ – мусковит (слюда) и др.). Это самая распространенная группа минералов; более 90% земной коры состоит из силикатов;

- *несиликатные минералы* – оксиды (Al_2O_3 – корунд, Fe_2O_3 – гематит), карбонаты (CaCO_3 – кальцит), сульфаты ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс), сульфиды (HgS – киноварь, PbS – галенит), галогениды (CaF_2 – флюорит, NaCl – галит) и некоторые другие. Несиликатные минералы менее распространены в природе, чем силикаты, но они являются важным сырьем для получения металлов, особенно оксиды, сульфиды и карбонаты. Наиболее распространенный несиликатный минерал – кальцит CaCO_3 ; он является важнейшей составной частью известняка, мрамора и мела.

Следует отметить, что систематической основы для номенклатуры минералов не существует; чаще всего они носят тривиальные названия, которые не отражают их химического состава.

8.4. Структура и строение силикатов

Силикаты состоят в основном из кремния и кислорода, обычно в сочетании с некоторыми металлами. Силикаты являются чрезвычайно устойчивыми химическими соединениями. Причина столь высокой устойчивости силикатов – в особенностях их строения. Основной структурной единицей силикатов является так называемый силикатный тетраэдр (атом кремния в тетраэдрическом окружении связанных с ним четырех атомов кислорода) – ортосиликат-ион $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 4).

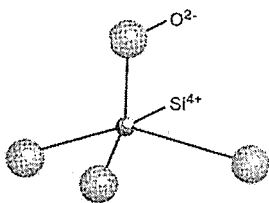


Рис. 4.

Строение ортосиликат-иона

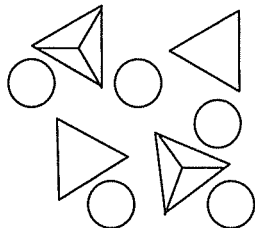


Рис. 5.

Мономерные силикаты

Однако этот простой ион обнаружен лишь в немногих минералах. Обычно силикатные тетраэдры связаны общими атомами кислорода, образующими связи Si-O-Si. В результате обобществления атомов кислорода силикатные тетраэдры могут образовывать протяженные кремний-кислородные решетки, по степени

сложности которых (по типу структурной организации) и классифицируют силикаты. *Степень полимеризации* силикатов измеряется числом не входящих в мостики атомов кислорода, т.е. тех, которые связаны только с одним катионом Si^{4+} .

Следует особо отметить, что в силикатах любой структурной организации соседние тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ всегда имеют только один общий ион O^{2-} ; другими словами, тетраэдры соприкасаются всегда только вершинами и никогда – ребрами или гранями.

8.4.1. Мономерные силикаты

Мономерные силикаты (рис. 5) построены из отдельных силикатных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, соединенных друг с другом посредством катионов металлов. Эти минералы имеют четыре атома кислорода, не входящих в мостики, и известны также как ортосиликаты (например, оливин $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, циркон ZrSiO_4 и др.). Помимо непосредственно самого ортосиликат-иона, в построении силикатов в качестве отрицательных ионов могут принимать участие и другие анионы, такие как F^- , OH^- , O^{2-} (например, как в случае топаза $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH,F})_2$).

8.4.2. Цепочечные силикаты

Тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ могут соединяться с образованием цепей, которые называют пироксеновыми. Так как цепи имеют неограниченную длину, то при цепном расположении каждый силикатный тетраэдр имеет два обобщенных и два немостиковых атома кислорода, в связи с чем на каждый ион Si^{+4} стехиометрически приходится три иона O^{2-} (рис. 6). Таким образом, общее отношение $\text{Si}:\text{O}$ равно 1:3, что приводит к общей формуле $[\text{SiO}_3]^{2-}$ (такие силикаты называют метасиликатами). Однако так как обозначение состава таких силикатов через формулу $\text{M}^{+2}[\text{SiO}_3]$ дает ложное представление о координационном числе кремния в силикате, то обычно силикаты с цепочечной структурой обозначают формулой $\text{M}_2^{+2}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ например, как в случае минерала энстатита $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

В цепочечных силикатах отдельные цепи обычно расположены параллельно друг другу и связаны одна с другой посредством катионов преимущественно ионными связями. Силы взаимо-

действия между цепочками в силикатах такого строения намного слабее, чем ковалентные связи внутри цепочек. Поэтому цепочечные силикаты образуют минералы волокнистой структуры, например, минералы группы асбестов.

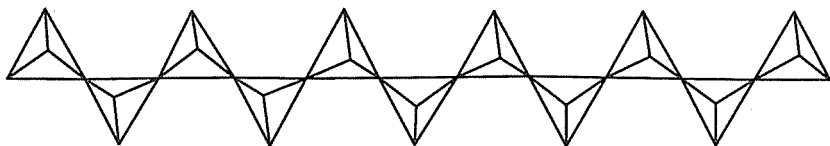


Рис. 6. Цепочечные силикаты

8.4.3. Силикаты с двойной цепочкой (ленточные силикаты)

Кроме цепей силикатные тетраэдры могут соединяться также в виде так называемых лент, которые представляют собой двойные цепочки силикатных тетраэдров (амфиболовые цепочки). В таких структурах отдельные цепочки соединяются таким образом, что чередующиеся тетраэдры имеют обобщенный кислород с соседней цепочкой (рис. 7). Из каждых четырех тетраэдров у двух обобществлены два атома кислорода, а у двух других – три атома кислорода, следовательно, в подобных структурах на каждый тетраэдрический кремний приходится по 2,5 обобществленных и по 1,5 не входящих в мостики атома кислорода. Общее соотношение Si:O поэтому равно 4:11, что дает общую формулу $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ (например, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ – тремолит). В ленточных силикатах связь между отдельными лентами осуществляется по такому же принципу, что и в цепочечных силикатах.

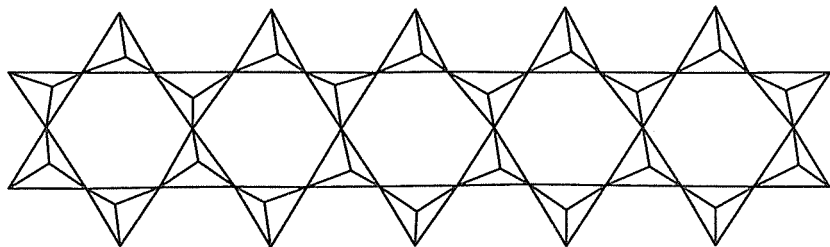


Рис. 7. Ленточные силикаты

8.4.4. Слоистые (листовые) силикаты

Следующей ступенью полимеризации является соединение цепочек в непрерывные ковалентно связанные листы, в которых каждый силикатный тетраэдр имеет только один немостиковый атом кислорода и три обобщенных атома кислорода с соседними тетраэдрами, в связи с чем общее отношение Si:O равно 4:10, что приводит к общей формуле $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ (или любому кратному от нее), например, как в случае талька $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Относительно слабые силы взаимодействия между листами позволяют им скользить друг по другу; именно по этой причине порошок талька кажется скользким на ощупь.

Общая группа $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ является основным каркасом для группы слюд и всех глинистых минералов.

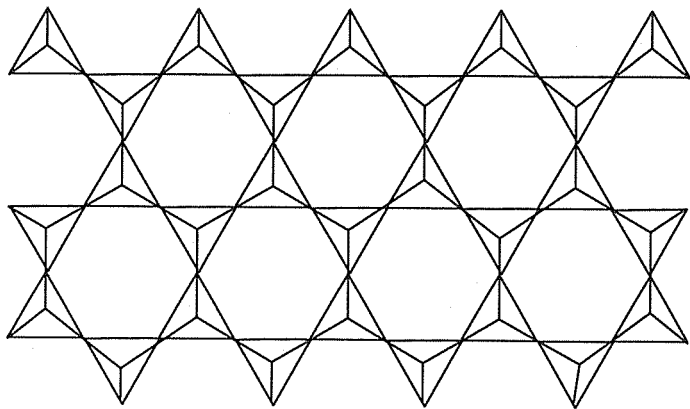


Рис. 8. Слоистые силикаты

8.4.5. Каркасные силикаты

В этом классе силикатов каждый атом кислорода тетраэдрической группы обобщается между двумя тетраэдрами, в результате чего образуется трехмерная решетка. Не входящих в мостики атомов кислорода нет, поэтому общее отношение Si:O равно 1:2, как в простейшей формуле минерала этого класса – кварце SiO_2 .

Поскольку силикатные тетраэдры в подобных структурах жестко связаны друг с другом в трехмерный каркас, такие сили-

каты обладают более высокой механической прочностью, чем волокнистые или слоистые силикаты.

8.4.6. Алюмосиликаты

Часто в силикатных минералах происходит замещение алюминием некоторых тетраэдрических позиций. Это становится возможным, потому что ионные радиусы кремния и алюминия имеют близкие значения (см. изоморфное замещение). Этот процесс обуславливает огромное разнообразие алюмосиликатных минералов, включая группу полевых шпатов, – наиболее распространенную группу минералов в земной коре.

В этом случае наблюдается *гетеровалентный изоморфизм*, так как замещающие друг друга атомы имеют разную валентность. Замещение четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием вызывает дисбаланс заряда в структуре; избыточный отрицательный заряд обычно компенсируется катионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , в результате чего образуются структуры типа $K[AlSi_3O_8]$ (полевой шпат ортоклаз). В ортоклазе одна из четырех тетраэдрических позиций занята алюминием вместо кремния; заряд компенсируется включением одного иона K^+ на каждый тетраэдрический алюминий.

8.5. Горные породы

В природе минералы находятся чаще всего в виде комплексных минеральных агрегатов – *горных пород*, образующих самостоятельные геологические тела более или менее постоянного минералогического и химического состава. Если горная порода сложена множеством одинаковых минеральных частиц, она называется *мономинеральной* (например, известняк и мрамор состоят из мелких кристаллов минерала кальцита). Но в природе чаще встречаются *полиминеральные* горные породы, в состав которых входит несколько минералов. Минералы, составляющие основную массу горной породы и определяющие ее свойства, называются *породообразующими*. Кроме них порода включает в себя и второстепенные минералы. Важнейшими характеристиками горной породы является ее химический и изотопный составы. Зная периоды полураспада нестабильных изотопов химических эле-

ментов и их содержание в горной породе, можно определить ее абсолютный возраст.

Горные породы в зависимости от условий образования делят на три основные группы: магматические, осадочные и метаморфические.

8.5.1. Магматические горные породы

Магматические горные породы возникают при затвердевании магматического расплава на поверхности или в глубинах земной коры. Чаще всего магма имеет силикатный или алюмосиликатный состав, т.е. состоит в основном из кремнезема (оксида кремния) и глинозема (оксида алюминия), а также химически связанных с ними оксидов калия, натрия, кальция, магния, железа, титана. В результате выхода магмы на поверхность Земли образуются породы, которые называют излившимися, или *вулканическими (эффузивными)*. Если же магма застывает в толще коры, образуются глубинные, или *плутонические (интрузивные)* горные породы. Эффузивные и интрузивные горные породы заметно различаются по размерам составляющих их кристаллов. Интрузивные горные породы остывают медленно в недрах планеты. Поэтому кристаллы успевают вырасти и образуются крупнокристаллические породы. Эффузивные породы быстро остывают на поверхности Земли, вследствие чего кристаллы в них имеют гораздо меньшие размеры, и часто эти породы содержат застывший, но не успевший закристаллизоваться (аморфный) расплав – вулканическое стекло.

Свойства магм в значительной степени зависят от содержания в них кремнезема; по содержанию последнего магмы делят на кислые ($\omega(\text{SiO}_2) > 65\%$), средние ($52\% < \omega(\text{SiO}_2) < 65\%$), основные ($45\% < \omega(\text{SiO}_2) < 52\%$) и ультраосновные ($\omega(\text{SiO}_2) < 45\%$). Кислые магмы вязкие, малоподвижные. Основные и ультраосновные магмы, содержащие мало кремнезема и много оксидов металлов, напротив, подвижные. Потоки лав основного состава могут стекать со склонов вулканов со скоростью 40 – 60 км/ч.

8.5.2. Осадочные горные породы

Осадочные породы имеют вторичное происхождение. По происхождению и составу осадочные горные породы делят на обломочные, эвапориты и биогенные.

Обломочные (терригенно-обломочные) горные породы представляют собой продукты механического разрушения коренных (исходных) пород. Гранулометрическая классификация обломочных пород разделяет эти породы по размеру частиц независимо от их минерального состава. Так, выделяют следующие разновидности обломочных горных пород:

- глины (размер частиц менее 0,02 мм);
- песок (размер частиц 0,02–2,0 мм);
- гравий, галька, щебень (размер частиц 2,0–200 мм);
- глыбы, валуны (размер частиц более 200 мм).

Гранулометрическая классификация обломочных пород позволяет установить их происхождение: по величине обломков можно судить, как далеко они переносились, прежде чем отложиться в виде осадка, который и превратился со временем в горную породу. Так, мелкозернистые породы могут отложиться за сотни километров от своего источника.

Эвапориты образуются из естественных растворов в процессе осаждения растворенных в них соединений в результате испарения растворителя. Эти породы состоят из наиболее растворимых несиликатных минералов: хлоридов, сульфатов, нитратов и некоторых других.

Биогенные (органогенные) породы формируются в результате жизнедеятельности живых организмов. Они представляют собой либо продукты, образующиеся при жизни растений и животных, либо их неразложившиеся остатки. По химическому составу биогенные породы делят на карбонатные, кремнистые и фосфатные. Отложение *карбонатных* пород обусловлено деятельностью морских организмов. Основными минералами, слагающими карбонатные породы, являются кальцит (карбонат кальция, арагонит) – карбонат кальция с высоким содержанием стронция и доломит (карбонат магния и кальция $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). *Кремнистые* породы состоят из тонкозернистого кварца и образованы в ос-

новном кремниевыми скелетами губок и водорослей. *Фосфатные* породы (фосфориты) более чем наполовину сложены фосфатными минералами, в основном фосфатами кальция. Среди морских организмов немногие имеют фосфатные скелеты (в основном, это разнообразные мелкораковинные животные, существовавшие в раннем кембрии).

8.5.3. Метаморфические горные породы

Метаморфические породы формируются путем преобразования магматических или осадочных пород в глубинах земной коры под воздействием высоких температур и давлений. Основная часть горных пород, слагающих земную кору, дважды (а в некоторых случаях и чаще) меняла условия своего существования то погружаясь в недра, то поднимаясь на поверхность Земли, что и привело к образованию метаморфических горных пород. Метаморфические процессы ускоряет наличие в горных породах растворов или газов (предполагают, что в большинстве случаев их источником является магма). Таким образом, при смене давления и температуры под воздействием высокотемпературных газов и растворов происходит перекристаллизация горных пород, приводящая к изменению размера зерен и строения породы, но без изменения ее химического состава. Метаморфические породы обычно классифицируют по минеральному составу, разделяя на:

- кварциты, если в составе породы преобладает кварц;
- гнейсы, если в составе породы преобладает полевой шпат;
- сланцы, если в породе мало кварца и полевого шпата и преобладают цветные минералы (например, слюда, гранат и др.);
- мраморы, состоящие из одних карбонатов.

Верхний слой земной коры (до глубины 17 км) на 95% сложен из магматических горных пород. Осадочные породы составляют 1%, а метаморфические – 4% от массы этого слоя земной коры.

Литература: [2], [3], [8].

ГИПЕРГЕНЕЗ

Поверхность земной коры подвержена действию атмосферы и гидросферы, что делает ее восприимчивой к разнообразным физическим и химическим процессам. Процесс разрушения минералов и горных пород на поверхности Земли называют выветриванием, или гипергенезом (*от греч.* гипер – сверх и генезис – происхождение). В настоящее время под выветриванием, или *гипергенезом*, понимают сумму процессов преобразования твердого вещества земной коры на поверхности суши под влиянием воды, воздуха, колебаний температуры и жизнедеятельности организмов.

