

1. Сравнительная характеристика природных и антропогенных изменений окружающей среды.

Воздействие человека на природную среду приводит к возникновению ряда новых процессов. Это относится к большому количеству реакций протекающих в атмосфере, гидросфере и литосфере и вызванных продуктами антропогенной деятельности некоторых из этих процессов характеризуются образованием токсичных продуктов, другие приводят к обезвреживанию загрязняющих веществ.

Природные факторы, обуславливающие изменение ОС:

1. астрономические – периодическое изменение активности Солнца, а значит, и количества тепла которое Земля получает от Солнца, периодическое изменение расстояния от Земли до Солнца, причины этого: изменение параметров земной орбиты, изменение наклона оси вращения Земли, изменение скорости вращения Земли.

2. геофизические – обусловлено свойствами Земли как планеты. Периодическое возникновение сильных пылений атмосферы, изменение площади мирового океана вызванное процессами в недрах Земли (изменения: изменение T приземных слоев атмосферы, гидросферы и почвенного покрова, изменение характера циркуляции атмосферного воздуха и вод Мирового океана, изменение погоды и климата).

3. геохимические – переносимая ветром пыль и морские брызги, поступающие в атмосферу (большое количество твердых веществ). Морские брызги являются источником частиц соли NaCl участвующей в различных физико-химических атмосферных процессах (образование облаков, образование HCl : $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$)

Вулканическая деятельность в результате которой в атмосферу поступает большое количество пыли, SO_2 , CO_2 , HCl , HF , реакции с радиоактивными элементами (K^{40}). В морской воде с учетом K^{40} высвобождается Ar^{40} , а затем атомарный аргон. В Земной коре с участием Ra (радий), U (уран), Th (торий) так же образуются газообразные продукты.

4. биологические – жизнедеятельность леса (фотосинтез, дыхание), образование метана в анаэробных условиях, выделение оксида азота в процессах денитрификации почвы, выделение галогенсодержащих газов в результате деятельности микроорганизмами в океане.

Все естественные изменения ОС характеризуются:

1. цикличностью
2. чрезмерно редкими или достаточно частыми, периодичность их возникновения известна
3. имеют глобальный масштаб или носят ограниченный региональный характер.

Для определения изменения внешней среды необходимо сравнить результаты изменений ОС вызванные антропогенной деятельностью и естественными причинами.

Наглядно это можно сделать при использовании количественной оценки, учета фактора времени и токсичности продуктов образования в результате антропогенной деятельности.

Количественная оценка вмешательства человека в природную среду ничтожно мало, по сравнению с влиянием естественных причин на масштабы изменений в атмосфере, гидросфере, литосфере, за исключением появления в биосфере веществ, имеющих исключительно антропогенное происхождение.

Изменение природной среды, вызванное естественными причинами характеризуется чрезвычайно низкой скоростью и в сравнении с длительностью жизни человека, внешне практически не заметны. Скорость естественных изменений позволяет живым организмам генетически приспособляться к изменениям в ОС, в то время как антропогенные исключают такую возможность.

2. Предмет дисциплины «Химия окружающей среды». Задачи дисциплины «Химия окружающей среды»

Специалисту в области ООСиРИПР необходимо:

- Уметь предвидеть последствия внедрения новых технологий;
- Знать особенности поведения различных хим. соединений при их попадании в ОС;
- Оценивать их воздействие на биосферные процессы.

Это важно, поскольку сохранение и совершенствование человеческой цивилизации возможно только в условиях стабильного функционирования биосферных систем, поддержание жизни на Земле.

Одна из особенностей ситуации на сегодняшний день заключается в том, что изменения в ОС опережают темпы развития методов контроля и прогнозирования её состояния.

Пока что человек лишь констатирует неблагоприятные экологические явления и не может их предотвратить. Для решения проблем ООС необходимо исследовать как ведут себя хим. в-ва, попадающие в биосферу, какие испытывают превращения, к каким последствиям приводят, т.е., требуется качественно новый подход к оценке взаимодействия человека с ОС и его влияние на скорость и направление процессов, происходящих под воздействием антропогенных и природных факторов. От описания происходящих в прир. среде изменений необходимо переходить к их прогнозированию и управлению качеством среды обитания. При этом, традиционные методы физ-хим. и биол. анализов помогают в оценке состояния и определении динамических характеристик природных экосистем. Эти вопросы находятся в ведении ХОС как «науки о хим. взаимодействиях между живой органической и неживой природой» (Барбье). Химический аспект касается в основном качественного и количественного состава хим. загрязнений и механизмов их превращений в ОС.

Задачи ХОС, от решения которых зависит сохранение среды обитания:

- Оценка воздействия на ОС (ОВОС) загрязняющих веществ. Здесь возникают два аспекта: с одной стороны проблема токсичности, поступающих в ОС загрязняющих в-в, с другой, миграция и трансформация в-ва под влиянием природных факторов. Роль ХОС заключается в трансформации загр. в-в в зависимости от факторов среды.

– Максимальное уменьшение уровня нагрузки антропогенного воздействия на ОС за счёт:

- 1) изменения существующих технологических процессов;
- 2) разработки способов эффективной очистки выбросов/сбросов, тв. отходов и др.

3. Связь «Химии окружающей среды» с другими науками. Направления исследований в химии окружающей среды

ХОС связана с другими дисциплинами:

- физическая химия (процессы массопереноса в ОС)
- химическая кинетика (механизм трансформации ЗВ)
- основы токсикологии (механизмы влияния ЗВ на процессы жизнедеятельности)
- МОС (сбор информации о состоянии ОС)
- ФХ методы анализа, аналитическая химия (определение содержания ЗВ в объектах ОС).

Из конспекта

4. Виды миграции загрязняющих веществ в биосфере

Выделяют 4 основных вида миграции:

- 1) Механическая – обусловлена работой рек(механогенез), течений, ветра, ледников, вулканов, тектонических сил и других факторов.

Характерное явление механогенеза это раздробление горных пород и минералов, ведущее к увеличению степени их дисперсности, растворимости, развитию сорбции.

При механической миграции важными факторами является: плотность, твердость, податливость к выветриванию минералов.

Способность минералов сопротивляться истиранию называется абразивной прочностью, она зависит от твердости минералов и их химической устойчивости.

В современную геологическую эпоху механическая миграция преобладает над химической.

Для химических элементов механическая миграция играет различную роль, она велика для Si, Ni и др. и мала для Na, Cl, Mg и др.

- 2) Физико-химическая миграция – перемещение, перераспределение химических элементов в земной коре и на ее поверхности

Интенсивность и направление миграции химических элементов зависят от внутренних и внешних факторов. К внутренним относятся: химические свойства элемента и соединения, форма в которой присутствует элемент (минералы и горные породы, живое вещество, рассеянные элементы)

К внешним факторам относятся окислительно-восстановительные условия, кислотность, водный режим, температурный режим и др.

- 3) Биогенная – одна из наиболее сложных форм миграции, которая обусловлена деятельностью живых организмов.

Растительность и животные организмы удерживают в своих тканях миллиарды тонн минеральных веществ, чем больше биогенное значение

химических элементов тем лучше они защищены от прямого выноса грунтовыми и речными водами, по этому элементы с высокой степенью биогенности (Р, К, N, Са, С) обладают меньшей миграционной способностью, чем элементы не играющие существенной роли в химическом составе живого вещества (например Na, Cl).

Т.к. химические элементы малой биогенности мало захватываются живыми организмами, то они характеризуются высокой миграционной способностью и выносятся далеко за пределы ареала своего образования, участвуют в процессах соленакопления.

Живое вещество активно влияет на геохимическую среду, перераспределение химических элементов в пищевых цепях и т.д.

4) Техногенная – связана с деятельностью человека «разлив сырья при транспортировке»

Конспект

5. Интенсивность миграции веществ в окружающей среде.

Интенсивность миграции химических элементов определяют по формуле:

$$I = \frac{m}{\tau * c}$$

c - кларковое или местное фоновое содержание химического элемента;

m - масса мигрирующего элемента;

τ – промежуточное время миграции.

6. Характеристика типов миграции

Выделяют 3 основных типа миграции:

1) Первый тип миграции представляет собой изменение формы нахождения элементов без их значительного перемещения. Например, переход элемента из твердого состояния в водные растворы. Для характеристики этого типа миграции можно использовать коэффициенты перехода элементов из одной формы в другую, например коэффициент биологического поглощения: $KБП = \frac{P}{П}$

P – содержание элемента в золе растения; П – содержание элемента в почве на которой произрастает растение

В случае если $KБП > 1$ идет переход элементов из почв. При последующем отмирании растений минеральная часть опаду подстилки лесов будет характеризоваться более высокой концентрацией этих элементов, чем ниже лежащие почвенные горизонты.

2) Второй тип миграции представляет собой перемещение элемента без изменения формы его нахождения. Примерами такого типа миграции может служить перемещение аэрозолей в атмосфере, облаков, минералов в поверхностных водах.

3) Третий тип миграции состоит в перемещении элементов с изменением форм их нахождения. Например, перемещение элементов в подземных водах, растворенных минералов.

Этот тип миграции является преобладающим в биосфере, его значение становится особо важным, когда хотят проследить достаточно долгий путь миграции химических элементов и их соединений.

Конспект

7. Характеристика процессов массопереноса в системе «почва-вода»

Перенос вещества на границе раздела почва-вода играет важную роль в результате применения химических препаратов или их поступления в почву с дождем, в результате искусственного орошения и в результате переноса этих веществ в почве почвенными растворами.

Загрязнение вод может происходить как водой, стекающей по поверхности почвы (поверхностный сток), так и водой, проникающей на всю глубину почвы. Для всех переходящих химических соединений через границу почва-водная фаза, основную роль играют процессы адсорбции.

Коэффициент адсорбции почвы определяется как отношение концентрации адсорбируемого вещества на твердом теле к его концентрации в водном растворе в равновесном состоянии.

Поскольку в адсорбции в значительной мере участвует органический состав почвы, то часто определяемый коэффициент адсорбции (K) относится к количеству органического углерода (ОУ), содержащегося в почве:

$$K_{ou} = K/C(ou) \cdot 100$$

Химические соединения адсорбируются не только на органическом материале почвы, но и на минеральной фракции. (суммарная адсорбция зависит от свойств почвы и свойств адсорбируемых химических соединений).

Адсорбция осуществляется не только связываемой поверхностью или взаимодействием между веществом и структурным скелетом почвы, но и распределением адсорбируемого вещества в объеме.

Десорбция адсорбируемого вещества водой или солевым раствором никогда не идет до конца, т.е. адсорбция обратима не полностью.

Не десорбиционная часть состоит из прочно связанных молекул, которые извлекаются с поверхности интенсивной экстракцией органическими растворителями и неэкстрагируемым остатком (химические вещества, которые получают в результате реакций загрязняющих веществ с гуминовым компонентом почвы, с образованием ковалентных связей и их включений в полимерные макромолекулы гуминовых компонентов).

Адсорбция замедляет массоперенос в почве. Массоперенос осуществляется за счет конвекции, диффузии, дисперсии веществ, а также их превращения в результате физико-химических, биохимических и химических процессов.

Диффузия – процесс, где молекулы, атомы или ионы в результате теплового движения перемещаются из области большей концентрации, в область меньшей концентрации (происходит не зависимо от течения воды).

Конвекция – принудительное перемещение растворенных веществ потоком воды, оценивается как произведение скорости фильтрации и концентрации растворенных веществ в воде.

Дисперсия – перераспределение, перемешивание растворенных веществ, движущихся в порах, в воде, вызванная неоднородностью скоростей потока в каждом отдельно взятом объеме воды в поре.

Учитывая так же дополнительные параметр, зависит от подвижности химических соединений: подъем воды из глубины почвы вызван испарением с поверхности (капиллярный подъем), проявление трехфазных равновесий между самим веществом, его водным раствором и тем же веществом адсорбируемом на различных компонентах почвы, перенос вдоль трещин ходов дождевых червей и других микропор).

Химические соединения, прежде чем оказаться в фильтрационных или грунтовых водах, находятся в непосредственном контакте со структурными составляющими почвы, то в ней появляются водорастворимые продукты превращений, образующиеся в результате химических и биологических реакций.

8. Характеристика процессов массопереноса в системе «вода-воздух»

Переход вещества в природных условиях из водного раствора в атмосферу называют испарением (летучестью). Этот процесс осуществляется в результате диффузии. Обратный процесс называют сухим осаждением в воду. Скорость испарения пропорциональна разности концентраций соответствующего вещества в обеих фазах.

Концентрация вещества в газовой фазе значительно ниже, чем в водной фазе. Это почти всегда имеет место в открытых системах ОС.

Скорость переноса веществ в жидкой и газовой фазах зависит от внешних условий ОС, особенно от скорости ветра и турбулизации воды, от температуры, они также зависят от свойств веществ.

Существуют также другие пути материального обмена между водой и воздухом, например разбрызгивание воды ветром в море – влажное осаждение, удаление из атмосферы с дождем и др. Доля таких путей переноса в общем обмене химическими веществами между водными бассейнами и атмосферой зависит от географического положения, климатических условий, а также от физико-химических свойств этих веществ.

9. Характеристика процессов массопереноса в системе «почва-воздух»

В миграционных процессах между почвой и воздухом большое значение имеют обменные процессы: ж-тв, ж-г, тв-г.

Переход в-ва из почвы в атмосферу путем диффузии в природных условиях называется летучестью из почвы, а обратный процесс – сухим осаждением в почву.

Массоперенос с влажной поверхности почвы в атмосферу существенно выше, чем в сухой. Это объясняется частичной десорбцией химических соединений при их вытеснении водой. Химические вещества, которые внесены в толщу почвы переносятся из более глубоких слоев к обедненному слою и этот процесс становится фактором лимитирующим скорость улетучивания. Если испаряющееся вещество имеет относительно более высокую константу Генри.

Для веществ с малой константой Генри характерно обогащение ими поверхности почвы.

При переносе растворенных веществ из нижних слоёв почвы в верхние диффузия играет существенную роль в том случае, если речь идет о газах и легко летучих веществах.

Большей частью перенос вверх происходит за счет конвекции. Этот процесс называют фитильным.

Летучесть химических веществ из почвы в атмосферу зависит также от свойств почвы, температуры, скорости ветра. Другим путем уноса вещества из почвы в атмосферу является перенос с пылью (ветровая эрозия), перенос в обратном направлении, сухое и влажное осаждение. Доля каждого направления переноса зависит от физ-хим свойств вещества, типа почвы и климатических условий.

10. Характеристика процессов массопереноса с участием живых организмов

Любое хим в-во поглощается и усваивается живыми организмами (ЖО). Равновесное состояние в процессе усвоения достигается в том случае, если его поступление и выделение из организма происходит с одинаковой скоростью. Установившаяся при этом в организме концентрация называется концентрацией насыщения. Если она выше наблюдается в ОС или в продуктах питания, говорят об обогащении или аккумуляции в ЖО.

Под коэффициентом аккумуляции понимают отношение концентраций в-ва в организме к концентрации того же в-ва в ОС или в пище. Коэффициент аккумуляции выше 1 указывает на обогащение ЖО, а ниже 1 как абиотическое накопление данного в-ва в ОС.

Не использованные организмами в-ва, либо не активны и не потребляются организмами, либо в ходе эволюции у организмов сложились механизмы его выделения, либо в-ва хорошо усваиваются организмами, но образуют в нём индифферентный балласт.

У высших организмов не существует специфических механизмов количественного удаления ксенобиотических соединений, поэтому возможно их отложение.

При характеристике процессов усвоения и накопления хим в-в в организмах используют следующие понятия:

- биоконцентрирование – обогащение хим соединением организма в результате прямого восприятия из ОС без учёта загрязнения питания.

- биоумножение – обогащения организма хим соединением в результате питания.

- биоаккумуляция – обогащение организма хим в-вом, путём его потребления из ОС и питания.

- экообогащение – прирост концентрации в-ва в экосистеме или цепи питания при переходе от низкого к более высокому трофическому уровню.

В отличие от водных организмов у наземных биоаккумуляция происходит за счёт питания.

У наземных высших растений установлено обогащение за счёт хим в-в, содержащихся в почве. Этот процесс имеет большое значение в накоплении хим в-в в растительных продуктах питания, их усвоении растительными животными.

Существует несколько путей усвоения и перераспределения хим в-в из почвы в высшие растения: усвоение корневой системой и перенос в наземную часть растения сока растения; усвоение листьями летучих хим в-в, выделившихся из почвы; усвоение листьями хим в-в из воздуха.

Общее аккумулятивное зависит от физико-химических свойств в-ва, вида растения, его состояния, условий ОС.

11. Геохимические барьеры

Геохимические барьеры – это те участки земной коры, в которых на коротких расстояниях происходит резкое уменьшение интенсивности миграции хим. элементов и, как результат их накопление.

Геохимические барьеры разделяют на 2 основных типа:

- *природные*: смена факторов миграции и геохимической обстановки обусловлено природными особенностями конкретного участка биосферы.

- *техногенные*: смена геохимической обстановки происходит в результате антропогенной деятельности.

Выделяют:

- *макробарьеры*: ширина может достигать сотен и тыс. метров (дельты рек)
- *мезобарьеры*: десятки сотен метров (краевые зоны болот, водоносные зоны артезианский бассейнов)
- *микробарьеры* (в почвах).