Различают два типа выветривания: физическое и химическое. *Физическое выветривание* приводит к механическому разрушению пород без существенных изменений в химическом составе. Разрыхление структуры пород и их распад на минеральные зерна происходит под воздействием суточных флуктуаций температуры, расширения воды в процессе замерзания; трещины также возникают под давлением кристаллов образующихся солей (так называемое солевое растрескивание пород), в результате воздействия корневой системы растений и т.п. Процессы физического выветривания значительно увеличивают поверхностные участки породы, подвергаемые затем химическому выветриванию.

Главными факторами *химического выветривания* являются вода, кислород, угольная и органические кислоты, под влиянием которых существенно изменяются структура и состав минералов и образуются новые минералы, соответствующие определенным физико-химическим условиям. Известны различные механизмы химического выветривания (главные из которых будут рассмотрены ниже), разнообразные сочетания которых действуют одновременно в ходе процессов разрушения горных пород и минералов.

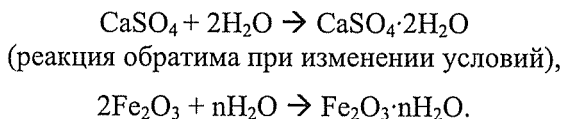
Часто выделяют третий тип выветривания – биогенное выветривание. Однако этот процесс связан либо с физическим (например, давлением корневой системы растений), либо с химическим воздействием (например, воздействием органических ки-

слот, образующихся в процессе жизнедеятельности растений) и, в принципе, нет необходимости выделять его как особую разновидность гипергенеза.

9.1. Основные механизмы химического гипергенеза

9.1.1. Гидратация

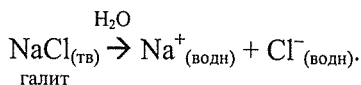
Это процесс, заключается в присоединении воды к первичным минералам горных пород и образовании новых минералов. В качестве примеров можно привести процессы перехода сульфата кальция в гипс и минерала гематита в гидроокислы железа по реакциям:



В результате процессов гидратации объемы пород увеличиваются и происходит деформация покрывающих отложений.

9.1.2. Растворение

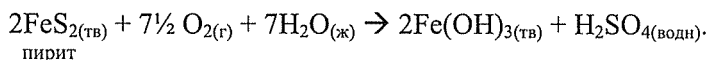
Растворение минералов – это простейший процесс химического выветривания. Он наиболее характерен для минералов с ионными связями. Упрощенно процесс растворения можно изобразить в виде реакции диссоциации:



Растворение особенно интенсивно проявляется в осадочных горных породах: хлоридных, сульфатных и карбонатных. Наибольшей растворимостью отличаются хлориды: соли натрия, калия и др. За хлоридами по степени растворимости стоят сульфаты, в частности, гипс, за которыми следуют карбонатные породы: известняки, доломиты и пр. В результате растворяющей деятельности поверхностных и подземных вод на поверхности растворимых пород образуются карстовые формы рельефа.

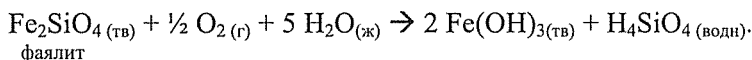
9.1.3. Окисление

Свободный кислород играет большую роль при разложении минералов, содержащих элементы в восстановленной форме. Например, окисление восстановленного железа (II) и серы в одном из наиболее распространенных несиликатных минералов – пирите приводит к образованию серной кислоты:

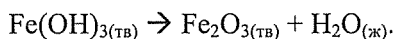


Пирит представляет собой соль дисероводородной кислоты дисульфид железа, в котором сера находится в степени окисления –1. Он часто встречается в различных рудных и угольных отложениях. При разработке таких месторождений пирит остается в отработанной породе, которая накапливается в отвалах. Такие отвалы пустой породы имеют большие поверхности, подверженные влиянию атмосферного кислорода, и поэтому окисление пирита в них происходит быстро и в больших масштабах. Кроме того, заброшенные рудные выработки быстро затопляются грунтовыми водами. Образование серной кислоты делает дренажные воды с заброшенных рудников сильноокислыми со значениями pH 1–2; в результате этих процессов ручьи, питаемые дренажными водами, впадая в водоемы, приводят к их закислению.

Восстановленные железосодержащие силикаты также могут претерпевать окисление, например:



Продуктами окисления в этом случае являются кремниевая кислота и коллоидный гидроксид железа, который при дегидратации образует гематит – несиликатный минерал темно-красного цвета:



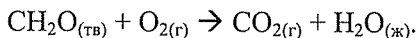
Следует отметить, что окислительные реакции наиболее активно протекают во влажных средах (т.е. в присутствии воды).

9.1.4. Кислотный гидролиз

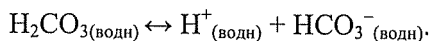
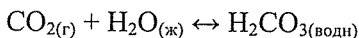
Континентальные воды практически всегда содержат растворенные вещества, придающие им кислотность. Источниками кислотности континентальных вод могут быть:

- растворенный углекислый газ в атмосферных осадках;
- растворенный углекислый газ в почвенных водах;
- атмосферные осадки, содержащие сернистую и серную кислоты;
- растворенный в почвенных водах диоксид серы.

Но основным источником кислотности почвенных вод является окисление органического вещества, катализируемое микроорганизмами:

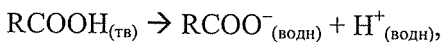


Так, в биологически активных почвах концентрация CO_2 может в 10–100 раз превышать ожидаемую при равновесии с атмосферным CO_2 , приводя к образованию угольной кислоты:

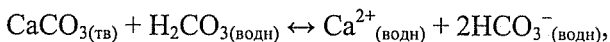


Эти процессы могут понизить рН почвенных вод от 5,6 – значения, которое устанавливается при равновесии с атмосферным CO_2 , – до 4–5.

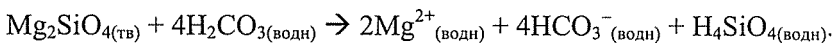
Приведенные выше реакции окисления органического вещества являются несколько упрощенными, поскольку органическое вещество почв (гумус) не всегда полностью окисляется до углекислого газа. Тем не менее, продукты неполного окисления гумуса содержат карбоксильные и фенольные функциональные группы, которые диссоциируют с отщеплением катионов водорода:



Кислотность, накапливаемая при разложении органического вещества, является агентом разрушения большинства минералов в процессе кислотного гидролиза. Кислотному гидролизу могут подвергаться как несиликатные:



так и силикатные минералы:



9.1.5. Карбонатизация

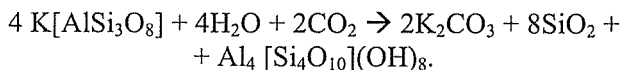
Как было показано выше, растворение минералов происходит по механизму диссоциации, т.е. приводит к образованию соответствующих ионов. Некоторые из образующихся катионов (прежде всего, K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) при взаимодействии с углекислотой образуют истинные растворы карбонатов (CaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) и гидрокарбонатов ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, NaHCO_3 , KHCO_3). В условиях влажного и теплого климата карбонаты выносятся за пределы места их образования. В условиях сухого климата и недостатка влаги карбонаты остаются на месте, образуя твердую корку, или выпадают из раствора на некоторой глубине от поверхности. Такой процесс изменения горной породы, приводящий к образованию карбонатов, называется *карбонатизацией*.

Карбонатизации наиболее часто подвергаются основные интрузивные и особенно эффузивные породы под действием гидро-термальных растворов, богатых диоксидом углерода.

9.2. Особенности выветривания сложных силикатов

До сих пор мы рассматривали выветривание мономерных силикатов и несиликатных минералов, которые растворяются полностью (*конгруэнтное растворение*). Это упрощало химические реакции. Однако присутствие в земной коре измененных в процессе выветривания минеральных остатков (в первую очередь, глинистых минералов) свидетельствует о том, что более распространенным процессом является неполное – *инконгруэнтное растворение*, т.е. растворение с переосаждением некоторых соединений из выветриваемого минерала. При инконгруэнтном растворении первичная кристаллическая структура минерала разрушается, перестраивается и заменяется новой, существенно отличной от первоначальной и соответствующей вновь образованным гипергенным минералам. В ряде случаев гипергенное преобразование силикатов и алюмосиликатов под влиянием воды, уг-

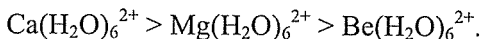
лекислоты или органических кислот протекает постадийно с образованием различных глинистых минералов. Например, в процессе кислотного гидролиза полевого шпата ортоклаза $K[AlSi_3O_8]$ – минерала каркасного строения, происходит образование слоистого глинистого минерала каолинита:



Необходимо отметить, что, несмотря на разнообразие процессов химического выветривания минералов и горных пород, доминирующим процессом химического выветривания в верхнем слое земной коры является кислотный гидролиз.

9.3. Факторы, определяющие скорость процессов выветривания

На скорость и характер процессов выветривания влияние оказывают множество факторов, действующих в природе совместно. К ним относятся: климатические условия, характер рельефа суши, тип материнской породы, характер растительности и др. Скорости выветривания горных пород сильно зависят от растворимости и устойчивости составляющих их минералов. Относительная степень устойчивости силикатов связана со степенью полимеризации тетраэдрических единиц и возрастает при усложнении структуры силикатов, т.е. в направлении от мономерных силикатов к силикатам каркасным. При этом скорость растворения мономерных силикатов, например Ca_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , Be_2SiO_4 и т.д. тем выше, чем больше размер гидратированного катиона металла:



Влияние температуры окружающей среды на скорость процессов выветривания неоднозначно. С одной стороны, для большинства химических реакций повышение температуры на $10^\circ C$ вызывает, по крайней мере, удвоение их скорости. С другой стороны, влияние температуры взаимосвязано с доступностью влаги. Сухой воздух является неэффективным агентом выветривания. Кроме того, местности с жарким сухим климатом, как правило,

отличаются редкой растительностью, а следовательно, недостатком органического вещества в почвах и их пониженной кислотностью. Кроме того, отсутствие воды препятствует тесному контакту между частицами породы и кислотами. В тропическом климате (жарком и влажном) выветривание происходит быстро, в том числе и потому, что постоянные ливни делают возможным быстрое вымывание и снос даже наиболее нерастворимых соединений, таких как оксиды алюминия и железа.

9.4. Роль органического мира в процессах химического выветривания

В сложных процессах химического разложения минералов и горных пород велика роль биосферы. Биогеохимическое воздействие на горные породы начинается уже с первых поселенцев на скальных поверхностях горных пород: различных микроорганизмов, лишайников и мхов. В результате такого воздействия на скальной поверхности породы после их отмирания появляются углубления, заполненные сухим органическим веществом (биомасса микробных и других тел). Все это подготавливает условия для последующего заселения скал высшими растениями и сопутствующей им фауной. Роль живых организмов в химическом выветривании определяется тем, что они поглощают из разрушаемой породы химические элементы в соответствии со своими биологическими потребностями (как питательные вещества). К числу таких элементов относятся: P, S, Cl, K, Ca, Mg, Na, Sr, B и, в меньшей степени, Si, Al, Fe и др. Анализ золы растений показывает, что содержание и соотношение элементов в ней вследствие различной интенсивности их биологического поглощения существенно иные, чем в исходных породах. Так, в золе содержится в десятки раз больше P и S, в несколько раз больше K, Ca, Mg и микроэлементов; меньше Si, Al и Fe. Вместе с тем наличие в золе Si и Al свидетельствует о том, что уже первичная камнелюбивая растительность разрушает прочные связи между кремнеземом и глиноземом в кристаллической решетке коренных алюмосиликатов.

Литература: [2], [3], [8].

СТРУКТУРА, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ

10.1. Почвообразование

Процессы выветривания горных пород происходили на Земле и до появления живых организмов. Дальнейшее же преобразование горных пород, ведущее к возникновению почвенного покрова, всегда протекает только при непосредственном участии живых организмов. Почвенный покров является важнейшим природным образованием. Почва представляет собой основной источник продовольствия, обеспечивающий 95–97% продовольственных ресурсов для населения планеты. Площадь земельных ресурсов мира составляет 129 млн. км², или 86,5% площади суши.

Почвообразование – это сложный природный процесс перехода горной породы в качественно новое состояние при взаимодействии минерального вещества земной коры с живыми организмами и продуктами их жизнедеятельности при прямом и косвенном влиянии других факторов внешней среды. Растительные организмы извлекают из горных пород (в дальнейшем – из почв) питательные элементы, синтезируют сложные органические соединения (биомассу) и возвращают эти соединения в почву. Микроорганизмы, личинки насекомых и дождевые черви в процессе питания измельчают отмершую растительную биомассу и перемешивают ее, перемешивая органические и минеральные вещества.

10.2. Структура и химический состав почв

Под *почвой* понимается естественноисторическое органоминеральное природное тело, возникшее на поверхности Земли в результате длительного воздействия биотических, абиотических и антропогенных факторов, состоящее из твердых минеральных и органических частиц, воды и воздуха, имеющее специфические свойства, обуславливающие рост и развитие растений. Таким образом, почва является многофазной системой и состоит из твердых частиц (твердая фаза почвы), воды (почвенного раствора) и

почвенного воздуха. Для типичных почв характерно следующее соотношение объемов твердой, жидкой и газообразной фаз:

$$Т : Ж : Г = 2 : 1 : 1.$$

Твердая фаза типичной плодородной почвы на 95% состоит из неорганических и на 5% – из органических соединений. Однако торфяные почвы иногда содержат более 95% органических соединений, тогда как в так называемых «бедных» почвах органических веществ может содержаться менее 1%.

Органическим веществом почвы называют всю совокупность органических соединений, присутствующих в почве, за исключением веществ, которые входят в состав живых организмов. Количественный и качественный состав органического вещества определяет практически все агрономически ценные свойства почв. Набор различных органических соединений, входящих в состав почв, очень велик, их содержание в почвах меняется в широких пределах и определяется в основном процессами почвообразования. Все органические вещества почвы по своему происхождению, характеру и функциям делятся на две группы: органические остатки и гумус. Органические остатки – это остатки животных и растений, не утратившие исходного анатомического строения (например, остатки корневой системы растений). Гумус – часть органического вещества почвы, представленная совокупностью специфических и неспецифических органических 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 органических остатков.

Твердая фаза почв неоднородна и состоит из агрегатов или структурных частей, которые представляют собой совокупность механических элементов. Все механические элементы почвы образовались в результате процессов выветривания горных пород и процессов почвообразования. Различают первичные механические элементарные частицы почвы, которые образуются в процессе физического выветривания горных пород и минералов, и

вторичные, образующиеся в результате дальнейшего химического и биохимического преобразования.

В соответствии с размером механические элементы почв обычно разделяют на *скелетную часть почвы* (все частицы диаметром более 1 мм) и *мелкозем* (частицы диаметром менее 1 мм). При этом частицы крупнее 0,01 мм называют *физическим песком*, а частицы менее 0,01 мм – *физической глиной*. Полидисперсность твердых частиц почвы обуславливает ее рыхлость. Часть объема почвы, заполненного водой или воздухом, называют *пористостью почвы*, которая составляет в среднем 40–60%, 27% для суглинков, а в торфяных почвах – до 90%.