Классы геохимических барьеров:

- *механические* (зеленые насаждения, горы)
- *биогеохимические* (растения, поглощающие из воздуха)
- *физико-химические* (увеличение или уменьшение подвижности элементов за счет изменения степени окисления, адсорбции, образования гидроксидов, сульфидов и т.д.)
- *комплексные-техногенные* (в настоящее время они встречаются так же часто, как и природные. Нередко процесс формирования одного барьера влечет за собой образование другого, причем контуры их могут не совпадать (платина))

Виды физико-химических барьеров:

1) кислородные (окислительные) – их образование связано с изменением окислительно-восстановительных условий в ландшафте: резкая смена восстановительных условий на окислительные и наоборот.

2) сероводородные восстановительные (сульфидные) – образуются при контакте кислых или глеевых вод с сероводородной средой при $pH > 7$. Накапливаются металлы с образованием сульфидов железа, свинца, меди, цинка.

3) глеевые восстановительные – образуются в результате контакта кислых вод с восстановительной средой, при этом накапливаются труднорастворимые соединения ванадия, селена, меди, урана.

4) **щелочные** – возникают в почвах, где наблюдается резкий скачок pH и смена кислой или слабо кислой среды на щелочную.

5) **кислые** – формируются в зонах ландшафта при резкой смене условий pH в более кислую сторону. На кислых барьерах осаждаются мышьяк, селен, молибден.

6) **испарительные барьеры** – проявляются в аридных условиях (сухой климат с недостатком влаги) есть 2 разновидности: верхние (на поверхности почвы) и нижние (на уровне грунтовых вод). Здесь наблюдается засоление почв и накопление кальция, магния, калия, натрия, хлора, серы.

7) **сорбционные** – характерны для иллювиальных (слой, лежащий между верхним пахотным гумусовым горизонтом и материнской породой) и гумусовых горизонтов.

Особенности физико-химических барьеров:

1. постоянное поступление хим. элементов в различных формах нахождения и элементов, образующихся в повышенных концентрациях ассоциаций, не характерных для конкретных природных условий.

2. постоянная миграция хим. элементов и их соединений от барьеров.

3. многочисленные реакции взаимодействия веществ, поступивших на барьер.

Использование поглощательных веществ природных материалов в природоохранной деятельности.

Изучение геохимических барьеров необходимо для разработки мер, предотвращающих загрязнение о.с. При проектировании и эксплуатации полигонов, накопителей сточных вод и жидких промышленных отходов, иловых площадок и т.д. необходимо учитывать геохимические особенности территорий. Особое значение в данном аспекте приобретает изучение поглощательных свойств различных природных материалов в отношении тяжелых металлов.

Практически все металлы поливалентны, хорошо сорбируются биотой почвы и образуют с имеющимися в пахотном слое фосфатами и гидроксидами плохо растворимые вещества, что способствует их накоплению в почвах. На состояние тяжелых металлов и характер их распространения в почвах оказывают влияние следующие факторы: механические (гранулометрические) и химический состав почв, содержание в них органических веществ, кислотность, катионно-обменная способность, наличие геохимических барьеров и т.д.

Поглотительная способность почв увеличивается с повышением их дисперсности, ростом органических соединений (гумуса) и приближением реакции почвенного раствора к нейтральной.

Одной из важнейших характеристик природных материалов является *поглощательная емкость (ПЕ)*, показывающая количество вещества, которое может удерживаться единицей массы природного материала.

12.Строение и состав атмосферы

Атмосфера - газовая оболочка Земли, связанная с ней силой тяжести и принимающая участие в ее суточном и газовом вращении.

Особенности атмосферы:

- Высокая подвижность;
- изменчивость составляющих ее компонентов;
- своеобразие физико-химических процессов;
- состояние атмосферы определяет тепловой режим поверхности Земли;
- озоновый слой атмосферы, защищает живые организмы от жесткого УФ излучения солнцем;

- распределение тепла, влаги в атмосфере — основная причина существования природных зон на земле, определяющих особенности гидрологического режима состояния почвенно-растительного покрова и процессы формирования рельефа.

Слои атмосферы:

1) тропосфера (мощность 8-10 км в полярной области, 16-18 км у экватора). Хорошо перемешана из-за конвекции, Т падает с высотой.

2) стратосфера (30-50 км, находится озоновый слой, определяет верхний предел жизни в биосфере). Делят на 2 зоны:

- нижнюю, тропопауза (между тропосферой и стратосферой), высотой 25 км;
- верхнюю (высотой до 50 км);

3) мезосфера (до 80 км);

4) термосфера;

5) экзосфера (1000 км), происходит диссипация газов (процесс преодоления атомами и ионами поля притяжения Земли).

Плотность воздуха постепенно убывает. Атмосфера является самым маленьким из геологических резервуаров Земли, из-за этого она особо чувствительна к загрязнению. Тропосфера и стратосфера объединяют в нижние слои. В которых сосредоточена основная масса атмосферы. Небольшая масса в верхней части атмосферы свидетельствует о том, что она чувствительна к загрязнителям. Подвергаясь воздействию высокоэнергетического солнечного излучения загрязняющие вещества переходят в высоко активное состояние и способны инициировать и принимать участие в хим. взаимодействиях, в результате которых могут образовываться высокотоксичные вещества.

Главные компоненты являются: N_2 (78%), O_2 (21%), Ar (0,9%), остальные компоненты менее 0,1%.

Для измерения содержания примесей в атмосфере используют следующие единицы измерения:

1) % объемные;

2) Выражение объемной концентрации: $млн^{-1}(ppm)$, $млрд^{-1}(ppb)$;

3) Массовой концентрации: $мг/м^3$, $мкг/м^3$;

4) Содержание примесей в воздухе по количеству молекул: $мол./см^3$, $мол./м^3$.

5) Содержание газов и паров: Па, атм., мм рт. ст.

Конспект

13.Общая характеристика и особенности процессов, протекающих в атмосфере

Основные физические процессы, протекающие в атмосфере:

1. Молекулярная диффузия возникает при наличии градиента концентрации
2. Вихревая дисперсия. Процесс переноса веществ вихрями текущих сред. Она является следствием турбулентности, вызываемая потоком, обтекающим препятствия.

3. Адвекция. Перенос вещества тепла за счет движения масс воздуха (ветер). Обычно понимают горизонтальный перенос, в то время как конвекция включает и локальные, вертикальные движения.

4. Процессы в облаках:

- Сорбция газов водными частицами любого вида
- Ражижение – этот процесс происходит, когда давление пара насыщенного раствора вещества меньше, чем давление водяных паров в окружающем воздухе. Водяной пар вовлекают в раствор до тех пор, пока вещество не разбавляется до насыщенного раствора, который приходит таким образом в равновесие с окружающей средой.

- Эффлоресценция. Процесс осушения солевого раствора в условиях, когда давление пара насыщенного раствора вещества, больше чем давление водяного пара в окружающем воздухе

- Образование облачных капель.

- Испарение облачных капель и образование аэрозолей с высокой влажностью.

- Удаление вещества из воздуха с атмосферными осадками

К особенностям химических процессов в атмосфере можно отнести:

1. большинство химических реакций инициируются не термически, а фотохимически, то есть при воздействии квантов.

2. атмосфера Земли – окислительная за счет содержащихся в воздухе соединений O_2 , O_3 , $HO\cdot$, $HO_2\cdot$

3. Во многих химических реакциях принимают участие живые организмы (биохимическая реакция)

4. В химических и биологических реакциях принимают участия большое число органических и неорганических веществ

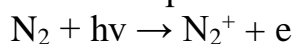
5. Для атмосферных процессов характерны цепные реакции, т.е. реакции протекающие в несколько стадий с участием промежуточных продуктов реакционноспособных радикалов

6. В химических и фотохимических превращениях образуются разнообразные соединения, в ряде случаев, более технические, чем их вещества

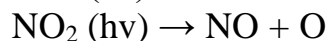
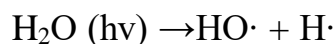
7. Продукты реакций могут переноситься на дальние расстояния и длительное время сохранения в атмосфере

К основным типам фотохимических процессов атмосферы относятся следующие реакции:

- Фотоионизация – процесс отрыва электрона от атома или молекулы под действием коротковолнового излучения

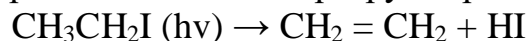


- Фотодиссоциация – распад молекулы по какой-либо связи на радикалы, атомы или ионы



– Преддиссоциация – разновидность фотодиссоциации, при которой после поглощения кванта света молекула оказывается в возбужденном, а из него переходит в диссоциативное состояние

– Распад (отщепление) разложение на молекулярные фрагменты, сопровождающаяся перегруппировкой связей



– Окислительно – восстановительные фотохимические реакции. В химических атмосферных процесс принимают участия различные виды атомарных и молекулярных частиц.

Атомарные частицы:

- Изолированные атомы [O] Ar
- Атомарные радикалы $\text{Cl}\cdot$, $\text{H}\cdot$
- Атомарные ионы S^{2-} , Cl^-
- Атомарные ион радикалы

Молекулярные частицы:

- Молекулы не имеющие знака NO, NO₂, O₂, O₃, H₂O
- Молекулярные радикалы $\text{CH}_3\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ и др.
- Молекулярные ионы N^{2+} , NH_4^+ , HCO_3^- и др.
- Молекулярные ион радикалы

Процессы самоочищения в атмосферном воздухе

В окружающей природной среде происходит самоочищение воздушной среды за счет протекания следующих процессов:

1. Разбавление – самоочищение воздуха в результате циркуляции атмосферы, состоит в переносе загрязняющих веществ воздушными потоками. Это также приводит к трансграничному загрязнению.

2. Седиментация – подвергаются твердые загрязнения

Для разбавления и седиментации большое значение имеет: скорость и направление ветра, а также размер взвешенных частиц

3. Извлечение атмосферными осадками. Атмосферные осадки способствуют самоочищению воздуха при механическом связывании загрязняющих веществ растворении и абсорбции водой

4. Извлечения зелеными насаждениями. Они не только механически задерживают пыль, но и поглощают некоторые газообразные примеси

5. Химические, физ-хим, биохимические процессы превращения (адгезия, адсорбция, абсорбция, ОВР, фотохимические реакции)

Скорость самоочищения зависит: от состояния загрязнения веществ, их свойств (растворимость), физико – географического и климатического условия среды.

Три масштабные графические распространения загрязняющих веществ в атмосфере:

- Локальный перенос (до 10 км)
- Региональный (до 100 км)

– Дальний (больше 100 нм)

Однако, процессы самоочищения протекают сравнительно медленно и при современном интенсивном загрязнении не могут обеспечить достаточную эффективность.

14.Время жизни загрязняющих веществ в атмосфере

Вредные выбросы и природные вещества в атмосфере подвергаются сложным процессам превращения, взаимодействия, вымывания и т.д. Эти процессы различны для взвешенных частиц и газообразных примесей. Время нахождения взвешенных частиц в атмосфере зависит от их физико-химических свойств, метеорологических параметров, зависит от высоты выбросов частиц в атмосферу и их размеров. Основными путями вывода аэрозолей из атмосферы являются осаждение частиц под воздействием сил тяжести, осаждение их на растения и водоёмы, а также вымывание дождём. Частицы размером более 10 мкм относительно быстро опускаются на землю под воздействием сил тяжести. Частицы с поперечником от 4 до 10 мкм поднимаются с дымом на высоту более 1 км и могут перемещаться потоком воздуха на сотни километров. Частицы от 1 до 4 мкм очень медленно осаждаются, достигая земной поверхности в течение года. Частицы менее 1 мкм распространяются подобно молекулам газа. Вопрос о времени жизни еще изучен недостаточно. Например диоксид серы сохраняется в атмосфере от нескольких часов до нескольких дней. Диоксид серы в атмосфере постепенно окисляется до триоксида серы, который взаимодействуя с влагой воздуха, образует серную кислоту. На скорость процесса влияет солнечный свет и мельчайшие частицы пыли, влажность воздуха. В атмосфере происходит реакция фотодиссоциации диоксида азота. Следствием диссоциации является большее количество вторичных реакций. Установлено, что основной причиной фотохимических превращений в приземном слое атмосферы городов является высокая степень загрязнения воздуха органическими веществами и оксидами азота. Максимальная концентрация наблюдается в полдень с усилением воздействия солнечных лучей.

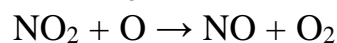
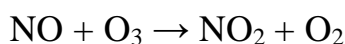
15.Влияние соединений азота и водорода на нулевой цикл озона

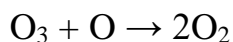
По экспериментальным данным содержание O_3 в стратосфере меньше, чем следует из цикла Чемпена, связано это с присутствием в стратосфере веществ-катализаторов разложение озона.

Среди таких веществ важная роль принадлежит соединениям N, H, Cl, Br.

Разложение в естественных условиях определяет в основном азотный цикл. В нем разлагается до 80% озона.

Азотный цикл:



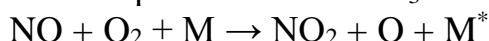


Опасность для озонового слоя представляют образующиеся в стратосфере оксид и диоксид азота. Их происхождение в стратосфере возможно в результате естественных процессов и антропогенных загрязнений.

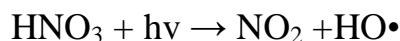
Среди оксидов азота, образующихся в околоземном пространстве, опасность для озона представляет лишь N_2O , имеющий достаточно большое время жизни. Этот газ образуется в процессах денитрификации в почве и при взаимодействии с возбужденным атомом кислорода превращается в оксид азота, инициирующий разрушение озонового слоя:



NO , NO_2 образуется в воздухе тропосферы, имеют малое время жизни и не успевают достигнуть стратосферы. Процессы вывода оксидов азота из стратосферы могут быть связаны с образованием HNO_3 :

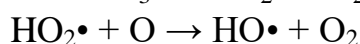
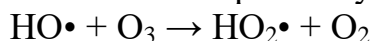


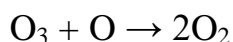
Азотная кислота при поглощении ультрафиолетовым излучением может диссоциировать:



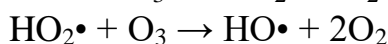
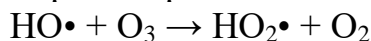
Время жизни азотной кислоты в стратосфере ≈ 8 суток. За это время она перемещается в тропосферу и участвует в процессе образования кислотных дождей.

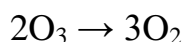
Водородный цикл. В качестве катализатора выступает $\text{HO}\cdot$.



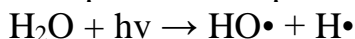


Радикал $\text{HO}\cdot$ может катализировать разложение O_3 по другому механизму:





Образование $\text{HO}\cdot$ происходит в процессах, связанных с участием паров воды, несмотря на их небольшое содержание в стратосфере:



16. Влияние соединений хлора на нулевой цикл озона

Важнейшей составляющей частью атмосферы, влияющей на климат и на защиту всего живого на земле от избыточного УФ излучения является озоносфера (основная масса озона находится на высоте от 10 до 50 км). В слое озоносферы озон находится в очень разреженном состоянии.

Молекулы озона не прозрачны для проникновения УФ радиации солнца и практически полностью поглощают его, озоновый слой задерживает около 20 % инфракрасного теплового излучения Земли, создавая благоприятные условия для его теплового режима.

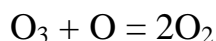
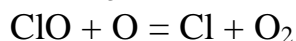
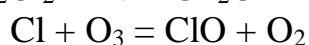
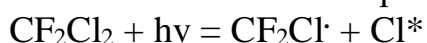
Соединения хлора поступают в стратосферу в составе вулканических газов, выделяются с поверхности океана.

Основным источником поступления хлора являются продукты сжигания топлива, аэрокосмические средства (применение фреонов, сжигание медицинских отходов, содержащих ПВХ и т.д.).

Фреоны (Cl, F – метаны, углероды) – широко используемые как хладагенты в конденсации воздуха, холодильника.

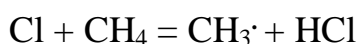
Фреоны – продукты антропогенной деятельности, вследствие чего промышленные производства определяют масштаб их поступления в стратосферу. Они химически инертны, имеют значительное время жизни в тропосфере (до 150 лет).

В стратосфере под действие УФ протекают фотохимические реакции распадов фреонов с выделением активных атомов хлора:



Константа скорости этого цикла в несколько раз больше константы скорости процесса разрушения озона, катализируемого оксидами азота.

Удаление атмосферного хлора из стратосферы включает образование HCl, его диффузию в тропосфере и последующем выделением с атмосферными осадками.

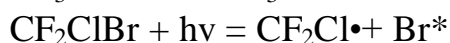
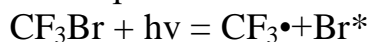


$\text{CH}_3\cdot$ – метильный радикал.

17. Влияние соединений брома на нулевой цикл озона

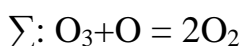
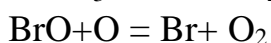
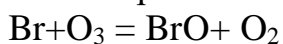
Естественным источником поступления бромсодержащих соединений в атмосферу является океан (выделяется CH_3Br – бромный метил).

Стратосфера частично загрязнена бромсодержащими газами антропогенного происхождения, имеющие собирательное название галлоны, и применяемые при тушении пожаров. В силу значительной продолжительности существования в тропосфере (до 70 лет) они постепенно проникают в стратосферу, где под действием УФ-солн. радиации разлагаются с выделением активных атомов брома:

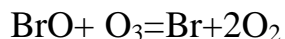
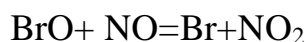
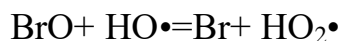
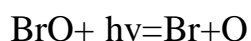
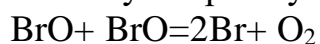


Образуются соединения брома, так как HBr, его органич. соединения разлагаются под действием различных факторов в тропосфере с выделением атомов брома, роль которого значительна в хим. процессах, разложение озона, протекающее в верхних слоях тропосферы.

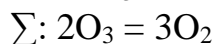
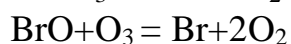
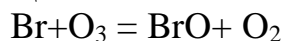
Схема бромного цикла:



Для бромного цикла характерен ряд хим.реакций, не свойственных аналогичному хлорному циклу:



Цикл 2: опасный



Другая отличительная особенность проявляется в том, что оксид брома взаимодействует с оксидом хлора с образованием активных атомов брома и хлора:



Бромный цикл потенциально более опасен для озонового слоя, т.е. характеризуется большей скоростью протекания процессов.

Каждый цикл разрушения O_3 приводит к его исчезновению, а также атомарного кислорода, в то время как оксид азота, гидроксид, радикал, атомы брома и хлора потенциально регенерируются, т.е. эти процессы являются каталитическими. Даже 1 молекула загр. в-ва инициирует последовательность реакций, в которых разрушается множество молекул озона. Этим же объясняется опасность поступления загр. в-в в стратосферу.

Уменьшение концентрации озона в стратосфере с одновременным увеличением его в тропосфере может привести к изменению климата. Разрушение озона вызывает снижение температуры в стратосфере и увеличение её в тропосфере, т.к. увеличивается количество УФ лучей, проникающих в неё. Кроме того, оксиды азота, озон и фреоны являются парниковыми газами, также поглощающие инфракрасное излучение и тем самым участвуют в создании парникового эффекта. Таким образом, перераспределение озона между тропосферой и стратосферой сопровождается климатическими изменениями.

18. Фотохимические процессы в стратосфере. Озоновый слой планеты.

Нулевой цикл озона

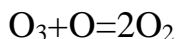
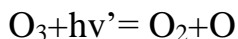
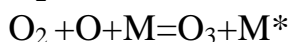
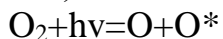
Важнейшей составной частью атмосферы, влияющей на климат и защищающей всё живое на земле от избытка УФ излучения Солнца, является озоносфера. Основная масса озона находится на высотах от 10 до 50 км, а его максимум – 20-25 км, в слое озоносферы озон находится в очень разреженном состоянии.

Молекулы озона не прозрачны для проникновения УФ радиации Солнца и практически полностью поглощают хлор. Кроме того, озоновый слой задерживает приблизительно 20% инфракрасного, теплового излучения земли, создавая благоприятные условия для его теплового режима.

Единицей измерения толщины озонового слоя является единица Добсона.

1 Добсон = слой озона 10 мкм при станд. усл., что соотв. $2,69 \cdot 10^{16}$ молекул озона на см^2 поверхности земли.

Количество озона определяется балансом реакций его образования и разложения, В среднем в атмосфере земли образуется и разлагается около 100т озона. Процесс образования и разложения озона называют циклом Чепмена (Чемпена), кот. вкл. 21 реакцию:



В результате реакции третье тело (N_2 , O_2) переходит в возбуждённое состояние M^* .

Сумма всех реакций цикла Чемпена приводит к нулевому циклу: $h\nu + h\nu'$ – теплота.

В нулевом цикле не происходит изменения хим. состава системы, в нём поддерживается лишь то или иное её стационарное состояние, при этом солнечная энергия превращается в тепловую.

Нулевой цикл озона ответственен стратосфере за повышение температуры на высоте 50 км.

По экспериментальным данным содержание озона в стратосфере меньше, чем следует из цикла Чемпена. Связано это с присутствием в стратосфере веществ, кот. разлагают озон. Среди таких веществ важная роль принадлежит соединениям азота, водорода, хлора и брома.

19.Причины и последствия разрушения озонового слоя

Уменьшение концентрации озона в стратосфере с одновременным увеличением в тропосфере может привести к изменениям климата. Разрушение озонового слоя вызывает понижение температуры в стратосфере и повышение ее в тропосфере, т.к. увеличивается количество УФ-лучей, проникающих в неё. Оксиды азота, озон, фреоны являются парниковыми газами, то-есть поглощают инфракрасное излучение и участвуют в создании парникового эффекта.

Перераспределение озона между тропосферой и стратосферой сопровождаются климатическими изменениями.

Воздействие УФ-излучение на здоровье человека проявляется в виде ожогов на коже, старении кожи, возникновении рака кожи.

Воздействие на роговицу, приводя к катарактам.

Биологическое воздействие обусловлено высокой чувствительностью нуклеиновых кислот , которые могут разрушаться, приводя к гибели клеток и возникновению мутаций.

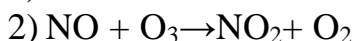
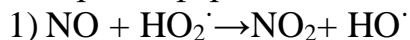
Сильное УФ- излучение может повредить молекулы ДНК, вызывает ослабление иммунной системы, Воздействие на растения - уменьшение площади поверхности листьев, высоты растений, интенсивности фотосинтеза, ухудшение качества семян, снижение сопротивляемости к вредителям и болезням. (конспект)

20.Превращения с участием соединений азота в атмосфере

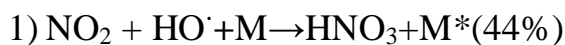
Соединения азота в тропосфере представлены в основном оксидами азота, NH_3 , солями аммония, HNO_3 , NO_3^- . Среди оксидов наиболее выделяют NO , NO_2 и N_2O . Другие соединения азота с кислородом в условиях тропосферы являются неустойчивыми и разлагаются до NO и NO_2 .

Основные природные источники поступления оксидов азота: денитрификация, окисление аммиака и азота при разрядах молнии. Основные процессы вывода N_2O из атмосферы связывают с протеканием процесса фотодиссоциации ($\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}^\cdot$) или взаимодействия с возбужденным атомом кислорода ($\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ и $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{NO}$).

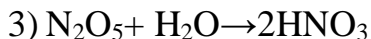
В тропосфере NO и NO_2 подвергаются взаимным превращениям:



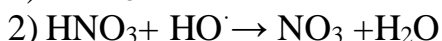
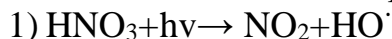
Важной частью атмосферного цикла азота является образование HNO_3 в результате:



2) Взаимодействию NO_3 с органическими кислородсодержащими радикалами (28%).

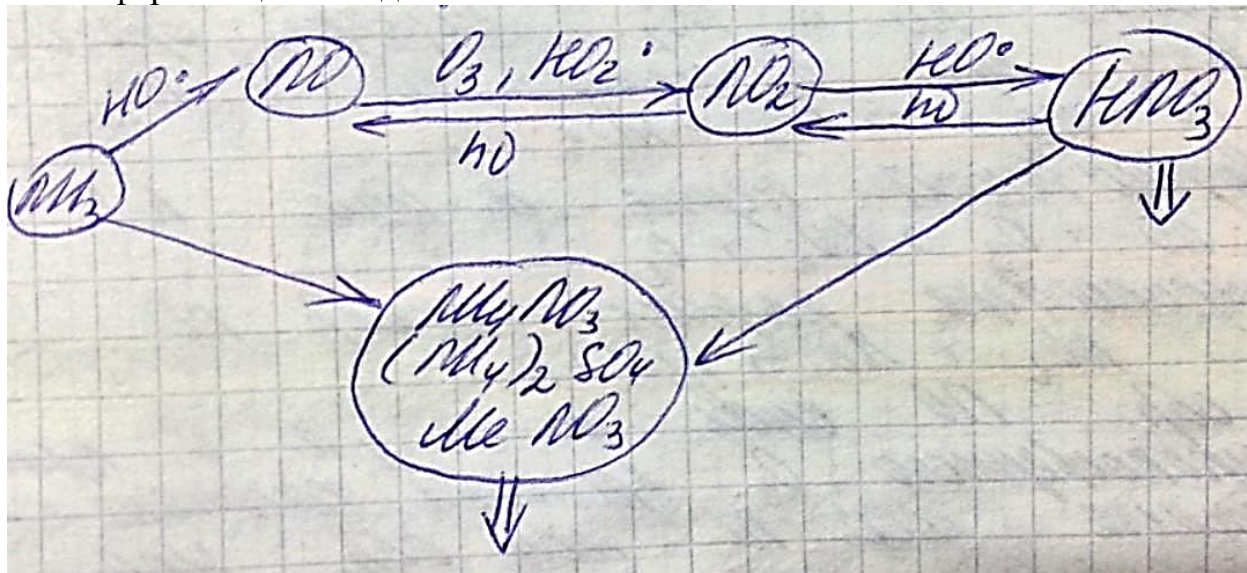


Часть азотной кислоты разлагается:



Основное количество азотной кислоты выводится из тропосферы с атмосферными осадками. Наиболее распространён среди нитратов в атмосфере - нитрат аммония.

Атмосферный цикл соединений азота:



21. Атмосферный цикл соединений азота

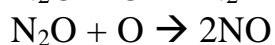
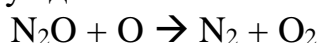
Соединения азота в тропосфере представлены в основном оксидами азота, NH_3 , солями аммония, HNO_3 , нитратами. Среди оксидов особо выделяют гемииоксид, оксид и диоксид азота.

Другие соединения азота с кислородом (NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5) в условиях тропосферы являются неустойчивыми и легко разлагаются с образованием оксида и диоксида азота. Поэтому под общей формулой оксидов азота NO_x обычно подразумевают NO , NO_2 , N_2O

Основные природные источники оксидов азота (процессы денитрификации, окисление аммиака и азота при разрядах молний) ежегодно поставляют в тропосферу от 20-90 млн тон NO_x в пересчете на элементарный азот

Кроме этого в результате антропогенных выбросов сжигания торфа в атмосферу поступает около 20 млн тон азота в виде оксидов. Как природные так и антропогенные источники выбрасывают преимущественно оксид азота.

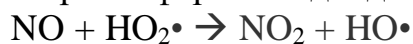
Основные процессы вывода N_2O из атмосферы связывают с протеканием процесса фотодиссоциации. Длина волны ≤ 250 нм или взаимодействием с возбужденным атомом кислорода



В тропосфере концентрация возбужденных атомов кислорода является низкой и практически нет излучения с длиной волны менее 250 нм, поэтому молекулы N_2O обладают большим временем жизни и могут перемещаться в стратосферу.

В стратосфере в связи с ростом концентрации возбужденных атомов кислорода и изменения спектра проходящего солнечного излучения скорость процесса разрушения молекул N_2O увеличивается, следовательно, концентрация N_2O на высоте 35 км примерно в 10 раз меньше, чем в тропосфере.

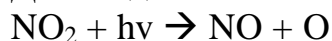
В тропосфере оксид и диоксид азота подвергаются взаимным превращениям.



Другой возможный путь взаимодействия:



Диоксид азота в атмосфере разлагается:



Затем образуется оксид азота вновь подвергающийся окислению, а атомарный O приводит к образованию атмосферного O_3 .

Важной частью атмосферного цикла соединений азота является образование HNO_3 , приблизительно 44% HNO_3 в тропосфере образуется в результате взаимодействия NO_2 с $\text{HO}\cdot$



До 28% HNO_3 образуется при взаимодействии триоксида азота с органическими кислородсодержащими радикалами.

Около 24% HNO_3 появляется в атмосфере в результате взаимодействия пентоксида азота с водой



Часть кислоты разлагается с образованием диоксида и триоксида азота, которые вновь включаются в атмосферный цикл азота



Основное количество HNO_3 выводится из тропосферы с атмосферными осадками в виде растворов HNO_3 и ее солей.

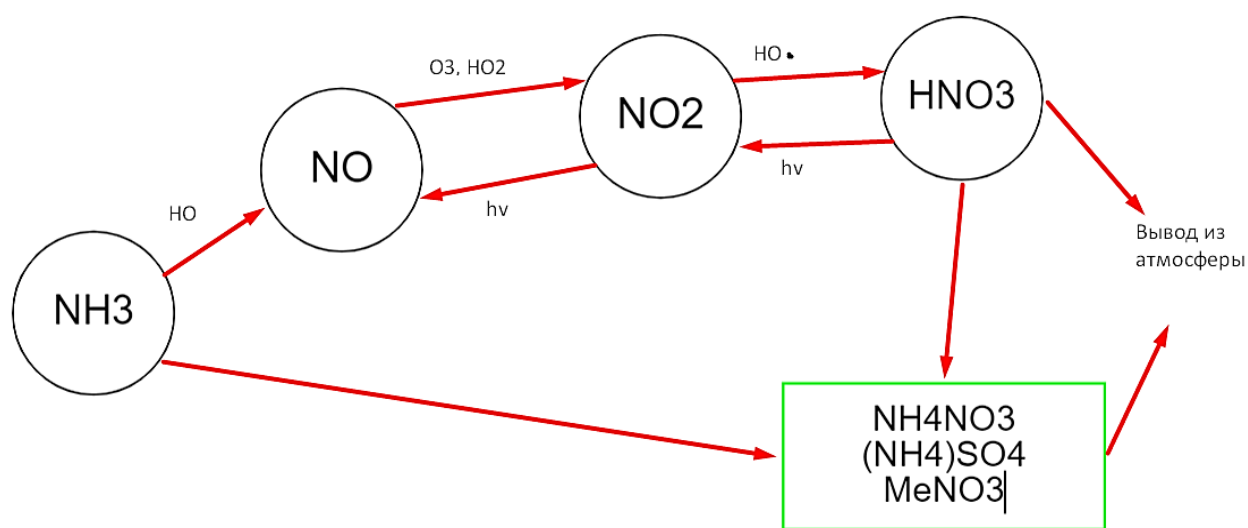
Среди нитратов, присутствующих в атмосфере основное количество составляет нитрат аммония, который образуется при взаимодействии аэрозолей HNO_3 с NH_3

Ежегодно из природных источников в атмосферу поступает около 70 млн тон аммиака в пересчете на азот. Антропогенный вклад составляет около 4 млн тон.

В тропосфере аммонийный азот представлен в основном содержащимся в аэрозолях ионами NH_4^+ .

С атмосферными осадками и в результате процессов сухого осаждения ежегодно выводится из атмосферы около 70 млн тон соединений аммония.

Часть аммиака вступает во взаимодействие со свободными радикалами и окисляется до оксида азота.



Конспект

22. Глобальное изменение климата

Изменение климата - колебания климата Земли в целом или отдельных её регионов с течением времени, выражающиеся в статистически достоверных отклонениях параметров погоды от многолетних значений за период времени от десятилетий до миллионов лет. Учитываются изменения как средних значений погодных параметров, так и изменения частоты экстремальных погодных явлений. Изучением изменений климата занимается наука палеоклиматология.

Можно выделить естественные и антропогенные причины глобального изменения климата на Земле.

Внешние процессы, формирующие климат, - это:

- * изменения солнечной радиации и орбиты Земли.
- * изменение размеров и взаимного расположения материков и океанов,
- * изменение интенсивности излучения Солнца,
- * изменения параметров орбиты Земли,
- * изменение прозрачности атмосферы и ее состава в результате изменений вулканической активности Земли,
- * изменение концентрации парниковых газов (CO_2 и CH_4) в атмосфере,
- * изменение отражательной способности поверхности Земли (альбедо),

* изменение количества тепла, имеющегося в глубинах океана.

Правильнее говорить не о «глобальном потеплении», а о «глобальных изменениях климата». Ведь помимо роста температуры происходит и ряд других, связанных с потеплением изменений в сложной и многосвязной системе, какой является климатическая система Земли. Проявляются они:

- в усилении изменчивости погоды (сильные морозы, сменяющиеся резкими оттепелями зимой, рост числа необычайно жарких дней летом), в увеличении частоты и интенсивности экстремальных погодных явлений (штормов, ураганов, наводнений, засух),

- усиление неравномерности выпадения осадков, а также таких процессов как таяние ледников и вечной мерзлоты, подъема уровня океана и т.п.

Рост концентрации парниковых газов в атмосфере

Водяной пар - главный естественный парниковый газ планеты, вносящий в парниковый эффект наибольший вклад. Именно естественный парниковый эффект на Земле вызван водяным паром. Прямые его выбросы в результате деятельности человека оказывают ничтожно малое воздействие на климатическую систему планеты. Столь сильное потепление, которое наблюдается на протяжении последних десятилетий, обусловлено именно углекислым газом, метаном, и рядом других парниковых газов. Однако, по мере повышения глобальных средних температур, концентрация водяного пара в тропосфере растет, в свою очередь,

способствуя парниковому эффекту и тем самым усиливая процесс.

Парниковые газы, например, CO_2 , CH_4 и N_2O , химически стабильны и сохраняются в атмосфере от десяти лет до нескольких столетий и дольше, поэтому их выбросы оказывают долговременное воздействие на климат. Эти газы хорошо перемешиваются во всей атмосфере гораздо быстрее, чем удаляются из нее. В результате парниковый эффект не зависит от места конкретного выброса CO_2 или иного парникового газа.