Почвенный раствор – это жидкая фаза почвы, существующая в природных условиях. Состав почвенных растворов варьирует в очень широких пределах; их концентрация может изменяться от 5–7 до 100–150 ммоль/л катионов и анионов в зависимости от степени засоленности почв. Наиболее типичными компонентами почвенных растворов, концентрации которых значительно превосходят концентрации других ионов, являются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ и анионы HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Почвенный воздух отличается от атмосферного более высоким содержанием CO_2 (от 0,3 до 3%), а в торфяных почвах и на глубине 20–30 см концентрация CO_2 еще выше и составляет 10–12% (об.). Содержание кислорода в почвенном воздухе ниже его концентрации в атмосферном воздухе и варьирует от 11 до 21%. Основным же компонентом почвенного воздуха, как и атмосферного, является азот (60–78%). Помимо уже названных газов в почвенном воздухе могут содержаться сероводород, метан, оксид азота (I) и органические соединения (углеводороды, эфиры, альдегиды, спирты).

По абсолютному содержанию в почвах все химические элементы могут быть объединены в несколько групп. К первой группе относятся кислород и кремний, содержание которых составляет десятки процентов: содержание кислорода в зависимости от типа почвы колеблется от 37 до 52%, содержание кремния – от 28 до 44%. Вторая группа включает элементы, содержание которых в почве меняется от 0,1 до 10%: это Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C. Элементы первых двух групп называют *макроэлементами*.

В третью группу входят элементы, содержание которых в почве варьируется от 0,01 до 0,1%: Ti, Mn, N, P, S, H; эти элементы составляют переходную группу. Все остальные элементы, встречающиеся в почвах, например: Ba, Sr, B, Rb, Cu, V, Cr, Li, Mo, Cs, Se, – содержатся в количестве 10^{-3} – 10^{-10} % и называются *микро- и ультрамикроэлементами*.

10.3. Поглощительная способность почв

Поглощительная способность почвы – это свойство поглощать (задерживать в себе) газы, жидкости, солевые растворы и твердые частицы. Различают механическую, физическую, химическую, биологическую и физико-химическую поглощительную способность почв.

Механическая поглощительная способность – свойство задерживать взвешенные частицы в процессе фильтрации воды через почву.

Физическая поглощительная способность проявляется в изменении концентрации растворенного вещества в слое раствора, пограничном с твердой фазой почвы, обусловленное действием физических сил. Твердые частицы почвы размером менее 0,01 мкм способны адсорбировать на своей поверхности анионы и катионы почвенного раствора и диполи воды. В почвах наиболее часто происходит увеличение концентрации растворенных компонентов в поверхностном слое. Однако возможно и уменьшение концентрации компонентов в поверхностном слое почвенных частиц и увеличение их содержания в фильтрующемся растворе. В результате протекания этого процесса возможна потеря питательных компонентов почвы.

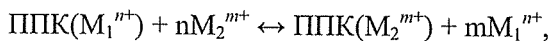
Химическая поглощительная способность проявляется в образовании нерастворимых или малорастворимых солей в почвенных растворах.

Биологическая поглощительная способность – поглощение различных веществ из почвенного раствора живыми организмами. Существенной особенностью этого процесса является избирательное поглощение наиболее важных для жизнедеятельности организмов веществ.

Физико-химическая (обменная) поглотительная способность – это свойство почвы эквивалентно обменивать ионы почвенного раствора и твердой фазы почв.

10.4. Катионообменная способность почв

Катионный обмен – это обратимый процесс стехиометрического обмена катионами между двумя контактирующими фазами: твердой фазой почв и почвенным раствором. Материальным носителем катионообменной способности почв является *почвенно-поглощающий комплекс* (ППК) – совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой фазы почв, обладающих катионообменной способностью. Катионы, которые входят в состав ППК и могут быть замещены в процессе катионного обмена, называют *обменными катионами*. Реакцию обмена в общем виде можно представить следующим уравнением:



где M_1^{n+} и M_2^{m+} – обменные катионы; ППК – почвенно-поглощающий комплекс. Наиболее часто в реакции обмена принимают участие катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} .

Одной из важнейших характеристик ППК является *стандартная емкость катионного обмена* (ЕКО) – общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой при стандартных условиях и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора. ЕКО выражают в смоль(p^+)/кг – сантимольях положительных зарядов в 1 кг почвы.

Величина ЕКО зависит от механического состава почв, преобладающей группы минералов и, в первую очередь, от содержания гумусовых веществ в ППК. Численное значение ЕКО меняется в широких пределах: от нуля (главным образом, для обломков кварца) до 500–900 смоль(p^+)/кг (для специфических органических веществ). Поглощающая способность почв определяется илистой фракцией. Структурные элементы почв с размерами более 0,2–0,5 мм практически лишены способности к катионному обмену.

Состав обменных катионов почв является одним из важнейших показателей, используемых при диагностике и классификации почв. В зависимости от содержания катионов H^+ и Al^{3+} все

почвы разделяют на две группы: почвы, не насыщенные основаниями (содержат H^+ и Al^{3+}), и почвы, насыщенные основаниями (не содержат H^+ и Al^{3+}). Степень насыщения почв основаниями определяется по формуле:

$$V = [S/EKO] 100 \%,$$

где V – степень насыщения почв основаниями в % от ЕКО; S – сумма концентраций обменных оснований (сумма концентраций катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+); ЕКО – стандартная емкость катионного обмена.

Для почв, не насыщенных основаниями, т.е. содержащих некоторые количества обменных катионов H^+ и Al^{3+} , всегда $S < EKO$. В эту группу почв входят подзолистые (сформированные под хвойными лесами), болотные почвы и почвы влажных субтропиков.

Насыщенные основаниями почвы – это преимущественно степные почвы, а также почвы различных зон, сформированные при участии жестких грунтовых вод или на карбонатных породах. Из этой группы следует выделить почвы, содержащие в значительных количествах обменный катион Na^+ . К ним относятся солонцеватые почвы, солонцы, солончаки. Повышенное содержание катиона натрия приводит к появлению таких отрицательных свойств почв, как:

- высокая щелочность;
- плотная слеживаемость в сухом состоянии;
- сильная трещиноватость мощной почвенной корки, что вызывает разрыв корневой системы растений и гибель всходов;
- во влажном состоянии такие почвы отличаются вязкостью и липкостью почвенной массы.

Помимо состава почвенного раствора на количественный и качественный состав обменных катионов значительное влияние оказывает природа ППК. Почвы обладают различной способностью селективно поглощать катионы одного рода в ущерб катионам другого рода, однако в общем случае предпочтительнее связываются катионы с более высоким зарядом, а при равных зарядах – катионы с большей атомной массой.

Литература: [8].

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПРИ МОНИТОРИНГЕ ПОЧВ

Одна из особенностей почвенного покрова состоит в том, что он накапливает информацию о происходящих процессах и изменениях и поэтому отражает не только мгновенное состояние среды, но и протекавшие ранее процессы. Почвенный покров практически незаменим, его восстановление в естественной среде требует сотен лет, а искусственное возобновление стоит очень дорого. В то же время почвенный покров выполняет ряд важнейших экологических функций, влияя на качество атмосферного воздуха, наземных и подземных вод. Поэтому почвенный мониторинг имеет общий характер и открывает большие возможности для решения прогностических задач.

Необходимо отметить, что если при контроле состояния атмосферного воздуха и природных вод основное внимание обращается на вредные примеси, то при почвенном мониторинге контролируются многие параметры, характеризующие состояние системы в целом и позволяющие выявлять признаки, указывающие на возникновение неблагоприятных тенденций или снижение почвенного плодородия. Ниже будут рассмотрены важнейшие показатели почвенного мониторинга.

11.1. Оценка кислотности почв

По формам проявления кислотных свойств почв принято различать актуальную и потенциальную кислотность и щелочность. *Актуальная кислотность и щелочность* характеризуются концентрацией ионов водорода и гидроксидов в почвенном растворе. Степень кислотности и щелочности почвенных растворов и вытяжек оценивают величиной pH и pOH:

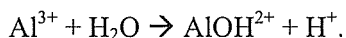
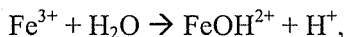
$$\text{pH} = -\lg c_{\text{M}}(\text{H}^+),$$

$$\text{pOH} = -\lg c_{\text{M}}(\text{OH}^-),$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

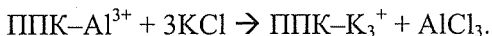
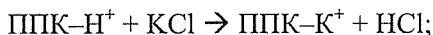
Количественно кислотность и щелочность определяют по содержанию титруемых, соответственно, щелочами (обычно NaOH) или кислотами (HCl) веществ, обладающих кислыми или щелочными свойствами. На практике чаще измеряют рН водной вытяжки или водной суспензии, а не рН водных растворов.

Кислотность почвенных растворов связана с присутствием в почвах свободных органических (главным образом гумусовых) и неорганических (преимущественно угольной) кислот и других органических и минеральных соединений, способных оказывать влияние на кислотно-основное равновесие в почвенных растворах (например, многозарядных катионов Fe^{3+} и Al^{3+}):

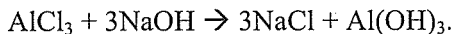
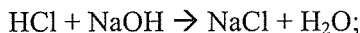


Потенциальная кислотность почв проявляется в результате различных воздействий на почву и определяется двумя способами:

- *Обменная потенциальная кислотность* определяется при воздействии на почву 1N раствора хлорида калия KCl. В случае обработки почвы раствором KCl возможны следующие реакции обмена катионов ППК:



После обработки почвы раствором KCl оценивают величину рН солевой вытяжки методом титрования ее раствором щелочи:



- *Гидролитическая потенциальная кислотность* определяется при воздействии на почву 1N раствора гидролитически щелочной соли, обычно ацетата натрия; процесс катионного обмена, протекающий при этом, можно представить уравнением:



Уксусная кислота, образующаяся в этом случае, значительно слабее, чем соляная, выделяющаяся при обработке почв раствором хлорида калия, поэтому этот процесс протекает более глубоко. И величина гидролитической кислотности всегда выше, чем величина обменной кислотности.

Изучение природы потенциальной кислотности почв имеет большое значение для правильного выбора приемов борьбы с почвенной кислотностью. Оптимальные значения pH, обеспечивающие наилучшие условия для растений, лежат в интервале от 5,0 до 7,5; почвы с повышенной кислотностью ($\text{pH} < 5$) подвергаются известкованию, щелочные почвы ($\text{pH} > 7,5$) обрабатывают химическими веществами, понижающими щелочность почв. Возможно прямое подкисление серной кислотой, а также внесение сульфатов железа.

11.2. Оценка динамики содержания гумуса в почвах

Контроль за содержанием гумуса входит в число первоочередных задач, поскольку изменение количества органического вещества в почве не только напрямую связано с изменением практически всех свойств почв и их плодородия, но также отражает влияние внешних негативных процессов, вызывающих деградацию почв.

Содержание гумуса определяют по окисляемости органического вещества. К навеске почвы добавляют окислитель (чаще всего – хромовую смесь: смесь равных объемов концентрированной серной кислоты и насыщенного раствора бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и кипятят. При этом органическое вещество, входящее в состав гумуса, окисляется до углекислого газа и воды. Количество израсходованного окислителя определяют методом титрования; зная количество окислителя, определяют количество органического вещества.

Недостаток этого метода заключается в том, что реально определяется не содержание углерода, а окисляемость почвы, поэтому результаты наблюдений обусловлены не только изменением количества гумуса в почве, но и степенью его окисленности. Так, при вспашке и длительном сельскохозяйственном использовании органическое вещество почвы дополнительно окисляется и

на окисление гумуса расходуется уже меньшее количество окислителя. Создается впечатление потерь гумуса, хотя на самом деле возрастает степень его окисленности. Тем не менее, этот метод широко используется вследствие его простоты и доступности.

В последнее время все более распространенным становится другой метод – с использованием анализаторов углерода. В этих аппаратах происходит сухое сжигание органического вещества в токе кислорода с последующим количественным определением выделившегося CO_2 .

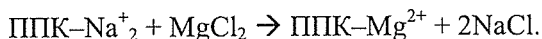
11.3. Оценка засоленности почв

Засоление почв химически проявляется в увеличении содержания в почвах и почвенных растворах легкорастворимых солей: NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 . В степных и пустынных районах засоление почв происходит в результате недостаточного промывания почв осадками. Засоление почв может происходить и на низких побережьях морей и океанов, в местах выхода соленых источников. Антропогенное (вторичное) засоление почв проявляется при недостаточно научно обоснованном орошении, строительстве каналов и водохранилищ и др. В районах с засоленными почвами флора заметно обедняется.

Наиболее простой метод оценки засоленности почв основан на измерении электрической проводимости почвенных растворов, водных вытяжек, почвенных суспензий и непосредственно почв с помощью специальных приборов – солемеров.

11.4. Определение степени осолонцевания почв

Химическим признаком осолонцевания служит увеличение содержания в почвах обменного натрия. Для определения его содержания навеску почвы заливают 1М раствором хлорида магния, взбалтывают в течение 1 часа и затем определяют количество натрия, вытесненного из почвенно-поглощающего комплекса по реакции:



Общее количество вытесненного Na^+ может быть определено ионометрически. Для ионометрического определения используют

выпускаемые промышленностью Na-стеклянные электроды. В ходе анализа непосредственно в почвенную суспензию погружают индикаторный стеклянный электрод и электрод сравнения; затем на потенциометре измеряют возникшую ЭДС и по градуировочному графику определяют количество ионов натрия. Градуировочный график строят по стандартным растворам, содержащим 1М MgCl_2 и переменные количества NaCl .

Литература: [7], [8].

АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И ЕГО ПОСЛЕДСТВИЯ

12.1. ПДК загрязняющих веществ в почвах

Вопрос установления ПДК загрязняющих веществ в почвах достаточно сложен. С одной стороны, почвенный покров – среда, гораздо менее подвижная, чем поверхностные воды и атмосфера, и аккумуляция поступающих в почву химических соединений может происходить в течение долгого времени, постепенно приближаясь к ПДК. С другой стороны, активная микробиологическая жизнь почвы и протекающие в ней физико-химические процессы способствуют трансформации посторонних веществ, поступающих в почву, причем направление и глубина этого процесса определяются многими факторами. Таким образом, накопление загрязняющих веществ в почве определяется равновесием между процессами их поступления и удаления в результате биотрансформации или миграции. Следовательно, ПДК загрязняющих веществ в почвах определяются не только их химической природой и токсичностью, но и особенностями самих почв.

Поступление вредных веществ в организм человека и животных непосредственно из почвы происходит крайне редко и в незначительных количествах (в отличие от загрязнителей атмосферного воздуха и природных вод). Поэтому при определении ПДК загрязняющих веществ в почвах особое внимание уделяется тем соединениям, которые могут мигрировать в атмосферу, грунтовые и поверхностные воды или накапливаться в растениях.

Отличие почвы от других компонентов биосферы состоит и в том, что большое количество загрязняющих веществ в нее вносится преднамеренно (ядохимикаты и удобрения).

12.2. Пестициды в почвах

Пестициды (*от лат. pestis* – зараза, *caedo* – убивать) – общепринятое собирательное название химических средств защиты растений (ядохимикатов), а также регуляторов роста растений.

Обычно пестициды классифицируют в зависимости от цели их использования. Наиболее часто применяются:

- гербициды – для борьбы с сорными растениями;
- инсектициды – для борьбы с вредными насекомыми;
- фунгициды – для борьбы с грибковыми заболеваниями растений;
- дефолианты – для удаления листьев;
- бактерициды – для борьбы с бактериальными болезнями растений;
- арборициды – для уничтожения нежелательной древесной и кустарниковой растительности;
- афидицы – для борьбы с тлей;
- зооциды – для борьбы с грызунами и т.д.

Пестициды применяются в различных формах: растворы, суспензии, пыль, аэрозоли, гранулы и пр. Наиболее удобным и сравнительно безопасным является внесение их в почву в виде гранул и капсул, растворяющихся при определенной влажности и реакции среды почвенного раствора. Самую обширную группу как по масштабам применения (40–50%), так и по ассортименту выпускаемых препаратов (около 40%) составляют гербициды.