Озон - ещё один сильный парниковый газ, который образуется и разрушается вследствие химических реакций с участием других составляющих атмосферы. Тропосферный озон является загрязнителем. В тропосфере влияние человека на озон осуществляется в основном через изменения в газах-прекурсорах, которые ведут к образованию озона, тогда как в стратосфере влияние человека идет в основном через изменения скорости удаления озона из-за хлорфторуглеродов (ХФУ) и других озоноразрушающих веществ.

Аэрозоли делают нижние слои тропосферы (до 10 км) более мутными и рассеивают свет, что понижает температуру приземного слоя атмосферы. Аэрозоли значительно различаются своими свойствами, которые влияют на степень поглощения и рассеяния ими излучения, поэтому разные типы могут иметь результирующий охлаждающий или нагревающий эффект.

Потенциал глобального потепления - коэффициент, определяющий степень воздействия различных парниковых газов на глобальное потепление. Эффект от выброса оценивается за определённый промежуток времени.

Последствия изменения климата (каждый для себя)

Есть распечатка с прошлого семестра на 5 страниц – инфо оттуда

23. Парниковые газы. Источники их поступления в атмосферу.

Потенциал глобального потепления климата

Природное равновесие содержания в атмосфере парниковых газов за последние 200 лет претерпело серьезные нарушения. За последнее столетие температура на Земле повысилась на 0,6 °С. По содержанию "парниковых" газов состав атмосферы претерпевает значительные изменения вследствие антропогенной деятельности. Вклад парниковых газов в глобальное потепление климата по разным оценкам составляет: CO₂ – 49-66%; CH₄ – 18%; фреоны – 8-14%; N_xO_y (N₂O) – 3-6%; остальные газы – 5-13%.

Вклад различных видов хозяйственной деятельности в развитие парникового эффекта:

- добыча и использование энергии – 57%;
- промышленность за исключением энергетического цикла – 20%;
- сельское хозяйство – 14%;
- вырубка лесов – 9%.

С повышением температуры увеличивается испарение воды из океанов, озер, рек и т.д. Так как нагретый воздух может содержать в себе большой объем водяного пара, это создает мощный эффект обратной связи: чем теплее становится, тем выше содержание водяного пара в воздухе, а это, в свою очередь, увеличивает парниковый эффект. Человеческая деятельность мало влияет на объем водяного пара в атмосфере. Но в результате выброса других парниковых газов, парниковый эффект становится все более и более интенсивным. Основные источники парниковых газов:

- диоксид углерода: производство, транспортировка и сжигание ископаемого топлива, сведение тропических лесов и сжигание биомассы и др.;
- метан: утечки природного газа, производство нефтепродуктов, жизнедеятельность живых организмов, рисовые плантации, сведение лесов и др.;
- хлорфторуглероды (фреоны): холодильная промышленность (хладагенты), производство аэрозольных упаковок, системы кондиционирования воздуха, производство пенопласта и др.;
- оксид азота (I): применение азотных удобрений, жизнедеятельность живых организмов и др.

Водяной пар – главный естественный парниковый газ планеты, вносящий в парниковый эффект наибольший вклад. Именно естественный парниковый эффект на Земле вызван водяным паром. Прямые его выбросы в результате деятельности человека оказывают ничтожно малое воздействие на климатическую систему планеты. Но столь сильное потепление, которое наблюдается на протяжении последних десятилетий, по мнению большинства ученых, обусловлено именно углекислым газом, метаном, и рядом других парниковых газов. Однако, по мере повышения глобальных средних температур, концентрация водяного пара в тропосфере растет, в свою очередь, способствуя парниковому эффекту и тем самым усиливая процесс.

Парниковые газы, например, CO_2 , CH_4 и N_2O , химически стабильны и сохраняются в атмосфере от десяти лет до нескольких столетий и дольше, поэтому их выбросы оказывают долговременное воздействие на климат. Эти газы долгоживущие и они хорошо перемешиваются во всей атмосфере гораздо быстрее, чем удаляются из нее. В результате парниковый эффект не зависит от места конкретного выброса CO_2 или иного парникового газа. Фактически любой локальный выброс оказывает только глобальное действие.

Озон – ещё один сильный парниковый газ, который образуется и разрушается вследствие химических реакций с участием других составляющих атмосферы. Озоновый шар планеты, который находится в стратосфере Земли жизненно необходим. Он защищает жизнь на Земле от ультрафиолетового излучения Солнца. Однако тропосферный озон является загрязнителем. В тропосфере влияние человека на озон осуществляется в основном через изменения в газах-прекурсорах, которые ведут к образованию озона, тогда как в стратосфере влияние человека идет в основном через изменения скорости удаления озона из-за хлорфторуглеродов (ХФУ) и других озоноразрушающих веществ.

Хлорфторуглероды (ХФУ) и гидрохлорфторуглероды (ГХФУ) – это парниковые газы, которые являются чисто антропогенными по происхождению и используются в целом ряде направлений. Выбросы этих газов сократились благодаря прекращению их производства в силу Монреальского протокола, и концентрация ХФУ-11 и ХФУ-113 в атмосфере сейчас снижается благодаря естественным процессам удаления.

Аэрозоли делают нижние слои тропосферы (до 10 км) более мутными и рассеивают свет, что понижает температуру приземного слоя атмосферы. Аэрозоли значительно различаются своими свойствами, которые влияют на степень поглощения и рассеяния ими излучения, поэтому разные типы могут иметь результирующий охлаждающий или нагревающий эффект. Обычно аэрозоли находятся в атмосфере недолго, при наличии осадков, – около недели. Поэтому действие аэрозолей достаточно локально.

Потенциал глобального потепления — коэффициент, определяющий степень воздействия различных парниковых газов на глобальное потепление. Эффект от выброса оценивается за определённый промежуток времени. В качестве эталонного газа взят диоксид углерода (CO_2), чей ПГП равен 1. Коэффициент ПГП был введён в 1997 году в Киотском протоколе.

Время жизни в атмосфере и потенциал глобального потепления некоторых парниковых газов для периодов 20, 100 и 500 лет:

Парниковый газ	Химическая формула	Время существования (лет)	ПГП за период		
			20 лет	100 лет	500 лет
Диоксид углерода	CO ₂	Переменное значение	1	1	1
Метан	CH ₄	12	72	25	7,6
Заись азота	N ₂ O	114	289	298	153
HFC-23	CHF ₃	270	12 000	14 800	12 200
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	14	3 830	1 430	435
Гексафторид серы	SF ₆	3 200	16 300	22 800	32 600
Тетрафторметан	CF ₄	50 000	5 210	7 390	11 200

24. Последствия глобального изменения климата.

Для прогноза климатических изменений учёные используют сложные модели, учитывающие огромное количество переменных, связанных не только с природными процессами, но и со сценариями развития мировой экономики.

Согласно современным климатическим моделям, в период с 1990 по 2100 год ожидается глобальное потепление приблизительно на 1,4 – 5,8°C. Потепление даже на 1,4 °C окажется более сильным, чем изменения температуры как минимум за последние 10000 лет. К такому «минимальному» изменению не готово не только человечество, но и вся глобальная экосистема. В случае же роста температуры на 5,8°C последствия для всего живого на планете представляются чрезвычайно опасными. 2°C это та граница, которую нельзя пересечь. При глобальном потеплении всего на 2 °C процесс изменения климата станет необратим, а его последствия катастрофическими и трагическими.

Ожидается, что к 2100 году средний уровень Мирового океана повысится на 9-88 см (в среднем на 48 см). Вероятно это будет вызвано главным образом тепловым расширением верхних слоев океана по мере их нагревания и отчасти таянием ледников.

Несколько более быстрое таяние ледяного покрова Гренландии и Антарктики будет, вероятно, компенсироваться за счет более интенсивных снегопадов в обоих этих регионах. По мере того, как потепление будет проникать глубже в океаны, а льды продолжать таять, уровень моря будет продолжать расти еще в течение долгого периода времени после того, как температура поверхности Земли выровняется. Это приведет к затоплению прибрежных областей и размыванию почвы. Глобальное потепление, помимо наводнений, может вызвать большее количество оползней, лавин, эрозию почв и т.п. Наступление соленой морской воды, в следствии повышения уровня моря, ухудшает качество и сокращает запасы пресной воды. Это несет большую опасность для жителей прибрежных стран, так как морская вода будет попадать в подземный воды, приводя ее в негодность к потреблению. Уже сегодня, миллиарды людей ощущают нехватку пресной воды. Рост уровня моря приведет к увеличению числа и интенсивности экстремальных явлений, таких как высокие приливы, штормовой нагон воды и сейсмические

морские волны (цунами), что проявляется уже сегодня. Последствия таких явлений трагические. Ожидается, что глобальное потепление обусловит ускорение гидрологического цикла и, таким образом, ожидается повышение уровня выпадения осадков повышению во всем мире.

Большое количество дождей и снега приведет к большему увлажнению почвы в высоких широтах в течение зимнего времени года, однако более высокие температуры могут стать причиной потери почвенной влаги в летнее время. Частота и интенсивность экстремальных погодных явлений, вероятно, изменится. Под воздействием парниковых газов к 2100 г. произойдет повышение максимальных и минимальных суточных температур, сопровождаемое повышением частоты жарких дней. Возрастет количество теплых дней, сила и частота тепловых волн, а также снизится число морозных дней и сократится период холодов. Так, изменение климата приведет к повышению интенсивности возникновения засух и наводнений.

В некоторых регионах ураганы могут стать интенсивней (с более сильным ветром и ливнями). Существуют и другие явления, как, например, грозы и смерчи, знания о которых на сегодняшний день недостаточны для составления каких-либо прогнозов.

Уже сегодня экосистемы планеты начали реагировать на процесс изменения климата. Биоразнообразие планеты оказалось под угрозой. Потепление и изменение гидрологического цикла сместит границы между лугами, болотами, лесами и другими экосистемами. Это нанесёт большой урон биоразнообразию, так как многие виды не смогут успеть адаптироваться или мигрировать в среды своего обитания из-за урбанизации. Если глобальное изменение климата будет продолжаться с таким темпом, то 25% всех видов млекопитающих и 12 % птиц могут исчезнуть навсегда уже через несколько десятилетий. Среди наиболее уязвимых экосистем – коралловые рифы, северные (субарктические) леса, обитатели горных регионов и регионов со средиземноморским климатом. Повышение температуры может привести к распространению переносчиков заболеваний, которые убивают миллионы людей. А тепловые волны приводят к обострению сердечно-сосудистых, респираторных и других заболеваний. Последствия изменения климата могут быть не только глобальными, но и иметь локальный характер, влияя, например, на урожай. Это усилит продовольственный климат многих стран, что поставит под угрозу безопасность их жителей. Наиболее уязвимыми к изменению климата являются страны с высоким уровнем нищеты. После стабилизации парниковых газов и аэрозолей на постоянном уровне, температура воздуха на поверхности Земли будет продолжать повышаться в течение нескольких столетий. Инерция потепления охватывает также уровень моря, вызывая его повышение в течение столетий. Некоторые изменения климатической системы могут оказаться необратимыми.

25. Мероприятия, направленные на регулирование процессов изменения климата

– Повышение эффективности топливно-энергетического комплекса, использование энергосберегающих технологий.

– Сокращение потребления ископаемого топлива в качестве источника энергии. Рекомендация для использования углеводородного топлива, получаемого из растительных остатков и бытовых отходов путём их анаэробного разложения.

– Использование возобновляемых источников энергии (энергия Солнца, ветра, гидроэнергию).

– Сокращение численности автомобилей, внедрение более экономичных двигателей, повышение их коэффициента полезного действия, использование в автомобилях вместо жидких нефтепродуктов топлива, при сжигании которого выброс парниковых газов меньше.

– Прекращение уничтожения лесных массивов и восстановление их, где это возможно, и таким образом увеличение поглощения диоксида углерода.

– Не производить осушение болот, так как биоценозам болот принадлежит большая роль в долговременном поглощении диоксида углерода из атмосферы.

– Ограничение или полностью исключение производства фреонов и аналогичных им в-в.

– Развитие сельского хозяйства по технологиям, уменьшающим образование парниковых газов.

В РБ в рамках Национальной климатической программы решаются следующие задачи:

– развитие сети наблюдений, усовершенствование системы сбора, анализа и распространения информации о состоянии климата;

– проведение инвентаризации источников и стоков парниковых газов;

– изучение процессов и факторов, влияющих на климат;

– разработка прогнозов изменения климата и экстремальных климатических явлений;

– принятие мер по ограничению антропогенных выбросов и увеличению стоков парниковых газов;

– обеспечение эффективного использования климатических ресурсов всеми отраслями экономики;

– разработка рекомендаций по оценке возможных социально-экономических последствий изменения климата в РБ в целях адаптации экономики страны к новым климатическим условиям;

– создание научно-технической и нормативно-правовой базы по предотвращению опасных изменений климата.

26. Механизм возникновения парникового эффекта. Вклад загрязняющих веществ в глобальное изменение климата

«Парниковый эффект» - специфическое явление, связанное с поглощением энергии солнечной радиации земной поверхностью с преобразованием ее в теплоту и препятствием теплового излучения с поверхности Земли в космос.

Парниковые газы – водяной пар, диоксид углерода, метан, фтор- и хлорсодержащие УВ, монооксид азота – пропускают коротковолновые лучи солнечного света к поверхности Земли и задерживают длинноволновое излучение земной поверхности. Поэтому чем больше в атмосфере будет содержаться парниковых газов, тем больше тепла, отраженного земной поверхностью, будет задерживаться. Так как парниковые газы не препятствуют поступлению

солнечной энергии, то температура у земной поверхности будет повышаться, т.е. наблюдается эффект, аналогичный происходящему в обычной теплице, где тепловое излучение задерживается стеклом и пленкой.

Парниковый эффект создает на Земле, благоприятные для поддержания жизни.

Механизм приведен на рисунке:



Обычное солнечное излучение при безоблачной погоде и чистой атмосфере сравнительно легко достигает поверхности Земли, поглощается поверхностью почвы, растительностью, постройками и т.д., а 30% ее отражается в космическое пространство. Нагретые земные поверхности отдают тепловую энергию снова в атмосферу, но уже в виде длинноволнового излучения.

Это излучение интенсивно поглощается трехатомными (парниковыми) молекулами воды, диоксид углерода, диоксида серы, оксида азота (1). В результате инфракрасное излучение Земли не рассеивается в космическом пространстве, а расходуется на повышение интенсивности теплового движения молекул в атмосфере, что и вызывает глобальное повышение температуры.

Вклад парниковых газов в глобальное потепление климата по разным оценкам составляет:

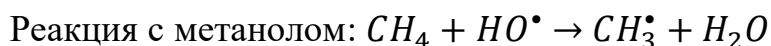
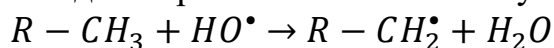
- CO_2 – 49-66%
- CH_4 – 18%
- N_xO_y – 3-6%
- Фреоны – 8-14%
- Остальные газы – 5-13%

С повышением температуры увеличивается испарение воды из океанов, озер и рек и т.д. Так как нагретый воздух может содержать в себе большой объем водяного пара. Это создает мощный эффект обратной связи: чем теплее становится, тем выше содержание водяного пара в воздухе, а это, в свою очередь, увеличивает парниковый эффект.

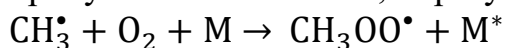
27.Фотохимические превращения органических соединений в тропосфере

Фотохимическое окисление CH_4 и его гомологов в тропосфере протекает в основном по радикальному механизму.

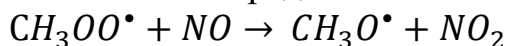
На первой стадии при взаимодействии с гидроксидным радикалом происходит образование соответствующего алкильного радикала:



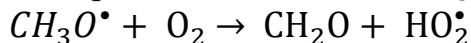
Образуется метильный радикал, при взаимодействии с молекулой O_2 , в присутствии 3-его тела, образуется метилпероксидный радикал:



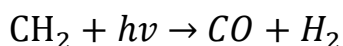
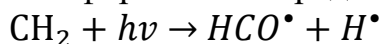
метилпероксидный радикал при взаимодействии с NO , образует метоксильный радикал



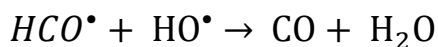
При взаимодействии $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ с O_2 образуется формальдегид:



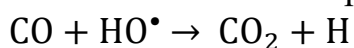
Молекула CH_2O более устойчива в атмосфере и является промежуточным продуктом окисления метана, могут подвергаться фотолизу с образованием CO или формильного радикала:



HCO^\bullet реагирует с гидроксидным радикалом образуя оксид углерода, который является еще одним промежуточным устойчивым продуктом окисления метана и его гомологов:

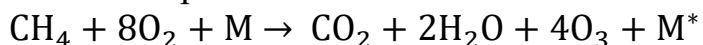


Оксид углерода при взаимодействии образует диоксид углерода, который является конечным продуктом окисления метана и его гомологов:



В процессе окисления органических веществ происходит образование органических радикалов с высокой реакционной способностью и малыми временем жизни в атмосфере; устойчивых промежуточных продуктов окисления, которые часто являются более токсичными соединениями, чем исходные вещества.

Суммарная реакция окисления метана в присутствии азота как катализатора:



Т.е. окисление метана и др. органических веществ приводит к образованию в тропосфере озона и скорость этого процесса тем больше, чем выше концентрация оксида азота в воздухе.

Конспект

28. Фотохимическое окисление метана

Вопрос 27

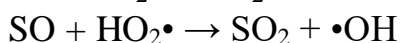
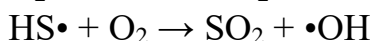
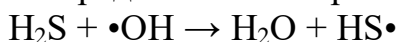
29. Превращения в тропосфере с участием соединений серы

Превращения в тропосфере с участием соединений серы

Основные источники поступления неорганических соединений серы в тропосферу связаны с антропогенными источниками. На их долю приходится 65 % всех поступлений неорганических соединений серы в атмосферу. Около 95 % из этого количества составляет диоксид серы. Из природных источников поступления неорганических соединений серы следует выделить волновую деятельность в океанах, приводящей к образованию аэрозолей сульфат магния и сульфат кальция. Они составляют примерно 30%.

Биологические источники неорганических соединений серы выделяют преимущественно H_2S , с которым в атмосферу по разным оценкам поступает от 23 до 49% всех неорганических соединений серы. Масштабы поступления H_2S в атмосферу и процессы его трансформации в атмосфере изучены еще недостаточно подробно. Имеющиеся в литературе сведения позволяют лишь грубо оценить его содержание в тропосфере. Так, над океаном концентрация H_2S колеблется от $0,0076$ до $0,076 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$, а над континентами – от $0,05$ до $0,1 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$. Принимая во внимание скорость поступления сероводорода в атмосферу и его содержание в тропосфере, можно оценить время его жизни в атмосфере в несколько часов.

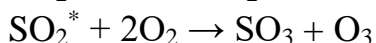
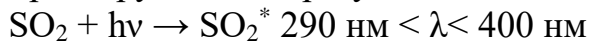
Сероводород последовательно окисляется в SO_2 при участии свободных радикалов. Детальный механизм этого процесса еще не установлен. Наиболее вероятным представляется протекание следующих реакций:



Полученный в результате диоксид серы, как и SO_2 , поступающий из других источников, окисляется далее. Механизм этого процесса изучен более подробно.

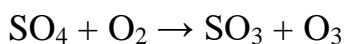
Окисление SO_2 может протекать в газовой фазе, в твердой фазе и в жидкой фазе.

Газофазное окисление (первый путь) исторически является первой попыткой объяснить процессы окисления SO_2 в атмосфере. Долгие годы основной механизм процесса связывали с образованием SO_2 в возбужденном состоянии, который, реагируя с O_2 , образует SO_3 :

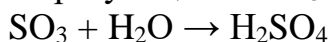


или с реакцией с участием третьего тела:





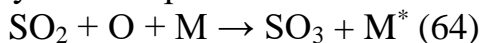
Образующийся SO_3 вступает во взаимодействие с молекулами воды:



Однако, как показали исследования последних десятилетий, рассмотренный механизм является возможным, но не основным процессом окисления SO_2 в газовой фазе.

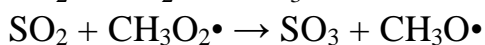
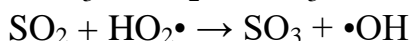
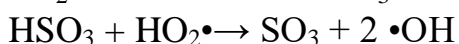
Лабораторные эксперименты показали, что скорость изменения концентрации SO_2 в фотохимических камерах, содержащих очищенный воздух, описывается кинетическим уравнением первого порядка. Значение константы скорости процесса составляет 10^{-3}ч^{-1} . Квантовый выход реакции изменяется от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-3}$.

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



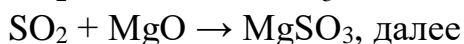
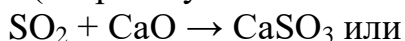
Принимая во внимание экспериментально найденное значение константы скорости этого процесса и концентрацию атомарного кислорода и третьего тела в атмосфере, можно утверждать, что этот процесс следует учитывать только на высоте более 10 км при концентрации SO_2 , равной $1 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$. Время пребывания SO_2 на высоте 10 км при отсутствии других процессов должно составлять примерно 1000 часов и должно уменьшаться на высоте 30 км до 5-10 часов.

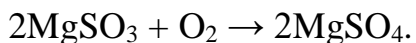
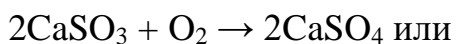
Из того, что время жизни SO_2 в приземном слое воздуха значительно отличается от расчетных значений – по реакции существенной роли в трансформации соединений серы в тропосфере; ведущую роль играют свободные радикалы. Протекающие при этом процессы можно представить следующими уравнениями реакций:



Скорость трансформации SO_2 в воздухе, имеющем средние для тропосферы значения концентрации свободных радикалов, составляет примерно $0,1 \text{ \%} \cdot \text{час}^{-1}$, что соответствует времени пребывания в тропосфере, равному 5 суткам. Процесс трансформации SO_2 резко ускоряется в воздухе промышленных регионов, где увеличивается содержание свободных радикалов. Скорость процесса может возрастать до $1 \text{ \%} \cdot \text{час}^{-1}$.

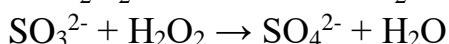
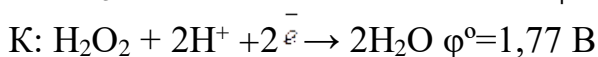
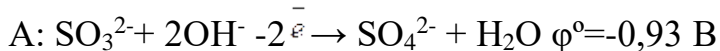
SO_3 образует растворы серной кислоты, которая частично превращается в сульфаты аммония, натрия, кальция. Образование сульфатов происходит на поверхности твердых частиц, присутствующих в воздухе. В этом случае стадии окисления предшествует адсорбция, часто сопровождающаяся химической реакцией (второй путь окисления SO_2):



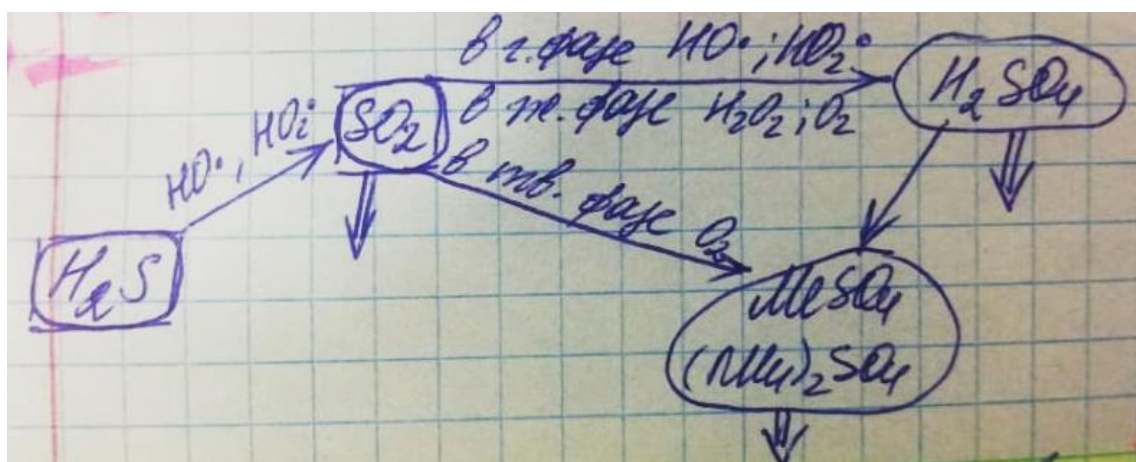


Оксиды железа, алюминия, хрома и других металлов, которые также могут находиться в воздухе, резко ускоряют процесс окисления SO_2 . В присутствии, например, частиц Fe_2O_3 скорость процессов трансформации SO_2 составляет примерно 100 \% час^{-1} . Необходимо отметить, однако, что данное значение получено для воздуха, в котором содержание Fe_2O_3 в 100-200 раз превышало фоновые концентрации. Поэтому данный процесс трансформации диоксида серы играет основную роль лишь в сильно запыленном воздухе, содержащем значительные количества оксидов металла.

Третий путь окисления SO_2 в тропосфере связан с предварительной абсорбцией SO_2 каплями атмосферной влаги. В дождливую погоду и при высокой влажности атмосферы этот путь окисления может стать основным в процессе трансформации SO_2 . В качестве окислителя в природных условиях часто выступает H_2O_2 . При высоких значениях pH, когда в растворе в основном присутствуют ионы SO_3^{2-} , скорость окисления заметно возрастает:



30. Атмосферный цикл соединений серы



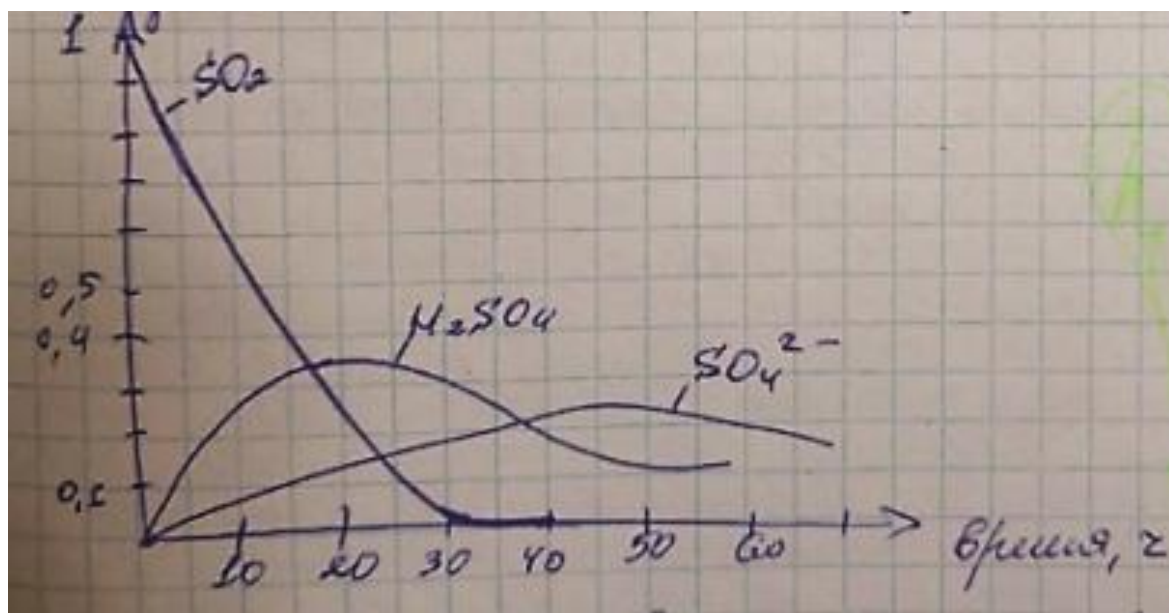
Доля отдельных компонентов, присутствующих в тропосфере, в заданное время после выброса единичного объема SO_2 в атмосферу представлена графически на рисунке.

В первый момент времени после выброса SO_2 в атмосфере отсутствует H_2SO_4 и сульфаты.

Со временем доля SO_2 уменьшается, доля H_2SO_4 увеличивается и проходит через максимум, через 10-15 ч после выброса.

Содержание сульфатов в атмосфере постепенно возрастает в течении 40-50 ч, потом медленно начинает уменьшаться. Эти результаты показывают опасность загрязнения атмосферы соединениями S, связанную с возможностью трансграничного переноса примесей. Важный вывод из сказанного состоит в необходимости контроля содержания в атмосфере не только SO_2 , но и H_2SO_4 и

сульфатов. Контроль за этими соединениями становится особенно важным при удалении от источника выброса SO_2 .



31. Фотохимические процессы в верхних слоях атмосферы

Основное отличие верхних слоев от приземных заключается в том, что процессы, происходящие в них определяются прямым воздействием солнечного коротковолнового излучения, которое практически полностью поглощается этой средой.

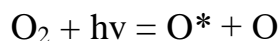
Верхние слои атмосферы определяют условия жизни на Земле, т.к. являются защитным барьером для рентгеновского УФ излучения и космических частиц. Это та область околоземного пространства, в котором текут интенсивные электрические токи, регистрируемые на земле как изменение магнитного поля земли.

Магнитное поле этих токов влияет на состояние здоровья человека и на биосферу в целом.

Верхние слои атмосферы представляю собой многокомпонентную частично ионизованную газовую среду, в которой под действием солнечного излучения и энергии частиц возникаю элементарные процессы и химические реакции различных типов.

В верхних слоях атмосферы происходит как первичные, так и вторичные элементарные процессы (фотодиссоциация, ионизация, рекомбинация, перезаряд ионов, а также молекул, ионные реакции).

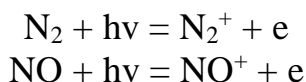
Одним из важнейших процессов, протекающих в верхних слоях атмосферы является диссоциация молекулы кислорода с образованием атомарного кислорода:



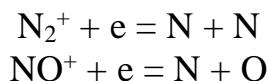
В силу этой реакции, начиная с высоты 100 км, кислород находится как в молекулярном, та и в атомарном состоянии.

Основные типы реакций в верхних слоях атмосферы:

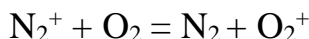
1. поглощения коротковолнового УФ области спектра радиации с последующей ионизацией



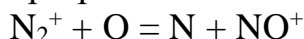
2. диссоциативной рекомбинации



3. реакции переноса заряда



4. реакции переноса заряда с разрывом связи



Все эти реакции экзотермические, большинство реакций протекает без активационно.

32. Процессы образования и рекомбинации ионов в верхних слоях атмосферы.

В верхних слоях атмосферы происходят как первичные, так и вторичные элементарные процессы (фотодиссоциация, ионизация, рекомбинация, перезаряд ионов, а так же молекулярные ионные реакции). Одним из важных процессов, протекающем в верхних слоях атмосферы, является диссоциация O_2 с образованием атомарного кислорода:

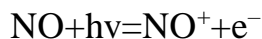


Возб. Основн.

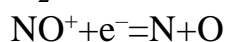
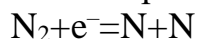
В силу этой реакции начиная с высоты порядка 100 км кислород находится как в молекулярном, так и в атомарном состоянии.

Основные типы реакций в верхних слоях атмосферы:

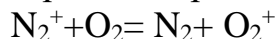
1. поглощение коротковолнового УФ области спектра радиации с последующей ионизацией: $\text{N}_2 + h\nu = \text{N}_2^+ + e^-$



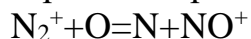
2. диссоциативные рекомбинации:



3. реакция переноса заряда:



4. реакция переноса заряда с разрывом связи:



33. Дисперсные системы в атмосфере. Классификация аэрозолей.

Если дисперсионной средой служит газ или смесь газов, а дисперсной фазой являются взвешенные жидкие или твердые частицы, то такая система называется аэрозолем.

Свойства аэрозолей определяются:

- природой вещества, из которого состоят частицы;
- составом атмосферного воздуха;
- массовой концентрацией аэрозолей (общей массой частиц,

содержащихся в единице объема);

- количеством аэрозольных частиц в единице объема;
- размером, формой и зарядом частиц;
- способностью рассеивать и поглощать свет.

По характеру образования различают диспергационные и конденсационные аэрозоли.

Диспергационные аэрозоли возникают: 1) при разбрызгивании жидкостей; 2) при измельчении твердых тел и взмучивании порошков.

Конденсационные аэрозоли появляются при конденсации паров.

Атмосферный аэрозоль в зависимости от источников можно разделить на следующие группы:

1) аэрозоль природного происхождения:

- продукты испарения морских брызг;
- поднятая в атмосферу ветром минеральная пыль;
- вулканический аэрозоль;
- частицы биогенного происхождения;
- продукты природных газофазных реакций;

2) аэрозоль антропогенного происхождения:

- промышленные выбросы частиц;
- продукты газофазных реакций.

В глобальном масштабе выделяют три основных типа распределения частиц в тропосфере: фоновое распределение; океаническое распределение (образуются при испарении разбрызгиваемых капель морской воды; в морских аэрозольных частицах присутствуют карбонаты, сульфаты, хлориды натрия, калия, магния, ряд органических соединений); континентальное распределение (песчинки, пылинки, споры растений, капли).

По происхождению и размерам аэрозоли делят на:

- микрочастицы – $r < 1 \text{ мкм}$ – образуются в процессах коагуляции и конденсации;
- макрочастицы – $r > 1 \text{ мкм}$ возникают в основном при разрушении поверхности Земли.