Все пестициды являются ядовитыми веществами не только для определенной формы жизни, но и для любых живых организмов. Поэтому крайне важно, чтобы пестицид после выполнения своей функции как можно быстрее разлагался бы в природной среде с образованием безвредных продуктов. Однако большинство пестицидов представляет собой достаточно устойчивые соединения. В зависимости от способности сопротивляться процессам разложения пестициды подразделяют на слабостойкие (сохраняются в окружающей среде от 1 до 12 недель), среднестойкие (сохраняются от 1 до 18 мес.) и очень стойкие (сохраняются два года и более). Под *персистентностью* пестицида понимают его способность определенное время сохраняться в почвах, измеряемую периодом полураспада, т.е. временем, необходимым для разрушения 50% внесенного в почву пестицида. Для сравнения отдельных препаратов по степени воздействия на окружающую среду используют формулу

$$\text{ЭН} = [P/\text{ЛД}_{50}] \Pi,$$

где ЭН – экологическая нагрузка на 1 га посева, P – норма расхода препарата на 1 га (в г), Π – персистентность препарата в неделях, ЛД_{50} – 50%-ная летальная доза (вызывающая гибель 50% подопытных животных), мг/кг.

С экологической безопасностью пестицида связан и другой важный показатель – *время ожидания*. Это время, необходимое для получения чистой от пестицида сельскохозяйственной продукции после обработки им посевов.

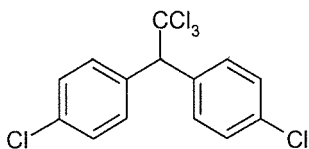
Содержание ядохимикатов в пахотном слое нормируется по двум показателям:

- предельно допустимым концентрациям (ПДК_n);
- временно допустимым концентрациям (ВДК_n).

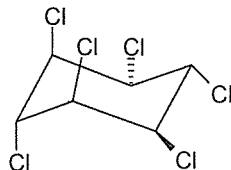
Для установления ПДК_n используют данные о фоновых концентрациях исследуемых веществ, их физико-химических свойствах, параметрах стойкости, токсичности. Временно допустимые концентрации (ВДК_n) в отличие от ПДК_n определяются расчетным путем для всех пестицидов, которые разрешены к этим испытаниям или в силу своих химических особенностей не требуют обязательного определения ПДК .

С химической точки зрения пестициды делят на следующие классы:

- хлорорганические соединения (ХОС) – ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан) (1), линдан (один из пространственных изомеров 1, 2, 3, 4, 5, 6-гексахлорциклогексана) (2) и др.:



1

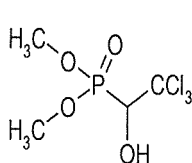


2

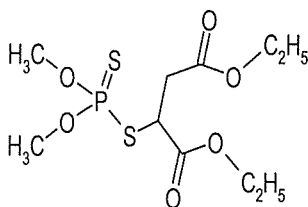
Хлорорганические пестициды обычно слабо растворимы в воде, очень устойчивы ко всем видам разложения и могут сохраняться в почве десятилетиями, аккумулируясь при систематиче-

ском применении. ХОС образуют стабильные и токсичные продукты распада или трансформации. При этом ХОС обладают большой биологической активностью полифункционального характера. Наиболее опасны ПХПС – полихлорполициклические соединения (типа ДДТ и т.п.), так как, даже находясь в организме в ничтожных концентрациях, подавляют иммунную систему и адаптационные возможности, а в более высоких концентрациях канцерогенны. Они нарушают передачу нервных импульсов и некоторые генетические механизмы. Признано, что ПХПС на сегодняшний день – сильнейшие ксенобиотики (*ксенобиотики* – вещества, чужеродные по отношению к живым организмам и не входящие в естественные биогеохимические циклы; их появление в биосфере прямо или косвенно связано с хозяйственной деятельностью человека), действие которых на биосферу полифункционально и еще далеко не полностью изучено;

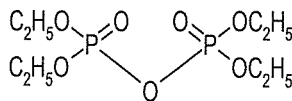
- фосфорорганические соединения (ФОС) – хлорофос (3), карбофос (4), ТЭПФ (тетраэтилпирофосфат) (5) и др.:



3



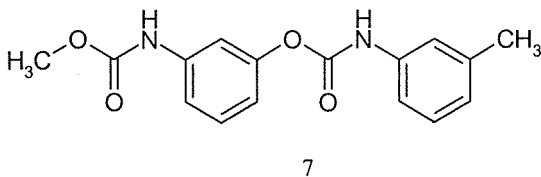
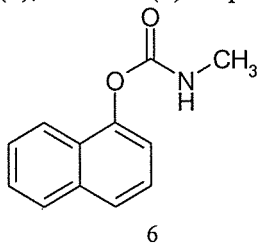
4



5

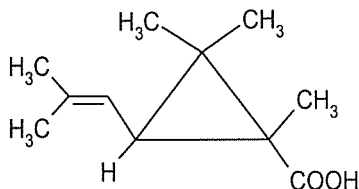
ФОС в почве и других природных средах распадаются сравнительно быстро. При этом они отличаются высокой эффективностью и избирательностью действия, и их применение весьма перспективно. Однако многие из ФОС высокотоксичны. Например, ТЭПФ настолько ядовит, что уже в количестве 0,5 г (даже в случае кожного контакта) представляет летальную дозу, поэтому работа с ФОС требует особой осторожности. Тем не менее, как уже было сказано выше, ФОС быстро разрушаются, не оставляя ядовитых для человека и животных остатков; так, для ТЭПФ период полупревращения (гидролиза) составляет всего 7 ч;

- карбаматные соединения (уретаны) – сложные эфиры карбаминовой кислоты $\text{H}_2\text{N} - \text{COOH}$ и ее производных – севин (6), бетанал (7) и др.:



Уретаны также быстро разрушаются под действием влаги (гидролизуются). При этом, отличаясь высокой токсичностью для отдельных видов насекомых, эти препараты почти полностью безвредны для теплокровных позвоночных и человека;

- пиретроиды – инсектициды нового поколения – первоначально были выделены из природного материала. К настоящему времени синтетически получен ряд сильнодействующих пиретроидов. Все они являются производными *транс*-хризантемовой кислоты:



При эффективных концентрациях против вредителей пиретроиды малотоксичны для человека и других теплокровных.

Ассортимент пестицидных препаратов насчитывает более 100 тыс. наименований на основе более чем 700 химических веществ, принадлежащих к различным классам органических и неорганических соединений, тогда как нормы ПДК экспериментально обоснованы и утверждены в нашей стране лишь для 30 препаратов такого рода. Это означает, что экологическое и санитарно-гигиеническое нормирование пестицидов не отвечает темпам химизации сельского хозяйства.

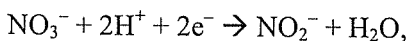
12.3. Минеральные удобрения в почвах

Важным фактором антропогенного воздействия на почву является применение минеральных удобрений. На полях ежегодно рассеивается свыше $500 \cdot 10^6$ т минеральных удобрений. Запасы питательных веществ в почвах во много раз превышают потребность в них растений, но большая их часть представлена недоступными для растений соединениями. Внесение минеральных удобрений интенсифицирует микробиологические процессы в почвах, однако их чрезмерная активизация может приводить к ухудшению физико-химических и биологических свойств почв.

Минеральные удобрения, добытые из недр или полученные промышленным способом, содержат основные элементы питания (азот, фосфор, калий) и важные для жизнедеятельности растений микроэлементы (медь, бор, марганец и др.), а также значительные количества так называемых балластных веществ. Минеральные удобрения делятся на азотные, фосфорные, калийные. Особенно остро стоит проблема применения азотных удобрений.

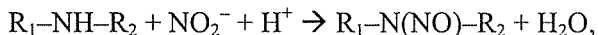
Резкое увеличение применения азотных удобрений приводит к непропорциональному росту урожая: 5-кратное увеличение количества применяемых азотных удобрений приводит в среднем к 20%-ному повышению урожайности сельскохозяйственных культур. Избыточный азот в почве накапливается в основном в форме нитрат-ионов. Поскольку в этой форме азот почвой не сорбируется, он легко вымывается почвенными водами, причем от 20 до 40% его поступает в грунтовые воды и близлежащие водоемы. Неконтролируемым источником поступления соединений азота в почвенные экосистемы является промышленность по производству азотных удобрений. Промышленные выбросы достигают 50% от массы готовой продукции. Повышение содержания нитратов в почве и, соответственно, в сельскохозяйственных растениях и питьевой воде приводит сразу к нескольким отрицательным последствиям:

- при попадании нитратов в организм человека в кислой среде пищеварительной системы происходит их восстановление до нитрит-ионов:



которые переводят гемоглобин в метгемоглобин, что препятствует транспорту кислорода по кровеносной системе. Отравление 20% гемоглобина приводит к сердечной недостаточности, а 80% – к летальному исходу;

- в кислой среде нитриты реагируют со вторичными аминами, образуя нитрозоамины



многие из которых канцерогенны для органов пищеварения и выделения. Считается, что не менее 5% злокачественных опухолей возникает из-за повышенного содержания нитратов в пище. Суточное потребление азота с пищей в виде нитратов не должно превышать в рационе человека 200 мг, а нитритов – 10 мг;

- при накоплении нитратов резко ухудшается качество сельскохозяйственной продукции. Теряется устойчивость овощей и фруктов к длительному хранению, снижается их питательная ценность.

Выше уже упоминалось, что любые минеральные удобрения помимо биогенных элементов, необходимых для питания растений, содержат также балластные вещества. Если балластные соединения хорошо растворимы, они вымываются из почвы и поступают в поверхностные и подземные водоемы, загрязняя их. Если они малорастворимы, то аккумулируются в почве и при достижении определенной концентрации поступают в растения и далее в организм животных и человека. Иногда содержание балластных веществ может достигать токсичных уровней и стать причиной нарушений здоровья человека. Например, большинство калийных удобрений содержит балластные вещества, не только загрязняющие почву, но и в определенных количествах вредные для растений. Так, сильвинит $mKCl + nNaCl$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ содержат до 80% натрия и до 50% хлора; эти количества являются токсичными для растений.

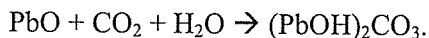
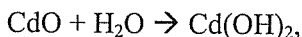
12.4. Тяжелые металлы в почвах

Наряду с загрязнением почв минеральными удобрениями происходит масштабное загрязнение тяжелыми металлами. К тяжелым металлам относят химические элементы, масса атомов

которых превышает 50 атомных единиц массы (хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, молибден, кадмий, олово, вольфрам, ртуть, свинец, висмут и др.).

Источники поступления тяжелых металлов в почву делятся на природные (выветривание горных пород и минералов, эрозийные процессы, вулканическая деятельность) и техногенные (добыча и переработка полезных ископаемых, сжигание минерального топлива, влияние автотранспорта, сельского хозяйства и пр.). Особенно интенсивно происходит загрязнение почв в зонах, примыкающих к предприятиям металлургической промышленности. Почва становится «мертвой» при содержании в ней 2–3 г свинца на 1 кг грунта (вокруг некоторых предприятий содержание свинца в почве достигает 10–15 г/кг).

На поверхность почвы тяжелые металлы поступают в разнообразных формах: в виде оксидов и различных солей металлов, как растворимых, так и практически не растворимых в воде (сульфидов, сульфатов и др.). В составе выбросов предприятий по переработке руды и предприятий цветной металлургии – основного источника загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами – большая часть металлов (70–90 %) находится в форме оксидов. Основная часть тяжелых металлов, поступивших на поверхность почвы, закрепляется в верхних гумусовых горизонтах, сорбируясь на поверхности почвенных частиц. В почве оксиды тяжелых металлов постепенно растворяются, переходя в гидроксиды, карбонаты или гидрокарбонаты:



Поскольку парциальное давление CO_2 в почвенном воздухе во много раз превышает парциальное давление CO_2 в атмосфере, в почве преобладают гидрокарбонаты и карбонаты. Помимо перечисленных выше процессов тяжелые металлы связываются с органическим веществом почвы, входят в состав минералов в результате изоморфного замещения, а также участвуют в ряде других химических процессов.

Степень подвижности тяжелых металлов зависит от характеристики почв. Так, тяжелый гранулометрический состав и высокое содержание органического вещества приводят к связыванию тяжелых металлов почвой. Это вызвано тем, что тяжелые металлы способны образовывать сложные комплексные соединения с органическим веществом почвы. Уменьшение кислотности почв усиливает сорбированность катионообразующих металлов (медь, цинк, никель, ртуть, свинец и др.).

Почва, в отличие от других компонентов природной среды, не только геохимически аккумулирует тяжелые металлы, но и выступает как природный буфер, контролирующий их перенос в атмосферу, гидросферу и живое вещество. Если почва прочно связывает тяжелые металлы, это предохраняет от загрязнения грунтовые и питьевые воды, а также растительную продукцию. Но в этом случае сама почва постепенно становится все более загрязненной и в какой-то момент может произойти разрушение органического вещества почвы с выбросом тяжелых металлов в почвенный раствор. В итоге, такая почва окажется непригодной для сельскохозяйственного использования. Почвы, слабо связывающие тяжелые металлы, относительно устойчивы к подобного рода загрязнению, но на таких почвах возрастает опасность загрязнения растений и подземных вод. Таким образом, легко загрязняющиеся почвы предохраняют окружающую среду, а почвы, устойчивые к загрязнению, не обладают защитными свойствами по отношению к живым организмам и природным водам.

Почвы, загрязненные тяжелыми металлами, очистить практически невозможно. Все известные методы достаточно дорогостоящи и трудоемки, тем не менее, ниже приводятся два основных подхода к решению этой задачи:

- *Очищение почвы от тяжелых металлов.* Загрязненные почвы засеваются быстрорастущими культурами, дающими большую зеленую массу. Такие культуры извлекают из почвы токсичные элементы, при этом весь собранный урожай подлежит уничтожению. Также применяется так называемая глубокая вспашка, при которой верхний загрязненный слой почвы опускают на глубину 50–70 см с использованием специальных многоярусных плугов. Но при этом глубокие слои почвы все равно ос-

таются загрязненными. Возможно также механическое удаление верхнего загрязненного слоя почвы и т.п.

- *Закрепление тяжелых металлов в почве.* Этот подход основан на переводе тяжелых металлов в нерастворимые в воде и недоступные живым организмам формы. Например, подвижность токсичных соединений и поступление их в растения снижается в результате повышения pH почвы при известковании, а также при введении в почву ионообменных смол, природных цеолитов, бурого угля и т.п. Однако любой из способов закрепления тяжелых металлов в почве имеет свой срок действия, по истечению которого часть тяжелых металлов снова начнет поступать в почвенный раствор.

Ожидать интенсивного самоочищения почв от тяжелых металлов не приходится, поскольку они характеризуются значительными первыми периодами полуудаления (т.е. удаления половины от начальной концентрации). Так, время полуудаления свинца составляет от 740 до 5900 лет, цинка – от 70 до 510 лет, кадмия – от 13 до 110 лет, меди – от 310 до 1500 лет в зависимости от типа почв.

Необходимо подчеркнуть, что многие металлы являются микроэлементами, необходимыми для нормального протекания процессов жизнедеятельности растений. Опасность представляют их локально высокие концентрации, а также способность некоторых металлов накапливаться в растениях и с пищей поступать в организмы животных и человека. Так, свинец при накоплении в организме человека ингибирует ферментативные реакции, вступая в химическое взаимодействие с белками и осаждая их, что представляет серьезную угрозу для здоровья. Медь взаимодействует в живом организме с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость, а в определенных концентрациях провоцируя их разрыв.

В настоящее время для ряда тяжелых металлов установлены *ориентировочно допустимые количества* (ОДК) их содержания в почвах, которые используются вместо ПДК. При превышении допустимых значений содержания тяжелых металлов в почвах эти элементы накапливаются в растениях в количествах, превышающих их ПДК в кормах и продуктах питания.

**ОДК некоторых тяжелых металлов в почве, мг/кг
(валовое содержание)**

Металл	ОДК	Металл	ОДК
Мышьяк	2,0	Сурьма	4,5
Ртуть	2,1	Ванадий	150
Свинец	32,0	Марганец	1500
Свинец + ртуть	20,1 + 1,0	Марганец + ванадий	1000 + 100

Предельно допустимыми количествами тяжелых металлов в почве называют такую их концентрацию, которая при длительном воздействии на почву и на произрастающие на ней растения не вызывает каких-либо патологических изменений или аномалий в ходе биологических процессов и не приводит к накоплению токсичных элементов в сельскохозяйственных культурах.

12.5. Нефть и нефтепродукты в почвах

Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и их производных, в целом свыше 1000 индивидуальных органических веществ, каждое из которых может рассматриваться как самостоятельный токсикант. Кроме того, нефть содержит и незначительные примеси минеральных соединений.

Для оценки нефти как загрязняющего вещества природной среды используют следующие характеристики:

- содержание легких фракций ($t_{\text{кип}} < 200^\circ\text{C}$);
- содержание парафинов (предельных углеводородов);
- содержание серы.

Легкие фракции обладают повышенной токсичностью для живых организмов. Но их высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению природной среды. Парафины не оказывают сильного токсического воздействия на почвенную биоту, но благодаря высокой температуре отвердевания существенно влияют на физические свойства почвы. Данные о содержании серы позволяют судить о степени опасности сероводородного загрязнения почв.

Нефть попадает в почву при ее разведке и добыче, при авариях на нефтепроводах, при авариях нефтеналивных судов. Неф-

тепродукты попадают в почву на нефтебазах, бензозаправочных станциях и т.д.

Негативное влияние нефти на почву проявляется в значительном изменении морфологических, физико-химических и микробиологических свойств почв. На самой поверхности почвы высокомолекулярные продукты деградации нефти образуют устойчивые к разложению корочки, затрудняющие процессы газообмена с атмосферой; нефть обволакивает почвенные частицы, почва не смачивается водой, гибнет микрофлора, растения не получают должного питания. При этом частицы почвы слипаются, а сама нефть постепенно затвердевает и при высоких уровнях загрязнения (при многократных разливах тяжелой нефти) происходит образование твердых смолисто-асфальтовых покровов, в результате чего растения засыхают, наблюдается деvegetация почв.

Изменение физико-химических свойств почвы проявляется в возрастании рН почвенного раствора, повышении общего содержания углерода в почве в 2–10 раз, содержания углеводов – в 10–100 раз.

Длительное воздействие нефти на почву приводит к изменениям микробиологических свойств почвы. Появляются специализированные формы микроорганизмов, способные окислять твердые парафины, газообразные углеводороды, ароматические углеводороды. В присутствии значительных количеств нефти подавляется развитие целлюлозолитических микроорганизмов.

При малых уровнях загрязнения нефтью и нефтепродуктами почвы восстанавливают путем внесения органических азотсодержащих удобрений и специфических микроорганизмов, стимулирующих развитие микрофлоры и растений. В результате нефть частично минерализуется и почва постепенно восстанавливается. При больших дозах и длительных сроках загрязнения в почве происходят необратимые изменения, и в этом случае нефтенасыщенные горизонты подлежат удалению и захоронению с последующим созданием насыпных искусственных плодородных горизонтов.

Литература: [5], [7].

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

13.1. Общие запасы природных вод

Гидросфера – важнейший элемент биосферы, прерывистая водная оболочка Земли. В более широком смысле к гидросфере относят подземные воды, лед и снег Арктики и Антарктиды, а также атмосферную воду и воду, содержащуюся в живых организмах. Общий объем гидросферы равен 1,4 млрд. км³, что по массе составляет менее 0,02% от массы Земли (табл.7).

Таблица 7

Мировые запасы воды

Вид природных вод	Объем, км ³	Доля от общего запаса воды, %
Мировой океан	1 338 000 000	96,5
Ледники и постоянный снежный покров	24 064 100	1,76
Подземные воды	23 400 000	1,71
Почвенная влага	165 000	0,01
Пресные озера	91 000	0,008
Соленые озера	85 400	0,007
Вода в атмосфере	12 900	0,003
Воды в руслах рек	2 120	0,0002
Биологическая вода	1 120	0,0001
Общие запасы воды	1 385 821 640	100
Запасы пресной воды	35 029 210	2,53

Воды гидросферы находятся в постоянном взаимодействии, переходя из одних видов вод в другие и составляя сложный круговорот воды на земном шаре.

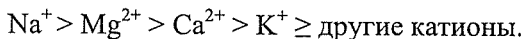
13.2. Ионный состав природных вод

Вода – химическое соединение водорода с кислородом, бесцветная жидкость без запаха и вкуса. Однако в процессе своего естественного круговорота вода соприкасается и взаимодействует с большим числом различных минералов, органических соединений и газов, в результате чего природные воды являются сложными многокомпонентными системами, в которых содержатся

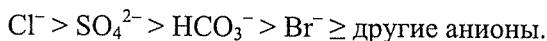
растворенные соли, газы и органические вещества, количество которых меняется в зависимости от происхождения воды и множества внешних факторов. Кроме того, природная вода является принципиально негомогенной средой из-за присутствия в ней большого числа взвешенных частиц и микропузырьков газа. Более того, один и тот же элемент может находиться в воде в различных соединениях и состояниях, что также говорит о сложности состава природных вод. Таким образом, под *химическим составом природных вод* следует понимать весь сложный комплекс минеральных и органических веществ, находящихся в разных формах ионно-молекулярного и коллоидного состояния.

В океанической воде обнаружены практически все химические элементы, но содержание их весьма различно. На восемь элементов – кислород (85,7%), водород (10,8%), хлор (1,93%), натрий (1,03%), магний (0,13%), серу (0,09%), кальций (0,04%) и калий (0,039%) – приходится 99,76% массы воды Мирового океана. На все остальные элементы в сумме приходится всего лишь 0,24% массы воды Мирового океана.

Среди катионов, присутствующих в водах Мирового океана, преобладающими являются (в порядке убывания концентрации):

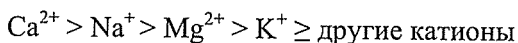


Из анионов в водах Мирового океана преобладают:

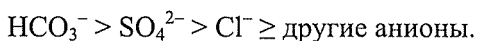


В воде открытого океана независимо от абсолютной концентрации количественные соотношения между главными компонентами основного солевого состав всегда постоянны. Эта зависимость была доказана экспериментально результатами многочисленных анализов проб воды, взятых в различных частях Мирового океана и известна под названием *закон Дитмара*. По этой причине становится возможным говорить о Мировом океане, а не о каждом из океанов в отдельности.

В речной воде преобладают следующие катионы:



и анионы:



Для среднего состава дождевой воды преобладающим катионом является Na^+ , а анионом – SO_4^{2-} . Для речной и дождевой воды не только количество растворенных солей, но и соотношение между наиболее часто встречающимися катионами и анионами меняется в широких пределах в зависимости от территориальных особенностей местности (табл.8).

Таблица 8

Средний ионный состав природных вод

Ионы	Мировой океан, С, ммоль/л	Речная вода, С, ммоль/л	Дождевая вода, С, ммоль/л
Na^+	470,0	0,252	0,048
Mg^{2+}	54,0	0,142	0,015
Ca^{2+}	10,0	0,500	0,024
K^+	9,7	0,054	0,007
Cl^-	550,0	0,161	0,031
SO_4^{2-}	28,0	0,125	0,044
HCO_3^-	2,3	0,574	0,020
Br^-	0,83	—	—

Приведенные данные свидетельствуют о том, что во всех рассмотренных выше природных водах более 90% растворенных солей представлено одними и теми же анионами и катионами. Поэтому катионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и K^+ называют *главными катионами*, а анионы HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- – *главными анионами* природных вод.

13.3. Органическое вещество в природных водах

Природные воды почти всегда содержат то или иное количество органического вещества. Органическое вещество природных вод по сравнению с минеральной частью состава воды изучено пока недостаточно; это связано со сложностью и разнообразием органического вещества, с очень малыми концентрациями его компонентов и с затруднениями, возникающими при анализе из-за преобладания в растворе минерального состава. Поэтому для количественной характеристики пользуются косвенными показателями, позволяющими судить о суммарном содержании органического вещества.

По происхождению органические вещества природных вод могут быть разделены на:

- поступающие извне; главным образом, поступающие с промышленными и бытовыми сточными водами, а также гумусовые вещества, вымываемые водой из почв, торфяников, лесного перегноя и других видов природных образований, включающих остатки растений;
- образующиеся в самом водоеме, т.е. продукты биохимического распада растительных и животных остатков, дающие начало, главным образом, различным органическим кислотам и другим сложным органическим соединениям;
- поступающие из подземных водоносных горизонтов.

Незагрязненные природные воды обычно содержат незначительные количества органических веществ. Например, в океане концентрация органического вещества составляет в среднем 3,0 мг/л, а в реках – 20 мг/л.

В самих водоемах непрерывно протекают сложнейшие процессы, приводящие к созданию первичного органического вещества и его разложению. Все изменения, происходящие с органическим веществом, главным образом связаны с жизнедеятельностью бактерий. Микроорганизмы, населяющие воды, превращают сложные органические вещества в более простые; выделяющаяся при этом энергия служит источником их существования. Жизнедеятельность микроорганизмов может происходить как при наличии кислорода, так и при его недостатке и даже полном отсутствии. Соответственно этому организмы разделяются на аэробные и анаэробные.

Распад органического вещества в природных водах, называемый *процессом минерализации*, имеет важное значение не только для уничтожения остатков организмов и продуктов их жизнедеятельности в водоеме, но и для возврата (регенерации) в воду ряда элементов (С, N, P и др.), необходимых для питания водных растений.

13.4. Растворенные газы

В природных водах всегда присутствуют газы в растворенном состоянии. Их качественный и количественный состав зави-

сит от природных условий, в которых находится вода. Происхождение этих газов связано с:

- составом атмосферы (азот N_2 , кислород O_2 , аргон Ar и другие инертные газы, углекислый газ CO_2);
- биохимическими процессами (углекислый газ, метан CH_4 и другие углеводороды, сероводород H_2S , азот, водород H_2);
- процессами дегазации мантии и метаморфизацией горных пород в глубинных слоях земной коры при высоких температурах и давлении (оксид углерода (II), оксид углерода (IV), сероводород, водород, метан, аммиак NH_3 , хлороводород HCl и другие галогеноводороды).

Первая группа газов характерна, главным образом, для поверхностных вод и тех подземных вод, в которые проникают инфильтрационные воды с поверхности, вторая – для поверхностных и подземных вод и третья – в основном для подземных вод. Наиболее распространены в поверхностных водах кислород и углекислый газ, а в подземных – сероводород и метан.

Растворимость газов в воде зависит от их химической природы, температуры, давления и минерализации воды.

Растворимость газа в воде обычно падает с повышением температуры, что связано с увеличением кинетической энергии молекул газа, способствующей преодолению сил притяжения молекул воды. Процесс растворения газа в воде обратим, т.е. молекулы газа попадают не только из газа в жидкость (*абсорбция*), но одновременно и из раствора в газовую фазу (*десорбция*). При равной скорости абсорбции и десорбции наступает равновесие между концентрациями газа в газовой фазе и в растворе. Равновесная концентрация газа в растворе характеризует величину растворимости данного газа в воде (мг/л).

Растворимость каждой составной части смеси газов в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна парциальному (частичному) давлению данной составной части над раствором (*закон Генри-Дальтона*):

$$C_i = K_{Gi} p_i,$$

где C_i – растворимость i -той газовой примеси в воде (мг/л); K_{Gi} – константа Генри i -того газа для данной температуры при парци-

альном давлении, равном 1 атм. (моль/л · атм.) или 1 Па (моль/л · Па); p_i – парциальное давление i -той примеси в газовой фазе над равновесным с ней раствором (атм. или Па).

Из закона Генри-Дальтона следует, что растворимость данного газа в воде не зависит от присутствия других газов, а определяется только тем давлением, которое создал бы этот газ, если бы находился один над раствором, т.е. его парциальным давлением. Например, в водах, контактирующих с атмосферным воздухом, содержание азота всегда выше, чем содержание кислорода, несмотря на то, что растворимость кислорода превышает растворимость азота. Это объясняется тем, что содержание азота в воздухе (а следовательно, и его парциальное давление над раствором) почти в четыре раза больше, чем содержание кислорода. Строго говоря, закон Генри-Дальтона справедлив для идеальных газов, но применим и к реальным системам при небольших давлениях и в особенности для малорастворимых газов.

Растворимость газов с увеличением минерализации воды понижается.

13.5. Биогенные элементы в природных водах

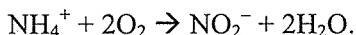
К биогенным элементам в природных водах относятся азот, фосфор и кремний в различных соединениях. Они имеют особое значение для развития жизни в водоемах.

13.5.1. Соединения азота

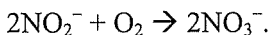
Азот содержится в природных водах в виде ряда неорганических и большого числа разнообразных органических соединений. Из неорганических соединений азота в воде содержатся ионы NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- . В органических соединениях азот находится, главным образом, в составе белка тканей организмов и продуктов его распада, образующихся как при отмирании самих организмов, так и при распаде продуктов их жизнедеятельности.

Неорганические соединения азота необходимы для жизни растений как питательные вещества. Они усваиваются растениями в процессе фотосинтеза и входят в состав тканей их организмов, а если этими растениями питаются животные, то и в состав животных организмов. При интенсивном развитии водных расте-

ний неорганический азот может быть полностью извлечен из воды. Обратный переход азота из сложных органических соединений в минеральные формы, называемый *процессом регенерации биогенных элементов*, может происходить при биохимическом распаде азотсодержащих органических соединений; конечным неорганическим продуктом этого сложного процесса является аммиак. Ионы аммония усваиваются растениями при фотосинтезе и могут быть окислены в нитриты и нитраты. Этот процесс происходит в присутствии кислорода под действием бактерий-нитрификаторов и называется *нитрификацией*:

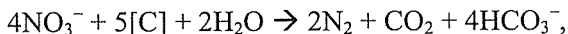


Образующиеся нитрит-ионы очень неустойчивы и окисляются далее:



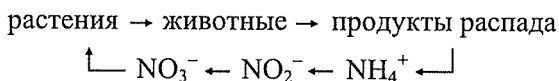
Таким образом, нитрат-ионы наряду с некоторыми другими неорганическими соединениями являются конечным продуктом сложного процесса минерализации органического вещества.

Кроме описанных выше процессов, определяющих концентрацию неорганических соединений азота в воде, существуют и другие источники азота, а также процессы, уменьшающие его содержание в природных водах. Из источников связанного азота в природных водах прежде всего следует отметить поступление нитратов с дождевой водой. Процессом, направленным на уменьшение связанного азота в водах, является *денитрификация*, протекающая при недостатке кислорода и наличии безазотистых веществ (крахмал, клетчатка и др.), на окисление которых расходуется кислород нитратов. При этом азот выделяется в свободном состоянии в соответствии с уравнением:



в котором символом [C] обозначен углерод в составе органических соединений. Процесс денитрификации с точки зрения развития органической жизни нежелателен, так как переводит связанный азот, необходимый для построения белка, в свободное состояние – в атмосферу.