По размерам дисперсные частицы:

- * $r \approx 0,01 \text{ мкм}$ – более стабильные частицы, коагуляция протекает медленно;
- * $r \approx 0,1 \text{ мкм}$ – одинаково слабое воздействие оказывает как броуновское движение, так и гравитационное осаждение, частицы характеризуются наибольшим временем жизни;
- * $r \approx 1 \text{ мкм}$ – скорость падения под действием силы тяжести примерно равна $2 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$;
- * $r \approx 10 \text{ мкм}$ – приблизительный размер ядер облака, частицы можно увидеть невооруженным глазом на контрастной поверхности;
- * $r \approx 100 \text{ мкм}$ – размер капель измороси, в хорошую погоду отсутствуют в атмосфере ввиду быстрого осаждения;
- * $r \approx 1 \text{ мм}$ – размер дождевых капель;
- * $r \approx 1 \text{ см}$ – град и снежинки;

* $r \approx 10$ см – верхний предел размеров атмосферных частиц.э

Аэрозоли образуются в следующих процессах:

1) диспергирование, дробление и другие процессы измельчения приводят к образованию пыли;

2) диспергирование жидкостей (лопание пузырьков воды на поверхности морей и океанов и т. д.) приводит к образованию капельного тумана;

3) конденсация частиц в пламени огня приводит к образованию аэрозолей, которые содержат частицы очень малых размеров в сравнении с частицами, образующимися в первых двух процессах образования аэрозолей. Например, образование сажи: углерод в случае недостатка кислорода или при слишком низкой температуре конденсируется, превращаясь в частицы сажи;

4) коагуляция (или агломерация) очень малых частиц в атмосфере приводит к образованию больших частиц;

5) реакции, происходящие на поверхности частицы, могут привести к росту частицы (например, окисление диоксида серы на поверхности частицы, содержащей вещество, действующее как катализатор (сажа));

6) реакции в капле - процессы, которые происходят при поглощении каплями воды газообразных веществ в облаках или туманах с последующими реакциями в капле и испарением воды (напр., образование кислотных дождей).

Выведение аэрозольных частиц из атмосферы осуществляется в процессах их осаждения, атмосферной конвекции, внутри- и подоблачного вымывания, инерционного, диффузионного и центробежного механизмов осаждения частиц на препятствиях у земной поверхности, коагуляции и соосаждения (*подробно все процессы в книге с.25*).

Наиболее мелкие частицы выводятся из атмосферы главным образом в процессах коагуляции и диффузионного осаждения. Наиболее крупные выпадают в процессе седиментации. Промежуточные по размеру частицы могут выводиться из атмосферы различными механизмами:

- гравитационным - частицы крупнее 40-50 мкм выпадают из газового потока благодаря силе тяжести;

- инерционным - частицы при обтекании тела газовым потоком за счет инерции отклоняются от общего потока и осаждаются на фронтальной поверхности обтекаемого тела;

- зацеплением - частицы от 1 до 3 мкм при перемещении вместе с газовым потоком в относительной близости от обтекаемого тела приходят в соприкосновение с ним и прилипают к нему;

- диффузионным - частицы размером 0,1 мкм и менее перемещаются в газовом потоке благодаря столкновениям с газовыми молекулами (броуновское движение), в результате чего возможно попадание их на поверхность обтекаемого тела;

- центробежным - частицы выводятся из вращающегося газового потока под действием центробежной силы.

Для существования устойчивого аэрозоля необходимо выполнение следующих условий (*подробнее в конспекте*):

* скорость седиментации частиц мала

* Броуновское движение весьма эффективно

* система характеризуется высокой удельной поверхностью

Воздействие на ОС: увеличение количества ядер конденсации, а значит туман, а значит частые дожди и уменьшение освещенности поверхности Земли.

Воздействие на здоровье человека:

- прямое (заболевания дыхательных путей, респираторные инфекции)

- косвенное (повышение вероятности заболевания рахитом из-за недостатка витамина Д из-за не достатка солнца).

Конспект + книга ХОС с.19-26

34. Источники образования и пути вывода аэрозолей в атмосфере

Аэрозоли делают нижние слои тропосферы (до 10 км) более мутными и рассеивают свет, что понижает температуру приземного слоя атмосферы. Аэрозоли значительно различаются своими свойствами, которые влияют на степень поглощения и рассеяния ими излучения, поэтому разные типы могут иметь результирующий охлаждающий или нагревающий эффект. Обычно аэрозоли находятся в атмосфере недолго, при наличии осадков, – около недели. Поэтому действие аэрозолей достаточно локально. (сдо “глобальное потепление”)

Диспергационные аэрозоли возникают:

1) при разбрызгивании жидкостей - водяные туманы, образующиеся в водопадах при морском прибое и др., аэрозоли из слизи, образующиеся при кашле, аэрозоли из инсектицидов, получаемые из баллончиков.

2) при измельчении твердых тел и взмучивании порошков - пыль, поднимаемая с земли ветром, автомобильными колесами, в камнедробилках и др.

Конденсационные аэрозоли - при конденсации паров - природные облака, состоящие из водяных капелек или ледяных кристалликов, возникающих при конденсации водяного пара атмосферы, и близкие к облакам наземные туманы.

Атмосферные аэрозоли в зависимости от источников делят на:

1) аэрозоль природного происхождения: продукты испарения морской волны, поднятая в атмосферу ветром минеральная пыль, вулканический аэрозоль, частицы биогенного происхождения (выброшенные в атмосферу и образовавшиеся из-за конденсации летучих органических соединений), продукты природных газофазных реакций (сульфаты за счет окисления соединений серы, поступающих с поверхности океана).

2) аэрозоль антропогенного происхождения: промышленные выбросы частиц (частиц сажи, дыма, дорожной пыли и др.)

В глобальном масштабе :

1) фоновое распределение (содержание частиц соответствует воздуху, не подверженному влиянию локальных источников)

2) океаническое распределение (атмосферные аэрозоли образуются при испарении разбрызгиваемых капель морской воды)

3) континентальное распределение (песчинки, пыли, споры растений подхватываются порывами ветра и переходят во взвешенное состояние, образуя аэрозоль).

Аэрозольные загрязнения.

Влияют на прозрачность воздуха и на тепловой режим планеты, повышенная облачность. увеличение частоты выпадения осадков, негативное воздействие на организм человека, уменьшают поступление на земную поверхность биологически активного УФ-излучению.

Аэрозоли образуются:

- 1) диспергированием, дроблением
- 2) диспергирование жидкости (лопание пузырьков воды на поверхности морей и океанов)
- 3) конденсация частиц в пламени огня
- 4) коагуляция
- 5) реакции, происходящие на поверхности частицы
- 6) реакции в капле - процессы, происходящие при поглощении каплями воды газообразных веществ в облаках или туманах.

Выведение аэрозольных частиц из атмосферы осуществляется в процессах их:

- 1) осаждения
- 2) конвекции разного масштаба
- 3) внутри- и подоблачного вымывания
- 4) инерционного механизма
- 5) диффузионного механизма
- 6) центробежного механизма

Мелкие частицы выводятся в процессах коагуляции и диффузионного осаждения. Крупные выпадают в процессе седиментации. Промежуточные по размеру выводятся из атмосферы различными механизмами осаждения: гравитационными, инерционными, зацеплением, диффузионным, центробежным. (книга с. 19-26)

35. Физико-химические процессы в тропосфере.

Тропосфера играет роль глобального окислительного резервуара. Процесс окисления загрязняющих веществ в тропосфере может протекать:

- 1) непосредственно в газовой фазе.
- 2) в растворе, когда окислению предшествует абсорбция .
- 3) на поверхности твердых частиц когда окислению предшествует адсорбция.

В тропосфере свободные радикалы образуются при химическом превращении с участием возбужденного атома кислорода, который появляется в атмосфере в результате фотодиссоциации кислорода, озона, оксидов азота:

- 1) $O_2 + h\nu \rightarrow O + O^*$
- 2) $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O^*$
- 3) $N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O^*$
- 4) $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^*$

Образующийся кислород вступает в химические превращения, в которых образуется гидроксильный радикал:

- 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{O}^\cdot \rightarrow 2\text{HO}^\cdot$
- 2) $\text{CH}_4 + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{CH}_3^\cdot$
- 3) $\text{H}_2 + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{H}^\cdot$

Радикал образуется в результате фотодиссоциации:

- 1) $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{NO}_2$
- 2) $\text{HNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{NO}$
- 3) $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}^\cdot$

Гидроксильный радикал участвует в ряде химических реакций. Основные пути стока радикала:

- 1) $\text{CO} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^\cdot$
- 2) $\text{CH}_4 + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3^\cdot$
- 3) $\text{NO} + \text{HO}^\cdot + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}^*$

Гидропероксидный радикал образуется:

- 1) $\text{O}_3 + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2$
- 2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$

В результате реакции гидропероксидного радикала с оксидом азота и озоном в атмосфере образуется HO_2^\cdot :

- 1) $\text{NO} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}^\cdot$
- 2) $\text{O}_3 + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{HO}^\cdot + 2\text{O}_2$

HO^\cdot может замкнуть цепочку превращений протекающих с радикалами:

- 1) $\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

36. Свободные радикалы в тропосфере. Гидроксидный и гидропероксидный радикалы в тропосфере

Большинство газообразных примесей выделяемых с поверхности планеты в атмосферу в результате биологических и геологических процессов находятся в восстановленной форме или в виде оксидов с низкой степенью окисления, например H_2S , NH_3 , N_2O , NO .

В то же время анализ атмосферных осадков показывает, что возвращаемые на поверхность планеты примеси представлены соединениями с высокой степенью окисления (H_2SO_4 , сульфаты, нитраты, HNO_3 , CO_2)

Установлено, что тропосфера играет роль глобального окислительного резервуара.

Процессы окисления загрязняющих веществ в тропосфере могут протекать:

- 1) Непосредственно в газовой фазе
- 2) В растворе, когда окислению предшествует абсорбция частицами воды
- 3) На поверхности твердых частиц взвешенных в воздухе, когда окислению предшествует адсорбция

Окислительная способность атмосферного воздуха так же подтверждается термодинамическими расчетами, однако скорость процесса окисления примесей непосредственно молекулой кислорода в газовой фазе при

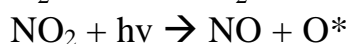
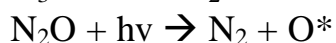
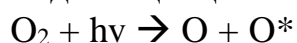
характерных для тропосферы Т и Р мала. Основную роль в процессах окисления играют свободные радикалы.

Имея по одному неспаренному электрону на внешней электронной орбите свободные радикалы являются сильными окислителями.

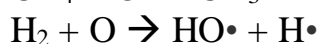
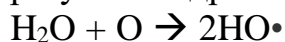
Наиболее важное значение играет пероксидный и гидроксидный радикал.

Гидроксидный радикал может образовываться при протекании ряда химических превращений. В верхних слоях стратосферы возможна прямая фотодиссоциация воды. Этот процесс не является характерным для нижних слоев поскольку в них не принимают необходимые для фотодиссоциации воды жесткие излучения.

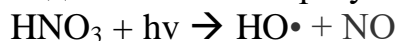
В тропосфере свободные радикалы образуются при химических превращениях с участием O^* , который появляется в атмосфере в результате фотодиссоциации O_2 , O_3 , N_2O , NO_2



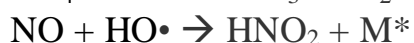
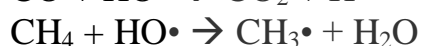
Образовавшийся атом кислорода вступает в превращения в которых образуется гидроксидный радикал.



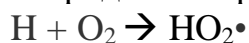
Радикал так же образуется в результате фотодиссоциации



HO^\bullet является активной частицей принимающей участие в ряде химических превращений протекающих в тропосфере. Главные пути стока радикала:



Образовавшиеся по первой реакции атомарный водород реагирует с кислородом с образованием HO_2^\bullet



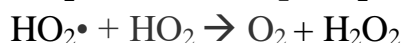
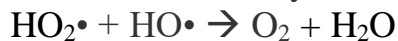
HO_2^\bullet образуется так же при взаимодействии O_3 или H_2O_2 с HO^\bullet



В результате реакций HO_2^\bullet с NO и O_3 в атмосфере вновь появляется HO^\bullet



HO^\bullet может замкнуть цепочку превращений протекающих с участием:

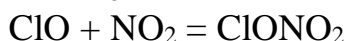
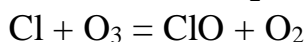
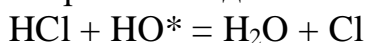


Конспект

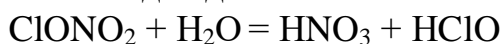
37. Закисление природной среды. Кислотообразующие вещества в атмосфере

Естественная дождевая вода имеет $pH=5,68$, имеет слабощелочную реакцию, т.к. находится в контакте с CO_2 , растворяет его, образуя слабую H_2CO_3 . В реальных условиях pH атмосферных осадков зависит от степени загрязнения атмосферного воздуха и изменяется как в меньшую, так и в большую сторону. В настоящее время выпадают преимущественно осадки с $pH < 5,7$. Такие осадки называются кислотными и часто употребляют термин “кислотные дожди”.

Основной вклад в кислотность осадков вносят соединения серы (до 80%), азота (до 15%) и хлора (до 5 %). В отличие от серной кислоты, соляная и азотная кислоты могут долгое время оставаться в воздухе в газообразном состоянии, т.к. они плохо конденсируются. Свой вклад в кислотные дожди вносит также хлороводород, выбрасываемый в атмосферу в результате сжигания и окисления хлор содержащих веществ при производстве эмалей, фосфора и др. Он может растворяться в атмосферной влаге и выпадать на землю с осадками, может адсорбироваться природными поверхностями в газообразном виде или может участвовать в атмосферных реакциях:

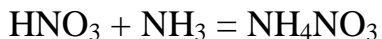
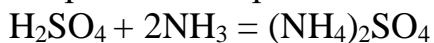


Образующийся атомарный Cl в результате взаимодействия с H -содержащими газами вновь превращается в HCl . Взаимодействие Cl с O_3 приводит к образованию ClO с дальнейшим его превращением в устойчивый нитрат хлора. Гидролиз этого соединения приводит к появлению двух сильных кислот (азотной и хлорноватистой), вносящих свой вклад в образование кислотных дождей:

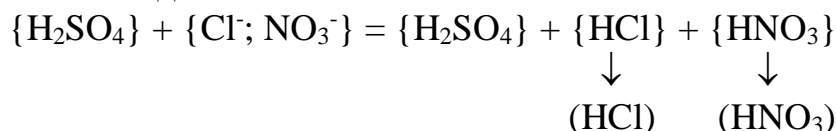


В аэрозолях, находящихся в ОС, сильные кислоты могут существовать в газообразном, жидком состоянии, а также в виде молекулярных частиц, адсорбированных на поверхности твердых частиц. Вывод этих кислот из атмосферы связан с их участием в следующих процессах:

1. процесс нейтрализации аммиаком, находящимся в свободном состоянии:



2. взаимодействие с солями:



3. процесс, связанный с переносом сильных кислот и их солей к поверхности земли сухим или мокрым осаждением.

38. Экотоксикология кислотных дождей

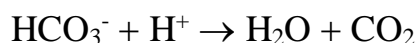
Кислоты антропогенного происхождения (выбрасываемые или образующиеся в атмосфере) и продукты их превращений, выпадая в виде

кислотных дождей, влияют на поверхностные воды, почву, наземные и водные экосистемы, на различные конструкции, здания. Эти вещества также отрицательно влияют на здоровье людей.

Вода пресноводного водоема чаще всего имеет щелочную реакцию – рН от 7,0 до 8,5, так как характеризуется наличием карбонатной буферной системы. Этот состав воды благоприятен для жизнедеятельности всех обитателей рек и озер от бактерий и водорослей до рыб. Оптимальным (по кислотности среды) в пресных водоемах является значение рН в диапазоне 6,5-8,5.

Выпадение атмосферных осадков с повышенным содержанием ионов водорода по отношению к равновесному может привести к серьезным изменениям в состоянии поверхностных водных систем. В водоеме можно выделить несколько этапов процесса закисления.

1. При систематическом выпадении кислых осадков вода первое время сохраняет слабощелочную реакцию благодаря своим естественным буферным свойствам (т.е. рН практически не меняется). Гидрокарбонат-ионы, присутствующие во всех поверхностных водоемах, успевают полностью нейтрализовать поступающие ионы H^+ :



Так продолжается до тех пор, пока общая щелочность воды в водоеме не уменьшится примерно в 10 раз до величины менее 0,1 ммоль/л. Это может произойти, например, при нарушении контакта данной воды с карбонатными породами. Такой водоем находится на первой стадии закисления. В этом случае в период наиболее интенсивного поступления кислых вод в водоем (осень - обильные дожди и, особенно, весна - таяние снега) возможны значительные отклонения в величине рН поверхностных водоемов. Эти отклонения не носят ярко выраженного характера, и с прекращением интенсивного поступления кислых осадков водоем переходит в обычное состояние: рН поднимается до первоначальных значений. Однако, даже эти кратковременные изменения чрезвычайно опасны для водных экосистем, поскольку их сроки совпадают с периодами размножения отдельных видов водных организмов. В этом случае изменение рН может привести к нарушению репродуктивных функций отдельных организмов или нарушить процесс воспроизводства для определенных популяций. На первом этапе закисления, например, могут погибнуть все земноводные организмы, икра и молодь, которые особенно чувствительны к изменениям рН.

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

3. На третьем этапе закисления рН воды водоемов стабилизируется на значениях $pH < 5$ (обычно $pH = 4,5$), даже если атмосферные осадки имеют более высокие значения рН. Это связано с присутствием гумусовых веществ и соединений алюминия в водоемах и почвенном слое. Гумусовые соединения в

основном представлены в водоемах растворами слабых органических кислот, имеющими $pH < 5$. Связывая или выделяя ионы H^+ , эти кислоты стабилизируют значение pH в водоеме. Этому способствуют и соединения алюминия (выщелачивается из силикатов донных осадков, почвы), т.к. при растворении или осаждении соединений алюминия также происходит связывание или выделение ионов водорода. Алюминийсодержащая буферная система может замещать обычную гидрокарбонатную буферную систему, а при pH , близких к 5, токсичность алюминия максимальна.