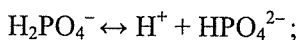
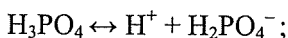
Таким образом, соединения азота подвергаются в воде круговороту, совершаемому по схеме:



13.5.2. Соединения фосфора

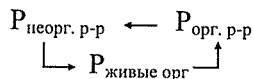
В природных водах растворенный фосфор присутствует в виде неорганических и органических соединений, причем последний находится как в растворенном, так и в коллоидном состоянии. Кроме того, фосфор находится в воде в виде взвесей неорганического и органического происхождения.

Естественные формы неорганического фосфора в гидросфере зависят от pH:



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

Так же как и для азота, обмен фосфора между его неорганическими формами и живыми организмами является основным фактором, определяющим его концентрации. Он осуществляется при двух противоположно направленных процессах: фотосинтезе и разложении органического вещества и может быть изображен схемой:



Процессом, уменьшающим содержание фосфатов в воде, является потребление их водными растениями и фитопланктоном.

13.5.3. Соединения кремния

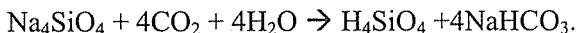
Формы соединений, в которых находится кремний в растворе, весьма многообразны и меняются в зависимости от минерализации, состава воды и pH. Часть кремния находится в истинно растворенном состоянии в виде ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 и поликремниевых кислот. При диссоциации ортокремниевая кислота образует ряд производных, из которых значение для природных вод может иметь лишь ион H_3SiO_4^- ; следующие ступени диссоциации при наблюдающихся в природных водах величинах pH не имеют существенного значения:



Тем не менее, в природных водах наблюдается явное преобладание недиссоциированной формы ортокремниевой кислоты над ее диссоциированной формой.

Поликремниевые кислоты имеют переменный состав типа $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где m и n – целые числа.

Кремний является постоянным компонентом состава природных вод. Однако из-за очень низкой растворимости силикатных минералов, а также в связи с тем, что силикаты потребляются некоторыми группами организмов для построения внешнего скелета, содержание кремния в поверхностных водах суши невелико. Кроме того, кремниевая кислота, как более слабая, вытесняется из раствора угольной кислотой:



Способствует неустойчивости кремния в растворе и склонность кремневой кислоты при определенных условиях переходить в гель.

13.6. Микроэлементы природных вод

Микроэлементами (микрокомпонентами) природных вод называют такие элементы, среднее содержание которых не превышает 10 мг/л. Однако содержание микрокомпонентов в большинстве случаев намного ниже 1 мг/л, хотя в отдельных случаях мо-

жет заметно превышать 10 мг/л. Микроэлементы представляют собой самую большую группу состава природных вод.

Общей причиной ничтожно низкого содержания микрокомпонентов в водах является не малая распространенность в природе, а их слабая миграционная способность, хотя ряд микроэлементов природных вод действительно обладает низкими значениями кларков (весовых процентов содержания в породах), например, Au (кларк $5 \cdot 10^{-7}$), Hg (10^{-6}), In (10^{-5}), Cd ($5 \cdot 10^{-5}$), Ra (10^{-12}). Малая миграционная способность микроэлементов может быть объяснена рядом причин:

- ограничением растворимости многих тяжелых металлов (Fe, Cu, Co, Ni, Hg, Ag и др.) постоянно присутствующими в воде анионами OH^- , CO_3^{2-} , реже H_2PO_4^- и HS^- . Особенно большое лимитирующее значение имеют ионы OH^- , так как большинство гидроксидов металлов малорастворимы. Поэтому значение pH воды является важнейшей характеристикой многих микроэлементов, выпадение в осадок которых происходит при определенных величинах pH. Концентрация некоторых металлов (например, Ag и Pb) в растворе ограничивается присутствием анионов Cl^- и Br^- , а Ba и Sr — анионами SO_4^{2-} ;

- адсорбцией микроэлементов в природных водах глинистыми минералами в виде взвесей; породами, через которые фильтруется вода; гидроксидом железа (III) (особенно для Mn, Ni, Co); органическими веществами различной степени дисперсности, являющимися остатками растительных и животных организмов; высокодисперсным оседающим карбонатом кальция;

- извлечением микроэлементов живыми организмами, для которых они являются жизненно необходимыми.

Тем не менее, решающую роль играют процессы адсорбции минеральными взвесями, особенно глинистыми, широко распространенными в природных водах.

Таким образом, в природных водах нет условий для создания высоких концентраций микроэлементов. Только в особых условиях (в первую очередь при низких значениях pH) наблюдаются аномально высокие концентрации некоторых микроэлементов.

Большое значение имеют микроэлементы, входящие в группу радиоактивных элементов. К ним относятся:

- изотопы обычных микроэлементов, встречающихся в природных водах: K^{40} , Rb^{87} , Zr^{95} , In^{115} , Sn^{124} и мн. др. Однако, если учесть распространенность в природе, долговечность элементов и интенсивность их излучения, можно утверждать, что почти весь радиоактивный фон природных вод создает K^{40} , несмотря на то, что концентрация K^{40} составляет всего 0,012% от общего содержания калия;

- уран и торий, образующие длинные ряды семейств радиоактивных элементов и изотопов различной продолжительности жизни: от миллиардов лет до долей секунды. Из радиоактивных элементов наибольший интерес представляют уран U^{238} ($T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет) и радий Ra^{226} – дочерний элемент урана ($T_{1/2} = 1590$ лет), которые в той или иной мере содержатся во всех природных водах. Содержание урана в природных водах колеблется от $n \cdot 10^{-8}$ до $m \cdot 10^{-2}$ г/л; природные воды по содержанию в них урана подразделяются на пять классов (табл.9).

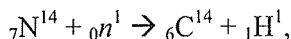
Таблица 9

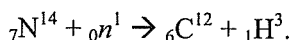
Классификация природных вод по содержанию урана

Класс	Концентрация урана	г/л
1	Низкая	$<10^{-7}$
2	Нормальная	$10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$
3	Повышенная	$4 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$
4	Высокая	$10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$
5	Очень высокая	$>3 \cdot 10^{-4}$

Из-за токсичных свойств урана его предельное содержание в питьевых водах не должно превышать $5 \cdot 10^{-5}$ г/л. Содержание радия в природных водах составляет от $n \cdot 10^{-14}$ до $m \cdot 10^{-8}$ г/л. В водах, используемых для питьевого водоснабжения, его содержание не должно превышать $5 \cdot 10^{-11}$ г/л;

- естественные радиоактивные элементы, возникающие в природе под действием космических лучей, наиболее долгоживущими из которых являются C^{14} – радиоуглерод ($T_{1/2} = 5,5 \cdot 10^3$ лет) и H^3 – тритий ($T_{1/2} = 12,5$ лет). Оба этих элемента образуются в верхних слоях атмосферы под действием космических частиц с высокой энергией из атомов азота путем захвата нейтронов:





Радиоуглерод, возникнув, сразу же образует с кислородом диоксид углерода C^{14}O_2 , который, распространяясь в атмосфере, участвует наряду с обычным C^{12}O_2 во всех биологических и геохимических процессах. Поскольку продолжительность жизни трития значительно меньше продолжительности жизни радиоуглерода, накопление его в гидросфере незначительно. В 10 см^3 воздуха содержится всего один атом трития, а во всей атмосфере — 1 моль (т.е. 6 г). Соединяясь с кислородом, тритий образует молекулы тяжелой воды, которые вследствие атмосферной конвекции и диффузии попадают в природные воды.

Литература: [1], [2], [3], [8].

СПОСОБЫ КЛАССИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД

14.1. Классификация природных вод по значению минерализации

Под *минерализацией воды* понимают количество растворенных в ней минеральных веществ. Минерализацию воды определяют по массе сухого остатка предварительно отфильтрованной и выпаренной пробы после высушивания до постоянной массы при температуре 105°C. Значение минерализации воды можно принять равным сумме концентраций примесей, выраженных в г/л. По величине минерализации природные воды принято делить на восемь видов, или классов (табл.10):

Таблица 10

Классификация природных вод по значению минерализации

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

Ультрапресные воды обладают способностью выводить соединения кальция из организма человека, поэтому к их использованию для питья следует подходить с осторожностью. Хорошими питьевыми водами считаются пресные, т.е. содержащие не более 0,5 г/л солей, но в некоторых районах для питья используют и солоноватые воды. Соленые воды пригодны только для некоторых видов домашнего скота (овец, верблюдов).

Предложенная выше классификация природных вод учитывает только общее содержание растворенных солей независимо от их химического состава. Однако учет общей минерализации

природных вод необходим, и эта классификация дополняет классификации, основанные на других принципах.

14.2. Классификация природных вод по О.А. Алекину

Классификация природных вод по О.А. Алекину сочетает принцип деления по преобладающим анионам и катионам с делением по количественному соотношению между ними (рис.9).

В соответствии с этой классификацией все воды делятся по преобладающему аниону на три больших класса: гидрокарбонатные и карбонатные, сульфатные и хлоридные. Каждый класс подразделяют на три группы по преобладающему катиону: кальциевую, магниевую и натриевую группы. Группы, в свою очередь, делятся на типы (всего выделяют четыре типа) в соответствии с количественными характеристиками ионов:

- к первому типу (I) относятся воды, в которых концентрация ионов HCO_3^- , выраженная в моль-экв/л, больше, чем суммарная концентрация катионов кальция и магния:

$$c_N(\text{HCO}_3^-) > c_N(\text{Ca}^{2+}) + c_N(\text{Mg}^{2+}).$$

Воды первого типа образуются или в процессе химического выщелачивания изверженных (магматических) пород, или при обменных процессах Ca^{2+} и Mg^{2+} на Na^+ . Эти воды чаще всего мало минерализованные;

- воды второго типа (II) характеризуются более высокой суммарной концентрацией гидрокарбонат- и сульфат-ионов, превышающей суммарную концентрацию катионов кальция и магния, которая в то же время является более высокой, чем концентрация гидрокарбонат-иона:

$$c_N(\text{HCO}_3^-) + c_N(\text{SO}_4^{2-}) > c_N(\text{Ca}^{2+}) + c_N(\text{Mg}^{2+}) > c_N(\text{HCO}_3^-).$$

Воды второго типа – смешанные. Их состав может быть связан генетически как с осадочными породами, так и с продуктами выветривания магматических пород. К этому типу вод относятся подземные воды, а также воды рек и озер малой и средней минерализации;

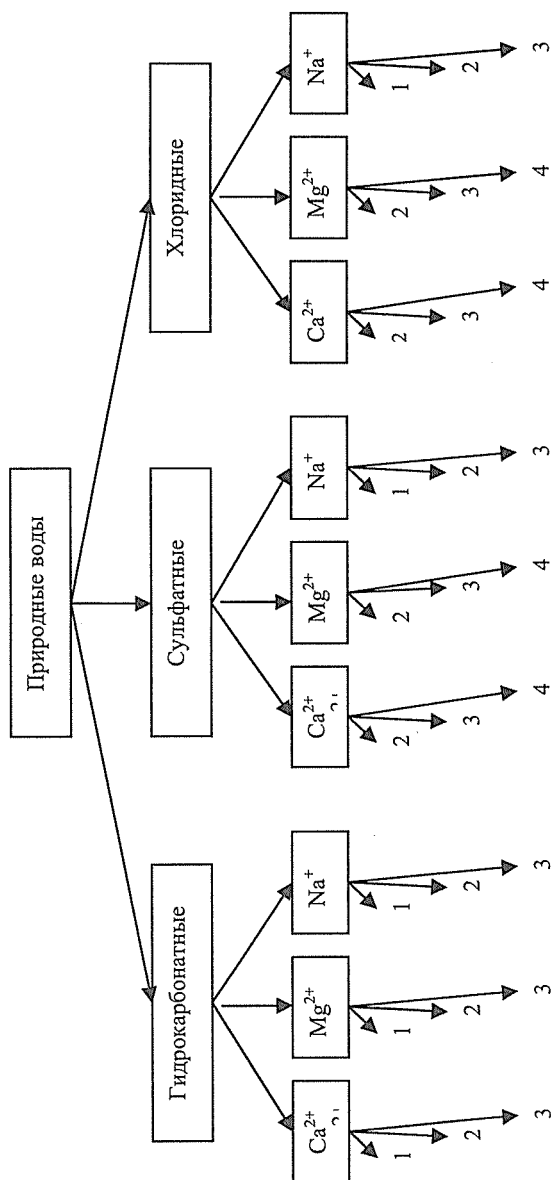


Рис. 9. Классификация природных вод по О.А. Алекину

• воды третьего типа (III) характеризуются более высокой концентрацией ионов хлора по сравнению с ионами натрия или суммарной концентрацией катионов кальция и магния, превышающей суммарную концентрацию гидрокарбонат- и сульфат-ионов:

$$c_N(\text{Cl}^-) > c_N(\text{Na}^+) \text{ или } c_N(\text{Ca}^{2+}) + c_N(\text{Mg}^{2+}) > c_N(\text{HCO}_3^-) + c_N(\text{SO}_4^{2-}).$$

Воды третьего типа – смешанные и метаморфизированные (под *метаморфизацией* понимают процессы перехода состава воды из одного химического типа в другой при взаимодействии с веществом окружающей среды). Они формируются в результате испарения молекул воды и катионного обмена Na^+ на Ca^{2+} или Mg^{2+} . К этому типу относятся воды океана, морей и многие другие сильно минерализованные воды;

• четвертый тип (IV) природных вод характеризуется отсутствием гидрокарбонат-ионов:

$$c_N(\text{HCO}_3^-) = 0.$$

Воды четвертого типа являются кислыми и имеются только в классах хлоридных или сульфатных вод в группах Ca^{2+} и Mg^{2+} , в которых отсутствуют воды первого типа. Кислые воды формируются при выветривании и разработке сульфидных месторождений и богатых сульфидами угольных залежей, при вулканической деятельности, в северных и влажных областях (воды торфяников, тундровые воды).

Для краткого обозначения 27 видов природных вод по О.А. Алекину используется следующая система обозначений:

• класс обозначается символом, выведенным из названия соответствующего аниона (С – для гидрокарбонатных (карбонатных вод), S – для сульфатных вод, Cl – для хлоридных вод);

• группа обозначается химическим символом преобладающего катиона в виде надстрочного индекса к символу класса;

• принадлежность к типу обозначает римская цифра в подстрочном индексе к символу класса, например, $\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$ – гидрокарбонатный класс, кальциевая группа, второй тип.

Кроме того, для количественной характеристики может быть добавлена величина минерализации (в подстрочном индексе, с точностью до 0,1 г/л), например, $C_{\Pi 0,4}^{Ca}$.

Существует еще целый ряд классификаций, позволяющих так или иначе систематизировать природные воды по определенным признакам, однако нельзя забывать о сложности условий формирования состава природных вод, которые большей частью являются смесями вод разного происхождения, а принадлежность воды к тому или иному классу не может окончательно решить вопрос о генезисе ее состава.

Литература: [1], [8].

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМАХ

15.1. Карбонатная система в природных водах

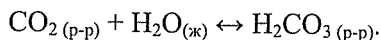
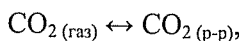
Наибольшее практическое значение имеют мало минерализованные воды, ионный состав которых представлен главным образом гидрокарбонатами кальция и магния. Поэтому изучение содержания угольной кислоты и ее производных (гидрокарбонатов и карбонатов) в природных водах заслуживает особого внимания.

Неорганические соединения углерода, находящиеся в природных водах в виде производных угольной кислоты, тесно взаимосвязаны друг с другом и образуют *карбонатную систему*. Карбонатная система представляет собой систему равновесий, самую сложную в природных водах. Общее содержание ее компонентов выражается в виде суммы

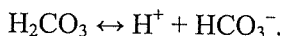
$$\Sigma \text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \text{ (моль/л)}.$$

Помимо угольной кислоты и ее производных с карбонатной системой непосредственно связаны ионы водорода и кальция и косвенно – весь комплекс растворенных веществ. Количественная зависимость в этом общем гетерогенном равновесии определяется приведенными ниже отдельными уравнениями.

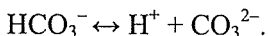
В контакте с водой диоксид углерода растворяется до наступления равновесия:



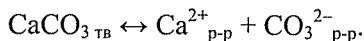
Образующаяся при растворении в воде углекислого газа угольная кислота в результате диссоциации по первой ступени образует ионы водорода и гидрокарбоната:



Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает значительно слабее и приводит к образованию карбонат-ионов:



Растворимость твердой фазы определяется равновесием



Таким образом, в растворе устанавливается подвижное равновесие:



Удаление из раствора H_2CO_3 или увеличение концентрации H^+ сдвигает равновесие влево, что переводит HCO_3^- и CO_3^{2-} в H_2CO_3 . Уменьшение концентрации H^+ вызывает диссоциацию H_2CO_3 с образованием HCO_3^- и CO_3^{2-} . Таким образом, содержание каждого из компонентов карбонатной системы зависит от кислотности природного раствора. Эту зависимость можно отобразить на распределительной диаграмме, которая представляет собой зависимость содержания в мольных долях компонентов карбонатной системы от величины pH раствора (рис.10).

Как видно из данных распределительной диаграммы, в кислых водах с $\text{pH} < 4$ ионы HCO_3^- практически отсутствуют, а при значениях pH от 6 до 10 они являются основной формой углекислотных соединений с максимумом при $\text{pH} \approx 8,4$. В слабощелочной среде в растворе появляются ионы CO_3^{2-} , содержание которых при увеличении pH возрастает и при $\text{pH} > 10,5$ эти ионы становятся главной формой производных угольной кислоты.

В действительности в природных условиях в большинстве случаев не содержание компонентов карбонатной системы зависит от pH, а именно соотношение форм карбонатного равновесия определяет значение pH. Для поверхностных водоемов, находящихся в равновесии с карбонатом кальция (кальцитом) и углекислым газом, содержащимся в атмосферном воздухе, pH воды должен составлять 7,3–8,4.

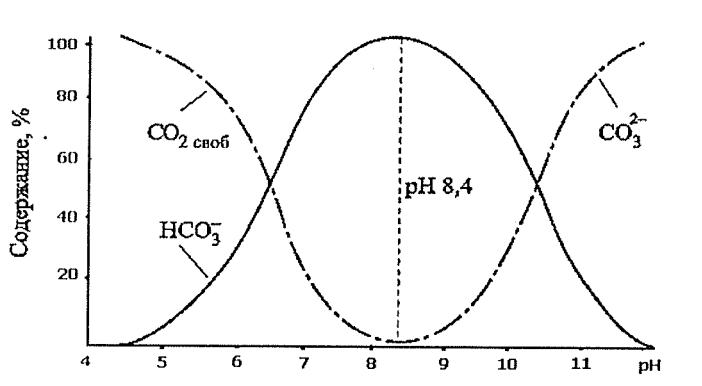


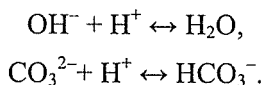
Рис. 10. Зависимость содержания компонентов карбонатной системы от pH раствора

Известно, что морская вода отличается от пресной несколько более высокими значениями pH ($\text{pH} \approx 8$), т.е. является слабощелочной средой. В результате в карбонатной системе происходит смещение в сторону преобладания гидрокарбонат- и карбонат-иона, что приводит к активизации процесса растворения углекислого газа в морской воде (в соответствии с принципом Ле-Шателье). По этой причине растворимость углекислого газа в морской воде намного выше, чем в пресной (которая характеризуется меньшими значениями pH).

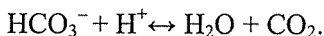
15.2. Щелочность природных вод

Одной из важнейших особенностей большинства природных вод является способность нейтрализовать ионы водорода. Эта способность называется *щелочностью воды* и определяется экспериментально при титровании пробы сильной кислотой, обычно HCl, в присутствии фенолфталеина (pH перехода окраски равен 8,3) и затем метилоранжа (pH перехода окраски — 4,5). Основными компонентами, ответственными за процессы связывания катионов водорода, в большинстве природных вод являются анионы HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- .

При экспериментальном определении щелочности на первом этапе (до pH перехода 8,3) связываются все ионы гидроксила, и практически все карбонат-ионы переходят в гидрокарбонат-ионы (см. рис. 10):



Израсходованное при этом количество кислоты соответствует *карбонатной щелочности* воды. В дальнейшем при титровании пробы (до pH перехода 4,5) связываются практически все гидрокарбонат-ионы:



Суммарный расход кислоты представляет собой *общую щелочность* воды и определяется уравнением:

$$\text{Щ} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-],$$

где Щ – общая щелочность воды, моль/л.

Если pH водной пробы еще до титрования ниже 4,5, то о такой воде говорят как о воде с нулевой щелочностью.

Как уже упоминалось выше, для поверхностных водоемов pH воды должен составлять 7,3–8,4. Следовательно, значение щелочности в этих водоемах будет определяться только концентрацией гидрокарбонат-ионов, которые преобладают в растворах с такой реакцией среды (см. рис. 10).

Щелочность раствора характеризует способность природной воды нейтрализовать определенное количество ионов водорода; именно с этим свойством напрямую связана устойчивость водоемов к кислотным дождям. Наиболее чувствительны к кислотным дождям реки и озера Карелии, Финляндии и Швеции, содержание гидрокарбонат-иона в которых ничтожно мало.

Таким образом, природная вода способна сохранять значение pH более или менее постоянным, даже если в нее извне попадает определенное количество кислоты. Так, если в 1 л дистиллированной воды внести каплю концентрированной соляной кислоты, pH понизится с 7 до 4; если же каплю соляной кислоты добавить в литр речной воды с pH = 7, его значение практически не изменится.

Литература: [1], [2], [3], [8].

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ И ИСТОЧНИКИ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОЕМОВ

16.1. Нормирование качества воды

Вода обладает уникальными свойствами как растворитель и дисперсионная среда. Поэтому многие вещества, случайно попавшие или намеренно введенные в нее, могут рассматриваться как загрязнители. Под загрязнением водоема понимают отклонение его характеристик от их естественного состояния. Общее загрязнение характеризуется изменением физических свойств водоема, химического состава его воды и населяющих его организмов. Все процессы, как физические и химические, так и микробиологические и биологические в водоеме тесно взаимосвязаны.

Для воды к настоящему времени определены предельно допустимые концентрации более чем 960 химических соединений. При этом совершенно очевидно, что не могут быть установлены единые общегосударственные нормы качества воды, поскольку ее пригодность определяется конкретными требованиями отдельных видов водопользования. Так, качество поверхностных вод нормируется по отдельности для вод хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного водопользования.

Необходимо отметить, что используемые в настоящее время методы оценки качества воды с помощью системы ПДК загрязняющих веществ не дают полного представления о состоянии природных вод и не являются достаточной гарантией их охраны от загрязнения. Нормативы ПДК рассчитаны на обеспечение чистоты водоема лишь в створах пунктов питьевого, культурно-бытового или рыбохозяйственного водопользования. Такой подход уже привел к тому, что многие реки нашей страны загрязнены локально или непрерывно почти на всем протяжении. Более того, современная промышленность ежегодно синтезирует множество новых веществ, установление их ПДК неизбежно запаздывает. К тому же эти вещества, попадая в воду, могут создавать

новые, неисследованные комбинации соединений с неизвестными свойствами.

16.2. Характеристики уровня загрязнения воды органическими веществами

Важным показателем качества воды является количество растворенного в ней кислорода, от которого зависит существование в воде важнейших природных организмов (как растительных, так и животных). Такие организмы как фитопланктон, морские водоросли, бактерии и, особенно, рыбы не могут существовать без растворенного в воде кислорода. Сбрасывание в естественные водоемы отходов, для разложения которых требуется кислород, приводит к резкому увеличению его расхода.

Количество растворенного кислорода, необходимое для окисления содержащихся в воде окисляемых веществ, называется *биохимической потребностью в кислороде*. Биохимическая потребность в кислороде (БПК) – показатель, используемый для характеристики степени загрязнения природных вод органическими примесями, способными разлагаться микроорганизмами с потреблением кислорода. БПК показывает, какое количество кислорода (мг/л) расходуется аэробными бактериями на окисление органических примесей. Органические вещества, способные окисляться бактериями, называются *биоразложимыми*. Окисление происходит в результате сложной последовательности химических реакций, сопровождающихся постепенным исчезновением органического вещества. Содержащиеся в биоразложимых веществах углерод, водород, кислород, азот, сера и фосфор превращаются главным образом в углекислый газ, воду, нитраты, сульфаты и фосфаты соответственно. При этом если в загрязнениях, попадающих в воду, содержатся питательные вещества для растений, особенно нитраты и фосфаты, рост водных растений, которым необходим кислород, значительно усиливается. В подобных условиях обычно происходит разрастание водорослей и БПК повышается.

Полное биохимическое окисление органических веществ в воде требует длительного времени. Поэтому в лабораторных условиях обычно определяют биохимическое потребление кисло-

рода за 5 суток – БПК₅. Сущность метода сводится к тому, что в анализируемой воде определяют содержание растворенного кислорода до и после термостатирования при 20°C в течение 5 суток химическими или электрохимическими методами. В большинстве случаев БПК₅ составляет около 3/4 полной БПК.

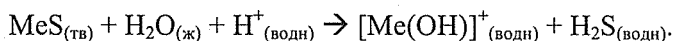
Самые низкие значения БПК имеют чистейшие природные источники воды; чем больше содержание в воде окисляемых соединений, тем больше соответствующее значение БПК (так, если БПК₅ питьевой воды не превышает 1,5 мг/л, то в канализационных водах БПК₅ обычно равна от 0,1 до 0,5 г/л). Таким образом, БПК характеризует перегруженность воды органическими загрязнителями.

При высоких значениях БПК, которые соответствуют полному исчерпанию кислорода в воде, существующие в ней аэробные бактерии (жизнедеятельность которых невозможна без кислорода) вытесняются анаэробными бактериями. В результате в водоеме процессы окисления, приводящие к образованию CO_2 , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и NO_3^- , сменяются процессами восстановления, ведущими к накоплению в воде таких соединений, как CH_4 (метан), H_2S (сероводород), PH_3 (фосфин) и NH_3 (аммиак). Поэтому вода с высоким показателем БПК имеет зловонный запах.

Как уже отмечалось выше, процедура определения значения БПК занимает пять суток, но часто данные о степени загрязненности водоема органическими веществами требуется получить в гораздо более сжатые сроки. Для таких случаев разработан метод химического определения этой величины, не связанный с деятельностью микроорганизмов. Суть этого метода состоит в том, что для окисления органических веществ применяется серно-кислый раствор бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Этот реактив окисляет практически все органические вещества, содержащиеся в загрязненной воде, даже те, которые не окисляются микроорганизмами. Следовательно, этот метод дает более высокие значения содержания окисляемых органических веществ, чем метод определения БПК. Результаты таких измерений выражаются в виде значений *химической потребности в кислороде* (ХПК), которая, так же как и БПК, измеряется в мг/л.

16.3. Тяжелые металлы в природных водах

Поступление тяжелых металлов в природные воды происходит как в результате естественных процессов (вулканические выбросы, выветривание минералов и горных пород), так и вследствие антропогенного загрязнения. В водной среде металлы присутствуют в трех формах: взвешенные частицы, коллоидные частицы и растворенные соединения. Важную роль в переводе металлов из труднорастворимых минералов и горных пород в водные объекты играет кислотный гидролиз:



При снижении pH водной среды, например, под влиянием кислотных дождей или промышленных выбросов, концентрация многозарядных ионов резко возрастает. Таким образом, в результате гидролиза образуются моно- и полиядерные формы гидроксокомплексов. Для многих двухвалентных металлов – это устойчивые при pH 5–11 гидроксокомплексы $[\text{Me}(\text{OH})]^+$, $[\text{Me}(\text{OH})_2]$, $[\text{Me}_2(\text{OH})_3]^+$, $[\text{Me}_2(\text{OH})_6]^{2-}$. Кроме аниона гидроксила лигандами могут быть молекулы воды ($[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) или другие анионы ($[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$, $[\text{Me}(\text{HCO}_3)]^+$ и пр.).

Важную роль в переводе металлов из труднорастворимых минералов и горных пород в водные объекты играет также комплексообразование с участием гумусовых соединений. Доля металла, включаемого в такие комплексы, зависит от содержания гумусовых веществ в воде и от прочности образуемых комплексов. Протекание процессов комплексообразования активизируется с повышением pH водоема.

При изучении сезонной динамики различных форм тяжелых металлов было обнаружено, что максимум содержания комплексов с гумусовыми веществами приходится на летне-осенний период, а зимой возрастает доля гидратированных форм. Объясняется это тем, что наибольшие количества гумусовых соединений поступают в водоемы летом. Надежно установлено, что наиболее токсичны свободные (гидратированные), т.е. не включенные в комплексы или в состав взвесей и коллоидов ионы металлов. При этом наибольшую токсичность проявляют ионы переходных ме-

таллов в высших степенях окисления (например, Cr^{+6} токсичнее, чем Cr^{+3} , Sn^{4+} токсичнее, чем Sn^{2+}).

Наблюдается очень высокая корреляция между растворимостью сульфидов тяжелых металлов и их токсичностью: чем менее растворим сульфид тяжелого металла, тем в большей степени токсичен данный металл (в случае многих тяжелых металлов именно сульфиды образуют основные природные минералы). Именно малая растворимость основных минералов наиболее токсичных тяжелых металлов (а металлы проявляют токсический эффект в растворенном состоянии) явилась причиной того, что живые организмы не выработали в ходе эволюции механизмов их детоксикации, достаточно эффективных для противодействия современному уровню антропогенного загрязнения ими окружающей среды.

Несмотря на наличие большого числа естественных источников поступления тяжелых металлов в водную среду, антропогенные источники по мощности примерно в 1,5 раза превосходят естественные. Основными антропогенными источниками тяжелых металлов служат:

- предприятия тепло- и электроэнергетики;
- предприятия черной и цветной металлургии;
- горнодобывающие предприятия;
- цементные заводы;
- химические предприятия;
- гальванические производства;
- автотранспорт.

Попав в морскую воду, тяжелые металлы концентрируются, главным образом, в поверхностной пленке, придонном осадке и в биоте, тогда как в самой воде они остаются лишь в сравнительно небольших концентрациях. Так, концентрация металлов в осадке может быть на несколько порядков выше, чем в воде. Таким образом, донные отложения водоемов обычно выступают в качестве накопителя тяжелых металлов, однако при определенных условиях некоторые металлы способны высвобождаться из них, в результате чего может происходить вторичное загрязнение воды. Тяжелые металлы поглощаются фитопланктоном, а затем пере-

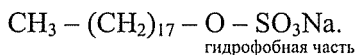
даются по пищевой цепи более высокоорганизованным организмам. Так, медь концентрируется в некоторых видах планктона в 90 000 раз больше, чем непосредственно в морской воде; для свинца и кобальта – в 12 000 и 16 000 раз соответственно. Степень воздействия металлов на окружающую среду определяется формами их нахождения.

Для водных биоценозов наиболее опасны ртуть, свинец и кадмий. Ионы Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} образуют прочные комплексы с аминокислотами. В настоящее время установлено, что ионы ртути именно по этому механизму ингибируют более 100 различных ферментов. Другой важный механизм токсического действия перечисленных ионов тяжелых металлов заключается в вытеснении жизненно важных металлов из металлсодержащих комплексов в живых организмах, приводящем к потере последними биологической активности.

16.4. Детергенты в природных водах

Детергенты (ПАВ – поверхностно-активные вещества) относятся к обширной группе веществ, понижающих поверхностное натяжение воды. Они входят в состав синтетических моющих средств (СМС), широко применяемых в промышленности и быту, а также в состав эмульгаторов.