Доступность и токсичность алюминия для животных и растений сильно зависит от природы соединений алюминия, pH среды, ОВП (окислительно-восстановительного потенциала), микробной активности, от количества и природы присутствующих лигандов (например, гуминовых и фульвокислот). 3 стадия необратима.

При закислении водоемов нарушаются микробиологические процессы; доминировавшие бактерии и простейшие уступают место грибам. Уменьшается видовое разнообразие и биомасса фитопланктона; упрощение растительных сообществ приводит к снижению численности многих видов зоопланктона.

В закисленных реках и озерах происходит интенсивный рост водорослей и мхов. Многие водоросли в процессе фотосинтеза в кислой воде неактивны. Накопление водорослей при низких значениях pH обусловлено меньшим разложением и уменьшением поедания их беспозвоночными животными. Минерализация водных организмов в кислых растворах замедляется, что приводит к накоплению вещества на дне озер и увеличению скорости развития мхов. Плотные студенистые грибковые подстилки уменьшают количество кислорода, необходимого для аэробного разложения. В конечном счете уменьшается возврат в цикл фосфора, который имеет большое значение для продуктивности водоемов. При этом имеет место изменение состава донных беспозвоночных, составляющих пищу для рыб и весьма чувствительных индикаторов изменения pH . Снижение численности рыб влечет за собой исчезновение животных, которые питаются рыбой. Численность земноводных также сокращается.

При уменьшении pH воды резко возрастает содержание ионов тяжелых металлов, что, как и в случае с алюминием, может ускорить процесс гибели экосистемы.

Буферность некоторых почв достаточно велика, и кислотные дожди для таких почв какое-то время не представляют, хотя эта буферность не безгранична и может быть довольно быстро исчерпана.

Подзолистые почвы, имеющие высокую естественную кислотность (pH от 4,0 до 5,0), очень чувствительны, и кислотные дожди в них могут вызывать серьезные экологические последствия. Закисление влияет на физико-химические свойства почвы, ее структуру. Кислотность почвы определяет доступность питательных веществ в почве и ее плодородие, например, при $pH < 5,0$ заметно снижается плодородие почвы.

При закислении уменьшается скорость разложения органических соединений, замедляется их круговорот, снижается продуктивность азотфиксирующих бактерий. Закисление почвы ведет к нарушениям функциональных и структурных характеристик почвенной биоты.

На растительность в основном воздействуют кислые серосодержащие вещества. Во многих случаях воздействие носит косвенный характер, т.к. ухудшаются питательные и другие свойства почвы. Воздействие на растительность проявляется в изменении транспирации (перемещение воды), в дыхании, фотосинтезе, метаболизме растений. У высших растений наблюдается острый некроз листьев, снижается прирост, снижается устойчивость растений к внешним условиям (мороз, засуха), к болезням, нарушаются физиологические процессы, т. е. изменяется клеточная проницаемость. Происходит потеря несвязанной воды и т.д. Из высших растений весьма чувствительны к воздействию SO_2 и кислот хвойные породы. Однако наиболее чувствительны низшие растения (мхи, лишайники, сине-зеленые водоросли, некоторые грибы).

При закислении наблюдается существенное изменение и в других элементах наземных экосистем, например яйца многих птиц легко разрушаются при кислотных дождях. Отмечается изменение микрофлоры и насекомых.

Влияние продуктов превращения SO_2 может оказаться опасным для атмосферы в целом и для климата в частности, например накопление сульфатного аэрозоля может оказать влияние на радиационный баланс Земли, привести к ускорению образования облаков (за счет увеличения числа ядер конденсации); появление стратосферного сульфатного аэрозоля может привести к повышению температуры в стратосфере и понижению температуры в тропосфере.

39.Образование смога

Смог – смесь дыма, тумана, пыли, содержащие такие высокотоксичные вещества как оксид С, оксиды N, O_3 , полициклические ароматические УВ, пероксиацетилнитрат и т.д.

Смог возникает при высоком уровне загрязнения атмосферы и неблагоприятной для её самоочищения погоде (антициклон с туманом и безветрием, температурная инверсия). В обычных условиях температура воздуха понижается по мере удаления от поверхности земли. Однако периодически возникают такие состояния атмосферного воздуха, при которых нижние слои воздуха становятся более холодными, чем верхние слои, т.е. температурной инверсии. В результате этого загрязнители атмосферы не могут подниматься вверх и поэтому концентрируются в приземном слое атмосферы. Наиболее высокие концентрации наблюдаются при сильных морозах в период земных инверсий, они возникают в результате сильного охлаждения земной поверхности и приземных слоёв воздуха.

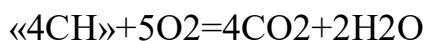
40. Классификация и характеристика типов смога. Механизм образования смога

Выделяют 3 типа смога:

1) Ледяной. Смог возникает при очень низких температурах и антициклоне. В этом случае выбросы, даже небольшого кол-ва загрязняющих в-в, приводят к возникновению густого тумана, состоящего из мельчайших кристалликов льда и, например, H_2SO_4 .

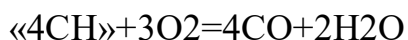
2) Влажный. Он обычен для мест с высокой относительной влажностью воздуха и частыми туманами. Это способствует смешиванию загрязняющих в-в, их взаимодействию в хим реакциях. Этот смог связан с загрязнением атмосферы копотью и дымом. Главными токсичными компонентами влажного смога является оксид углерода, SO_2 , полициклические ароматическое УВ (ПАУ).

Топливо обычно состоит из УВ и процесс сгорания его:

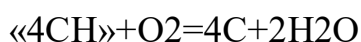


Топливо

Конечными продуктами являются CO_2 и H_2O , которые не являются токсичными. Однако, если в процессе сжигания имеет место недостаток O_2 , то:

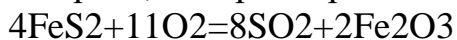


То есть, образуется CO (токсичный). Если O_2 ещё меньше, то образуется сажа:



При низких температурах и в случаях относительно небольшого кол-ва кислорода реакции пиролиза могут вызвать изменение в расположении атомов, приводящее к образованию ПАУ в процессе сжигания.

Таким образом, сжигание топлива может привести к образованию ряда токсичных соединений углерода. Кроме того, загрязнения воздуха могут вызывать в-ва, входящие в состав топлива. Наиболее распространённой примесью в ископаемом топливе является сера, частично представленная в виде пирита, который при сжигании превращается в SO_2 :

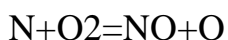
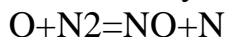


SO_2 хорошо растворим и поэтому быстро превращается в H_2SO_4 . H_2SO_4 обладает большим сродством к воде, поэтому образовавшаяся капелька доломит сорбирует воду. Капельки постепенно растут, образуя туман (влажный смог), который сгущается достигая очень низких значений рН.

3) Сухой. Смог вызван загрязнением воздуха выхлопными газами транспорта, содержащими оксиды азота. Необходимой составной частью процесса образования этого типа смога является протекание фотохимических реакций, поэтому его часто называют фотохимическим смогом. Переход к топливу, получаемому из нефти, привёл к возникновению нового вида загрязнения воздуха, связанного с высокой летучестью жидкого топлива. Автотранспорт стал основным источником загрязнения воздуха. Однако, загрязнители, которые вызывают проблемы сами по себе, не выбрасываются

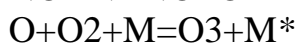
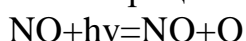
автотранспортом. Они образуются в атмосфере в результате первичных загрязнений.

При высокой температуре в пламени молекулы в воздухе могут распадаться и участвовать в реакциях:

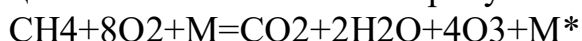


Таким образом, однажды возникший в пламени атом кислорода будет воссоздавать и участвовать во всей цепочке реакций, приводящих к образованию NO. Оксиды азота образуются в пламени, потому что топливо сжигается в воздухе, а не в кислороде.

Наиболее ясно характеризует фотохимический смог вторичный загрязнитель озон. Изменение концентрации озона в загрязнённом воздухе связано с процессами прекращения оксидов азота:



Концентрация O₃ в тропосфере будет увеличиваться при увеличении скорости конверсии диоксида азота в оксид азота. В воздухе городов такое ускорение связано с наличием в воздухе органических соединений. Например, процесс окисления метана в присутствии оксидов азота:



При полном окислении CH₄ в присутствии оксидов азота на каждую молекулу метана может образовываться до 4 молекул озона. С присутствием органического соединения в воздухе связаны процессы образования высокотоксичных пероксидных соединений: R-C(O)-O-O-NO₂.

Особенностями фотохимического смога является:

- 1) смог образуется в ясную, солнечную погоду;
- 2) химически он действует как окислитель;
- 3) смог вызывает у людей раздражение слизистой оболочки дыхательных путей и глаз.

41. Последствия возникновения смога

Смог - не просто сложный химический процесс взаимодействия различных загрязняющих веществ, он оказывает огромное влияние и на жизнь человека, растений, животных.

Смог вызывает коррозию материалов и элементов зданий, растрескивание красок, резиновых и синтетических изделий, порчу одежды. Из-за плохой видимости нарушается работа транспорта.

Смог оказывает вредное влияние и на растения, особенно на бобы, свеклу, злаки, виноград, декоративные насаждения. Сначала наблюдается набухание листьев. Через некоторое время их нижние поверхности приобретают серебристый или бронзовый оттенок, а на верхних появляются пятнистость и белые налеты. Затем происходит быстрое увядание растения. На листьях деревьев и хвое образуются ожоги, бурые пятна. Листья желтеют и не могут выполнять функции фотосинтеза, хвоя опадает. Сильно поврежденные леса,

где много поврежденных и сухих деревьев, простираются на десятки километров в зоне действия влажного сернистого смога. Погибают мхи и лишайники, покрывающие землю и оберегающие ее от потери влаги. В зоне поражения смогом с содержанием серы часто возникают лесные пожары из-за большого количества засохших деревьев. Пожары с трудом поддаются тушению и расширяют мертвую зону. Снижается плодородие почвы, образуются техногенные пустоши. Эти территории распространяются по направлению господствующих ветров.

При смоге появляется неприятный запах, резко ухудшается видимость. Погибают домашние животные, главным образом собаки и птицы.

Жизнь животных, птиц и рыб напрямую зависит от экологически чистой природы обитания. В загрязненных лесах, степях и водоемах невозможно существовать и выращивать потомство. Пепел, пыль и грязь оседают на поверхностях растений, воды, земли, лишая доступа к кислороду и солнечному свету.

У людей фотохимический смог вызывает раздражение глаз, слизистых оболочек носа и горла, симптомы удушья, обострение легочных и различных хронических заболеваний. Озон ослабляет работу легких, тогда как оксиды азота при высоких концентрациях более всего опасны для астматиков. Кислородсодержащие соединения типа альдегидов вызывают раздражение глаз, носа и горла, а также головную боль в периоды смога. Наибольший вред причинить могут микроскопические взвешенные частицы, обладающие способностью накапливаться в организме человека и со временем подрывать иммунитет и сокращать продолжительность жизни. Наибольшую опасность смог представляет для детей, стариков, людей, страдающих хроническими заболеваниями сердца, лёгких и дыхательных путей. Также очень неблагоприятна атмосфера задымлённости для курящих людей.

42. Процессы самоочищения атмосферного воздуха

Процессы самоочищения происходят за счет след. процессов:

- 1) Разбавление-самоочищение в результате циркуляции атмосферы.
- 2) Седиментация (данному процессу способствует штиль)
- 3) Извлечение атмосферных осадков. Механически связывают з/в растворением или абсорбцией водой.
- 4) Извлечение зелеными насаждениями
- 5) Химические, физико-химические, биохимические процессы превращения.
 - адгезия,
 - адсорбция,
 - абсорбция,
 - окислительно-восстановительные реакции,
 - фотохимические реакции.

Скорость самоочищения зависит от агрегатного состояния з/в и свойств, физ.-географических и климатических условий среды.

3 масштабные градации распространения з/в в атмосфере:

- 1) локальный (до 10 км);
- 2) региональный (до 100 км);
- 3) дальний (более 100 км).

Врем жизни з/в в атмосфере.

$$Q_{\text{пост}} = Q_{\text{вывод}} = \frac{A}{\tau}$$

Где $Q_{\text{пост}}$, $Q_{\text{вывод}}$ - скорость поступления или вывода в-ва, масса/время,

A-общее количество в-ва в атмосфере, един. массы,

τ - время жизни в-ва, ед. времени.

Время жизни - величина, описывающая системы в устойчивом состоянии.

3 переменные характеристики:

1-величина хар. время хим. Полупревращения реакционно способного соединения, которое зависит от хим. свойств среды и данного з/в.

2-величина, указывающая на скорость удаления з/в из городского воздуха.

3-общее время жизни в атмосфере – характеристика, определяемая как отношение количества в-ва в воздухе к скорости его удаления.

Общее время жизни для различных веществ получают на основании данных об их концентрации, реакционной способности, мощности.

Конспект

43. Гидрологический цикл

Это совокупность взаимосвязанных процессов, который составляет замкнутый круговорот воды в течении известного промежутка времени.

Круговорот воды взаимодействует с атмосферой и биосферой, связывая в единое целое все части гидросферы.

Движущими силами гидрологического цикла являются:

- Сила тяжести
- Приток поверхности земли солнечной радиации

Под воздействием тепловых процессов происходит испарение, конденсация водяных паров, таяние, замерзание и др фазовые переходы воды.

Под влиянием силы тяжести происходит выпадение атмосферных осадков, движение поверхностных и подземных вод и др.

Основные процессы состояния гидрологического цикла:

- Испарение воды с поверхности водных объектов, почвы, растительного покрова

- Перенос воды, воздействия течениями
- Конденсация паров
- Выпадение атмосферных осадков
- Инфильтрация
- Перемещение воды по земной поверхности
- Перемещение с подземными водами
- Разгрузка подземных вод в поверхностные

Гидрологический цикл слогаается из множества повторных процессов превращений и перемещений воды. Отдельные циклические процессы представляют собой последовательный ряд изменения вещества, чередуя с

временными составами равновесия, как только вещество вышло из термодинамической системы, с которой они находятся в равновесии происходит его дальнейшее изменение пока оно не возвратится к первоначальному состоянию. В результате между поверхностным состоянием воды и глубокими зонами существования регулярный устанавливается обмен. Пары воды в атмосфере конденсируя захватывают газы атмосферы и затем в виде атмосферных осадков выпадают на сушу, часть воды при этом входит в химические соединения, другая в виде кристаллов гидратной и сорбированной и др форм связывается рыхлыми осадками земной коры, опускается и надолго оставляет основной цикл.

Осадочные породы в процессе погружения в глубь земли и метомарфизации под влиянием давления и высокой температуры теряют воду, которая поднимается по парам пород и в виде горячих источников появляется на поверхности земли, выбрасывая с парами при вулканической деятельности. Другая же основная масса воды извлекает раствор соединения из паров литосферы разрушая их, стекает реками обратно в океан. В результате этого солевой состав океана в геологическом времени изменяется. Таким образом отдельные циклические процессы, логяющие общий круговорот на земле не являются полностью обратимыми.

Виды природных вод:

- Подземные воды, зоны многолетней мерзлоты 10000 лет
- Полярные ледники и постоянно залегающий снежный покров 9700 лет
- Мировой океан 2500 лет
- Ледники горных районов 1600 лет
- Подземные воды 1400 лет
- Вода в озерах 17 лет
- Воды болот 5 лет
- Почвенная влага 1 год
- Вода в реках 16 дней
- Атмосферная влага 8 дней
- Биологическая вода несколько часов

44. Самоочищение водных экосистем. Классификация загрязняющих веществ по самоочищающей способности

Под самоочищением понимают совокупность физических, биологических и химических внутриводоёмных процессов, направленных на снижение загрязняющих веществ в воде до уровня, не представляющим угрозы для функционирования экосистемы. В соответствии с этим загрязняющие вещества:

- Консервативные (не разлагаются или разлагаются в природной среде очень медленно). Снижение их концентрации происходит за счёт: разбавления, физ процессов массопереноса. Самоочищение имеет кажущейся характер, поскольку происходит лишь перераспределение и рассеивание веществ;
- Биогенные (участвующие в биологическом круговороте. Самоочищение происходит преимущественно за счёт биохимических процессов);

- Водорастворимые (не вовлекаются в биологический круговорот. Самоочищение от этих веществ осуществляется в основном, за счёт их химической трансформации.

Наиболее значимые процессы для очищения воды:

- Физико-химические процессы: испарение и растворение газов на поверхности воздух/вода играет важное значение для массопереноса вещества с высокой летучестью. Чем выше давление паров, тем быстрее вещество испаряется. Наиболее быстро испаряются низкомолекулярные алифатические и ароматические углеводороды;

- Микробиологическое самоочищение: реакции с участием окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов. На процесс влияют: освещение, содержание в воде кислорода, питательных веществ. Особенность: возможность образования более токсичных веществ, чем исходные.