ПАВ – это органические вещества, содержащие в молекулах одновременно две противоположные по свойствам группы: полярную ($-COOH$, $-COONa$, $-SO_3H$, $-SO_3Na$, $-OH$ и др.) и неполярную (углеводородные радикалы, состоящие из 10–18 углеродных атомов). Полярные (гидрофильные) группы легко растворяются в воде, в то время как неполярные (гидрофобные) отталкиваются от нее. Одно из таких соединений – алкилсульфат натрия:



Молекулы ПАВ на пограничной поверхности (вода – воздух, вода – масло и т.д.) располагаются в определенном порядке: гидрофильные группы направлены в воду и растворены в ней, а гидрофобные выталкиваются из нее. В результате вся поверхность воды покрывается своеобразным чистогом из молекул ПАВ,

образующих слой около 0,1 нм, что уменьшает поверхностное натяжение воды и, следовательно, увеличивает ее смачивающую способность.

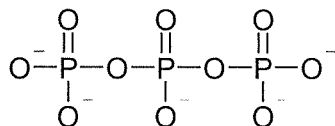
Характерным признаком присутствия детергентов в воде является слой пены, который скапливается там, где течение реки задерживается различными перегораживающими устройствами (например, плотинами, запрудами и т.п.). Способность к пенообразованию проявляется у большинства ПАВ уже при концентрации 1–2 мг/л и не устраняется в процессе очистки сточных вод. Поступая в водоемы и водотоки, пена распространяется на значительные расстояния, осаждается на берегах, разносится ветром. Хлопья пены, образуемые детергентами, способствуют захвату яиц гельминтов в сточных водах и их расселению на большие участки.

Присутствие детергентов резко ухудшает органолептические свойства воды: уже при концентрациях ПАВ 1–3 мг/л вода приобретает неприятные вкус и запах, интенсивность которых зависит от химической природы детергента. Наличие в воде ПАВ снижает ее способность насыщаться кислородом. Уже при концентрации детергентов 1 мг/л интенсивность аэрации воды может понизиться на 60%.

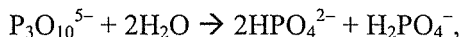
Присутствие в водоемах ПАВ губительно действует на водную флору и фауну. Так, концентрации моющих химических средств на уровне 10–25 мг/л ядовиты для водной флоры. При концентрации моющих средств 1 мг/л гибнет планктон, при 3 мг/л – дафнии, при 15 мг/л – рыбы. Большие концентрации ПАВ убивают живые клетки организмов, частично растворяя жироподобные вещества – липиды, которые являются обязательным компонентом клеточных мембран. Низкие концентрации детергентов действуют подобно ядам и понижают способность гидробионтов противостоять низкому содержанию кислорода в воде. ПАВ не только сами являются высокотоксичными веществами для большинства видов рыб, но и усиливают токсический эффект нефти на рыбу, облегчая ее проникновение в организм. ПАВ не просто являются непосредственными загрязнителями природных водоемов, более того, они замедляют деятельность микроорганизмов,

разрушающих другие органические вещества, что неблагоприятно влияет на процессы самоочищения водоемов.

Многие детергенты содержат в своем составе различные фосфаты (иногда до 40%), поскольку они обладают способностью умягчать воду, образуя комплексы с ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и другими многозарядными катионами. Кроме того, фосфаты гидролизуются, образуя основные растворы, что усиливает моющее действие мыла или смачивающих веществ, входящих в состав детергента. Чаще всего для приготовления детергентов используется полимерный трифосфат пентанатрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, содержащий ион $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$:



При $\text{pH} \approx 7$ и обычных температурах этот ион медленно гидролизуется в водной среде до нетоксичных монофосфатов (период его полуразложения составляет около одного года):



которые, однако, способствуют развитию процессов эвтрофикации водоемов, поскольку являются питательными веществами для водных растений.

ПАВ плохо поддаются биохимическому разложению в водоемах; за три недели концентрация синтетических ПАВ снижается на 20–50%, затем их разложение идет еще более медленными темпами и через 6 месяцев в воде все еще остается 20–45% от их исходного количества.

Тем не менее, современное поколение СПАВ, в состав которых входят молекулы, содержащие неразветвленные углеводородные цепи (алкилсульфатные соединения), подвергается биоразложению. Однако и у этих детергентов есть неприятное для водоемов свойство: при их разложении резко возрастает значение БПК.

16.5. Нефть и нефтепродукты в природных водах

Нефть и нефтепродукты являются наиболее распространенными загрязняющими веществами в Мировом океане. Формы существования нефтяных углеводородов в воде многообразны (растворенная, эмульгированная, пленочная, твердообразная). Возможны следующие пути поступления нефти и нефтепродуктов в природные водоемы:

- сбросы в море промывочных, балластных вод с судов (23%);
- сбросы в портах и припортовых акваториях, включая потери при загрузке бункеров наливных судов (17%);
- сброс промышленных отходов и сточных вод (10%);
- ливневые стоки (5%);
- катастрофы судов и буровых установок в море (6%);
- бурение на шельфах (1%);
- атмосферные выпадения (10%);
- вынос речным стоком во всем многообразии форм (28%).

Попадая в морскую среду, нефть сначала растекается в виде поверхностной пленки, зачастую мономолекулярным слоем. По цвету пленки можно приблизительно оценить ее толщину. Нефтяная пленка изменяет интенсивность и спектральный состав проникающего в водную массу света. Различие оптических характеристик нефтяных пленок и морской воды позволяет проводить дистанционное обнаружение и оценку нефтяных загрязнений на поверхности моря в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной частях спектра.

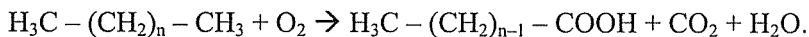
По приблизительным оценкам, скорость перемещения нефтяных пятен составляет 60% скорости течения и 2–4% скорости ветра. Под влиянием волн и течения нефть и нефтепродукты эмульгируются и проникают в более глубокие слои водной толщи. Доказано, что из 100-тонного слива в течение первых суток 5 т нефти проникает в 5-метровый нижележащий слой воды.

Перемещаясь по поверхности океана под воздействием ветра, течений, приливов и отливов, нефть испаряется, растворяется, осаждается, подвергается фотолизу и биологическому разложению. Ее состав постоянно меняется вследствие разложения и

трансформации отдельных компонентов. По данным наблюдений, в течение первых 12 ч улетучивается до 25% легких фракций нефти; при температуре воды 15°C все углеводороды, содержащие до 15 атомов углерода, испаряются за 10 суток. Все углеводороды обладают слабой растворимостью в воде, уменьшающейся с увеличением числа атомов углерода в молекуле, причем ароматические углеводороды растворяются быстрее, чем алканы. Растворимые компоненты, содержание которых в сырой нефти не превышает 0,01%, являются наиболее токсичными для водных организмов.

Ультрафиолетовая составляющая солнечной радиации существенно ускоряет деструкцию компонентов нефти, однако продукты такого распада токсичны для гидробионтов. После испарения наиболее летучих компонентов процесс разрушения нефтяной пленки замедляется, так как остатки подвергаются биологическому и химическому разрушению.

Биохимическое разложение основной массы разлитой нефти протекает очень медленно, так как в природе не существует какого-либо определенного вида микроорганизмов, способного разрушить все компоненты нефти. Бактериальное воздействие отличается высокой селективностью, и полное разложение нефти требует участия бактерий разных видов, причем для разрушения образующихся промежуточных продуктов требуются особые микроорганизмы. Легче всего протекает микробиологическое разложение алканов; циклоалканы и ароматические углеводороды сохраняются в океанской среде гораздо дольше. Большинство метаболических превращений алканов сводится к процессу:



Скорость разложения углеводородов нефти зависит от температуры, доступа кислорода, питательного режима водной среды, т.е. от тех факторов, которые определяют ее микробиологическую активность. В воде, обедненной кислородом, разложение нефти замедляется, поскольку ее окисление происходит при участии аэробных бактерий.

Тяжелые фракции нефти не разлагаются и не осаждаются в морской воде; они образуют с ней стойкие эмульсии. Со време-

нем эмульсии коагулируют с образованием смолистых сгустков, которые плавают на поверхности воды.

Скорость процессов химического окисления нефти в водной среде составляет всего 10–15% скорости биохимического окисления. Особенно опасны попадания больших объемов нефти в воды высоких широт, поскольку при низких температурах разложение нефти идет еще медленнее и нефть, сброшенная в арктические моря, может сохраняться до 50 лет.

Ежегодно в морские воды из разных источников попадает от 15 до 17 млн. т нефти и нефтепродуктов; если учесть, что 1 т нефти покрывает тонкой пленкой акваторию средней площадью 12 км², то потенциально 180–200 млн. км² поверхности Мирового океана каждый год покрывается нефтяной пленкой. Эта оценка условна, так как не учитывает скорости разложения отдельных компонентов нефти, но, тем не менее, многими исследователями отмечено, что нефтяные пятна на поверхности океанических вод между Европой и Северной Америкой уже смыкаются. Газопроницаемость нефтяной пленки мономолекулярного слоя составляет 50% чистого газопропускания; теплоемкость нефтепродуктов в 1,5–2,5 раза выше, чем теплоемкость воды. В конечном итоге наличие пленки может повлиять не только на физические и химические условия в океане, но также и на климат Земли, и на баланс кислорода в атмосфере. Это связано с тем, что, во-первых, тепловая энергия океана является важным фактором формирования климата, а во-вторых, океан вырабатывает более половины кислорода, необходимого для поддержания жизни (по некоторым оценкам, фитопланктон продуцирует около 70% кислорода, и его массовая гибель может привести к серьезным нарушениям баланса кислорода на Земле).

Для водных организмов нефть смертельно опасна даже в минимальных количествах. Летальное отравление морских организмов наступает в результате прямого воздействия нефтяных углеводородов на внутриклеточные процессы и особенно на процессы обмена между клетками. Большую опасность представляют растворимые в воде ароматические углеводороды нефти: смерть взрослых морских организмов может наступить после нескольких часов контакта с ними уже при концентрации 10^{-4} – $10^{-2}\%$. Смер-

тельные концентрации ароматических углеводородов для икринок и мальков еще ниже. В концентрации всего 1% в воде ароматические углеводороды нефти убивают все водные растения. Из нефтепродуктов наиболее токсичным для рыб является бензин.

Нефть уничтожает тонкую жировую пленку на перьях птиц, что нарушает теплоизоляцию и ухудшает плавучесть, а при попытке очистить оперение происходит заглатывание нефтепродуктов, ведущее к острым формам отравления. Исследователи утверждают, что достаточно пятна нефти диаметром 2–3 см на груди птицы, чтобы она погибла, по крайней мере, в холодных водах. Даже незначительного количества нефти, попавшего на скорлупу яиц, достаточно для гибели зародыша: он перестает дышать уже при попадании на поверхность яйца всего 0,02 мл нефти.

Тяжелые фракции, составляющие 30–40% нефти, такие как мазут, оседают на дно водоемов, вызывая токсическое поражение придонной фауны.

Литература: [3], [5], [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970.
2. *Андруз Дж., Бримблекумб П.* Введение в химию окружающей среды. – М.: Мир, 1999.
3. *Браун Т., Лемей Г.Ю.* Химия – в центре наук. – М.: Мир, 1983. – Т. 1, 2.
4. *Голдовская Л.Ф.* Химия окружающей среды. – М.: Мир, 2005.
5. *Исидоров В.А.* Введение в химическую экотоксикологию. – СПб.: Химиздат, 1999.
6. *Ляхин Ю.И., Матвеев Л.Т.* Химия окружающей среды. – Л.: Гидрометеиздат, 1991.
7. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К.* Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2002.
8. *Тарасова Н.П., Кузнецов В.А.* Задачи и вопросы по химии окружающей среды. – М.: Мир, 2002.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Основные понятия химии природной среды	4
1.1. Объект изучения химии природной среды	4
1.2. Химические элементы в биосфере	5
1.3. Хемосфера	7
Состав, строение и свойства атмосферы	8
2.1. Состав атмосферы	8
2.2. Единицы измерения концентраций газообразных компонентов в смеси	9
2.3. Время пребывания примесей в атмосфере	10
2.4. Строение атмосферы	11
2.5. Диффузное разделение атмосферы	13
Природные и антропогенные источники атмосферных примесей	15
3.1. Природные источники	15
3.2. Антропогенные источники	18
Химия стратосферы	23
4.1. Водородный цикл разрушения озона	24
4.2. Азотный цикл разрушения озона	25
4.3. Хлорный цикл разрушения озона	25
4.4. Бромный цикл разрушения озона	26
4.5. Обрыв цепи в процессах, вызывающих разрушение озона	28
Химия тропосферы	29
5.1. Процессы окисления примесей в тропосфере	29
5.2. Трансформация неорганических соединений серы в тропосфере	30
5.3. Трансформация неорганических соединений азота в тропосфере	32
5.4. Фотохимический смог	34
Изменение климата Земли под воздействием антропогенных загрязнений атмосферы	37
6.1. Дисперсные системы в тропосфере	37
6.2. парниковые газы в тропосфере	40
Регламентация качества воздушного бассейна	42
Химический и минеральный состав земной коры	46
8.1. Внутреннее строение Земли	46
8.2. Химический состав земной коры	47
8.3. Минеральный состав земной коры	48
8.4. Структура и строение силикатов	49
8.5. Горные породы	53
Гипергенез	57
9.1. Основные механизмы химического гипергенеза	58
9.2. Особенности выветривания сложных силикатов	61

9.3. Факторы, определяющие скорость процессов выветривания	62
9.4. Роль органического мира в процессах химического выветривания . . .	63
Структура, химический состав и поглотительная способность почв . . .	64
10.1. Почвообразование	64
10.2. Структура и химический состав почв	64
10.3. Поглотительная способность почв	67
10.4. Катионообменная способность почв	68
Химические методы контроля при мониторинге почв	70
11.1. Оценка кислотности почв	70
11.2. Оценка динамики содержания гумуса в почвах	72
11.3. Оценка засоленности почв	73
11.4. Определение степени осолонцевания почв	73
Антропогенное загрязнение почв и его последствия	75
12.1. ПДК загрязняющих веществ в почвах	75
12.2. Пестициды в почвах	75
12.3. Минеральные удобрения в почвах	80
12.4. Тяжелые металлы в почвах	81
12.5. Нефть и нефтепродукты в почвах	85
Химический состав природных вод	87
13.1. Общие запасы природных вод	87
13.2. Ионный состав природных вод	87
13.3. Органическое вещество в природных водах	89
13.4. Растворенные газы	90
13.5. Биогенные элементы в природных водах	92
13.6. Микроэлементы природных вод	95
Способы классификации природных вод	99
14.1. Классификация природных вод по значению минерализации	99
14.2. Классификация природных вод по О.А. Алекину	100
Кислотно-основное равновесие в природных водоемах	104
15.1. Карбонатная система в природных водах	104
15.2. Щелочность природных вод	106
Основные виды и источники химического загрязнения водоемов	108
16.1. Нормирование качества воды	108
16.2. Характеристики уровня загрязнения воды органическими веществ- вами	109
16.3. Тяжелые металлы в природных водах	111
16.4. Дeterгенты в природных водах	113
16.5. Нефть и нефтепродукты в природных водах	116
Литература	120

Учебное издание

Елена Владимировна СТЕПАНОВА

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

Редактор О.С. Крайнова

ЛР № 020309 от 30.12.96.

Подписано в печать 25.11.06. Формат 60х90 1/16. Гарнитура Times New Roman.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.печ.л. 7,7. Тираж 300 экз. Заказ № 4/07
РГГМУ, 195196, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 98.
ЗАО «НПП «Система», 195112, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр.,80/2.