- Химическое самоочищение: как правило подвергаются амиды и эфиры фосфорсодержащие. Реакции гидролиза осуществляются как с катализатором, так и без. Фотохимические превращения под действием ультрафиолетового излучения. Окисление: 2 формы: ионы металла в окисленной форме (они окисляют загрязненные вещества).

- Эвтрофикация природных вод: 3 стадии: дистрофные (скорость деструкции превышает скорость фотосинтеза), олиготрофные (баланс), эвтрофные (скорость фотосинтеза превышает скорость деструкции).

Кому надо подробнее смотри конспект! Я в контроле писала только это.

45. Процессы самоочищения водных экосистем

Под самоочищением водной среды понимают совокупность физических, химических и биологических внутриводоёмных процессов, направленных на снижение содержания ЗВ в воде до уровня, не представляющего угрозы для функционирования экосистем.

Вклад отдельных процессов в способность природной водной среды к самоочищению зависит от природы ЗВ. В соответствии с этим ЗВ условно можно разделить на 3 группы:

- 1) консервативные в-ва – не разлагающиеся в-ва или разлагающиеся в ПС очень медленно (пестициды, нефтепродукты, тяжёлые металлы и др).

Снижение концентрации консервативных в-в в водной среде происходит за счёт разбавления, физических процессов массопереноса, физико-химических процессов комплексообразования, сорбции и бионакопления.

- 2) биогенные в-ва, участвующие в биологическом круговороте. Самоочищение происходит за счёт биохимических процессов.

- 3) водорастворимые в-ва, не вовлекаемые в биологический круговорот. Самоочищение от этих в-в осуществляется за счёт их химической и микробиологической трансформации.

Наиболее значимыми для самоочищения водной среды являются:

- физические процессы массопереноса (разбавление, перемешивание, испарение, сорбция).

Испарение и растворение газов на поверхности раздела воздух-вода имеет важное значение для массопереноса в-в с высокой летучестью. Чем выше давление паров в-ва, тем быстрее при прочих равных условиях оно испаряется.

– микробиологическая трансформация считается одним из основных каналов самоочищения природной водной среды. Особенностью микробиологических процессов трансформации ЗВ является возможность образования продуктов трансформации более токсичных, канцерогенных и мутагенных, чем исходные в-ва.

– химическая трансформация (гидролиз, фотолиз, окисление). Химическое самоочищение может осуществляться как в растворённом, так и в сорбированном состояниях.

1) Гидролиз. Многие ЗВ являются слабыми кислотами или основаниями и участвуют в кислотно-основном превращении. Реакции гидролиза могут осуществляться как некаталитически, так и с участием катализаторов.

2) Фотолиз. Самоочищение происходит от пестицидов, полиароматических УВ, сульфидов и др.

3) Окисление. Процессы окисления ЗВ в природных водах могут быть 2 типов:

- в качестве окислителя участвуют ионы металла в окисленной форме.
- в окислении участвуют свободные радикалы и другие реакционно способные частицы.

Система самоочищения природной водной среды может быть охарактеризована совокупностью функциональных зависимостей между параметрами среды и внешних факторов с одной стороны и физико-химическими свойствами ЗВ с другой.

46.Окислительно-восстановительное (редокс) состояние водной среды

В отличие от озер, водообмен в океане является непрерывным, т.к. холодная поверхностная вода погружается на глубину у полюсов, проходит через глубинную зону и возвращается на поверхность.

Распределение питательных веществ и фотосинтез в океане контролируется почти полностью регенерацией этих веществ в массе воды и их перераспределением в ходе циркуляции воды, в то время как в озерах, оно контролируется больше поступлением питательных веществ с водными стоками, чем процессами, происходящими в самом озере.

Анаэробные бассейны в океане, образующиеся в тех местах, где имеются препятствия для циркуляции глубинной воды, а продуктивность поверхностного слоя высокая, такие бассейны имеют подводные пороги на уровне зоны минимального содержания кислорода.

Химическая стратификация также может привести к появлению анаэробных условий (Черное море).

Редокс – условие в озерах определяется балансом между окислением органического вещества и поступлением кислорода за счет циркуляции или вертикального перемешивания воды.

Летом поверхностный слой (эпилимнион) нагревается за счёт солнечной радиации, температура в этом пределе постоянна, так как поверхностная зона подвержена волновому перемешиванию.

Под эпилимнионом находится металимнион (зона термоклина) – область, где температура быстро понижается с глубиной. Ниже термоклина – гипolimнион - масса одинаково холодной воды, когда теплая вода малой плотности, лежит над водой холодной высокой плотности, таким образом смешивание и обмен растворенными веществами между гипolimнионом и эпилимнионом затрудняется, что и называется ТЕРМИЧЕСКАЯ СТРАТИФИКАЦИЯ.

Осенью температура постепенно понижается и эпилимнион приведет к тому что в определенный период при температуре 4 градуса вода во всём водоеме будет одинаковой температуры и плотности. В результате волновой деятельности вся вода в водоеме будет перемешана - период осеннего водообмена. При дальнейшем понижении температуры в верхнем слое воды её плотность понизится и в водоеме снова произойдет раздел на слои различной плотности и обмен будет затруднен - ЗИМНЯЯ СТРАТИФИКАЦИЯ.

Весеннее повышение температуры в зоне эпилимниона приведет к выравниванию температуры и плотности воды в водоеме - период весеннего водообмена.

Во время осеннего и зимнего водообмена содержание растворенного кислорода во всем озере соответствует равновесным значениям характерным для воды при 4 градусах.

В период ЛЕТНЕГО СТРАТИФИКАЦИИ равновесное количество растворенного в эпилимнионе кислород снизится по сравнению с периодом водообмена (температура повышается, растворенные газы понижаются).

В эпилимнионе в этот период – фотосинтез , который кроме растворения кислорода из воздуха является ещё одним источником растворенного кислорода. Иногда это приводит к нарушению равновесия из-за разности скоростей процесса поступления и выделения и концентрации растворенного кислорода в некоторых зонах эпилимнионе может быть больше равновесной. Образовавшийся фитопланктон живет пару суток. Отмирая, образуя мертвую массу орган. в-в, которые опускаются в глубь водоема в гипolimнион.

Когда возникает стратификация в озере, содержание кислорода в воде гипolimниона устойчиво снижается из-за органического вещества.

По количеству поступления в водоемы питательных веществ, делят на:

- олиготрофные;
- эвтрофные.

Существенная, химическая стратификация встречается в воде с более высокой минерализацией, образовавшиеся в засушливый период или за счет растворенных солей на дне озера.

Основными параметрами природных систем обуславливающими редокс уровни подземных вод являются:

1) Содержание кислорода в инфильтрационных водах. Если эти воды поступают в водоносный горизонт по трещинам обнаженных пород, то они обогащены кислородом и характеризуются высокой редокс-буферной емкостью и высоким значением окислительно-восстановительного потенциала.

2) Распределение и реакционная способность органического вещества и других потенциальных восстановителей в водоносном горизонте. Так органическое вещество осадочных пород трудно перерабатывается бактериями, так как в процессе формирования эти породы подвергаются воздействию повышенной температуры и давления, что трансформирует первичные органические соединения в формы которые бактериями используются с трудом.

3) Распределение веществ способных создать редокс буферность водоносного слоя.

4) скорость циркуляции подземных вод. Окислительно-восстановительный потенциал зависит от времени пребывания воды в водоносном горизонте (обратная зависимость).

Редокс характеристики подземных вод зависят от региональных условий.

Природные воды характеризуются редокс-буферностью или редокс-емкостью. Аналогичным понятием кислотно-основной буферности.

Система является забуференной относительно редокс-процессов, если в ней присутствуют соединения способные окисляться или восстанавливаться, что препятствует значительным изменениям ОВП при добавлении небольших количеств сильноокисляющих или восстанавливающих веществ.

В природных водах, контактирующих с атмосферным воздухом или с почвенным воздухом, содержащим O_2 значение ОВП практически всегда остается высоким. Природные воды обладают буферной редокс-емкостью связанное с присутствием O_2 в равновесии с ними воздуха. Однако, если контакт природных вод с воздухом, содержащим кислород будет нарушен достаточно быстро может резко уменьшиться редокс состояние воды.

Реакции, наиболее важные с точки зрения редокс-буферности и состояния водных экосистем в целом.

1) Денитрификация

Роль реакции состоит в превращении нитрата в биологически инертный молекулярный азот. При этом бактерии используют для окисления органические вещества до CO_2 кислороднитратных ионов.

2) Восстановление сульфатов или сульфат-редукция

Это реакция, в которой бактерии используют для окисления органического вещества кислород сульфатных ионов образуя в качестве продуктов жизнедеятельности сульфидные формы.

Восстановление сульфатов оказывает существенное влияние на состояние экосистем водоемов. Для большинства представителей флоры и фауны H_2S является высокотоксичным. Превращение оксидов Fe в сульфиды обычно изменяет цвет воды от красновато-коричневого до черного или серого.

3) Ферментация

Протекающая при участии микроорганизмов, процессы разрушения органических веществ приводят к появлению новых, более простых органических соединений

Значение ОВП в природных водах в основном соответствует забуференным состоянием, т.к. не забуференное состояние не устойчиво. Единственное место, где можно ожидать сохранение не забуференного ОВП является область в которой ОВП контролируется диффузией между аэробной и анаэробной водой.

47. Взаимосвязь между окислительно-восстановительными и кислотно-основными характеристиками природных вод. Диаграммы Eh – pH

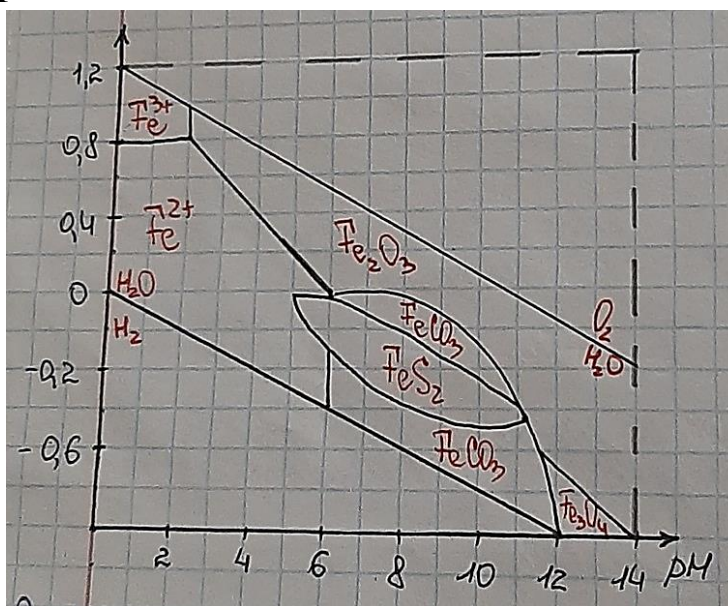


Диаграмма используется для наглядного изображения влияния изменений О-В или К-О условий на формы нахождения элементов в окружающей среде. Линии соответ. условиям, при которых формы находятся по обе стороны, присутствуя в равновесной концентрации. Если Eh не зависит от pH, отрезки параллельны оси абсцисс (Ox).

Вертикально расположенные отрезки не связаны с протек. ОВР, обычно определяют границы области фазового перехода.

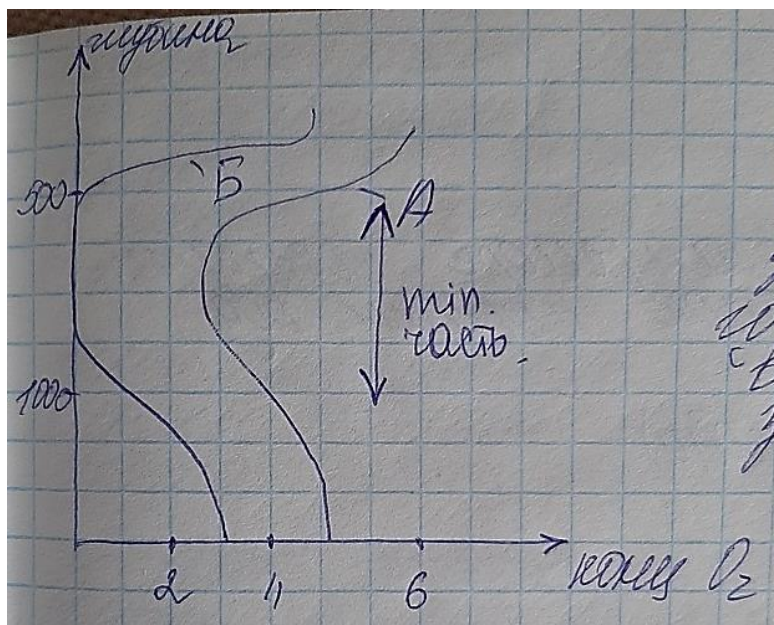
Из диаграммы видно, что гематит (Fe_2O_3) устойчив в окислительных условиях при $\text{pH} > 2$. Раствор Fe^{3+} присутствует только в очень кислой среде из-за его тенденции к образованию нерастворимых гидроксидов. Пирит (FeS_2) может образовываться только в восстановительных условиях при $\text{pH} = 6-8$.

48. Особенности окислительно-восстановительных процессов в океане

В отличие от озер, водообмен в океане является непрерывным, т. К. холодная поверхностная вода погружается на глубину у полюсов, проходит через глубинную зону и возвращается на поверхность.

Распределение питательных веществ и фотосинтез в океане контролируется почти полностью регенерацией этих веществ в массе воды и их перераспределением в ходе циркуляции воды, в то время как в озерах, оно контролируется больше поступлением питательных веществ с водными стоками, чем процессами, происходящими в самом озере.

Тепловая схема распределения растворенного кислорода в водах океана.



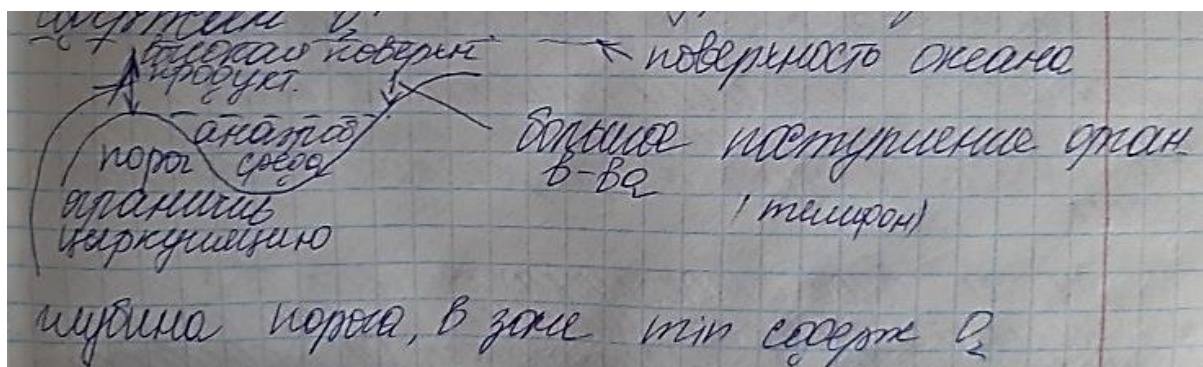
Отличительной особенностью распределения является существующая зона минимального содержания кислорода.

Это глубинный интервал, где значительной частью органического вещества, опускающегося из поверхностной зоны, подвергается разложению.

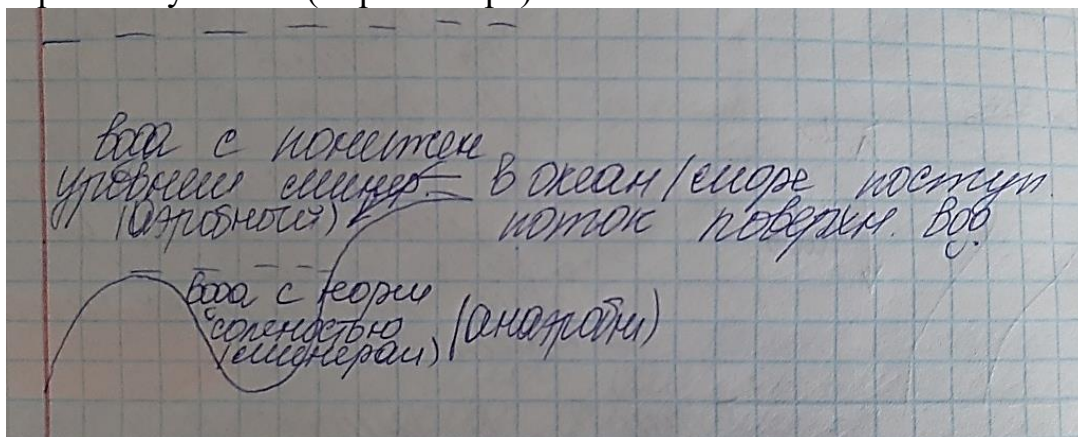
В целом воды остаются аэробными (А), однако в районах с высокой продуктивностью, где восходящие течения возвращают питательные вещества на поверхность, зона минимума может стать анаэробной (Б).

Глубинная зона ниже зоны минимума, обычно хорошо аэрирована, поскольку существует постоянная подпитка за счет воды опускающейся у полюсов.

Анаэробные бассейны в океане, образующиеся в тех местах, где имеются препятствия для циркуляции глубинной воды, а продуктивность поверхностного слоя высокая, такие бассейны имеют подводные пороги на уровне зоны минимального содержания кислорода.

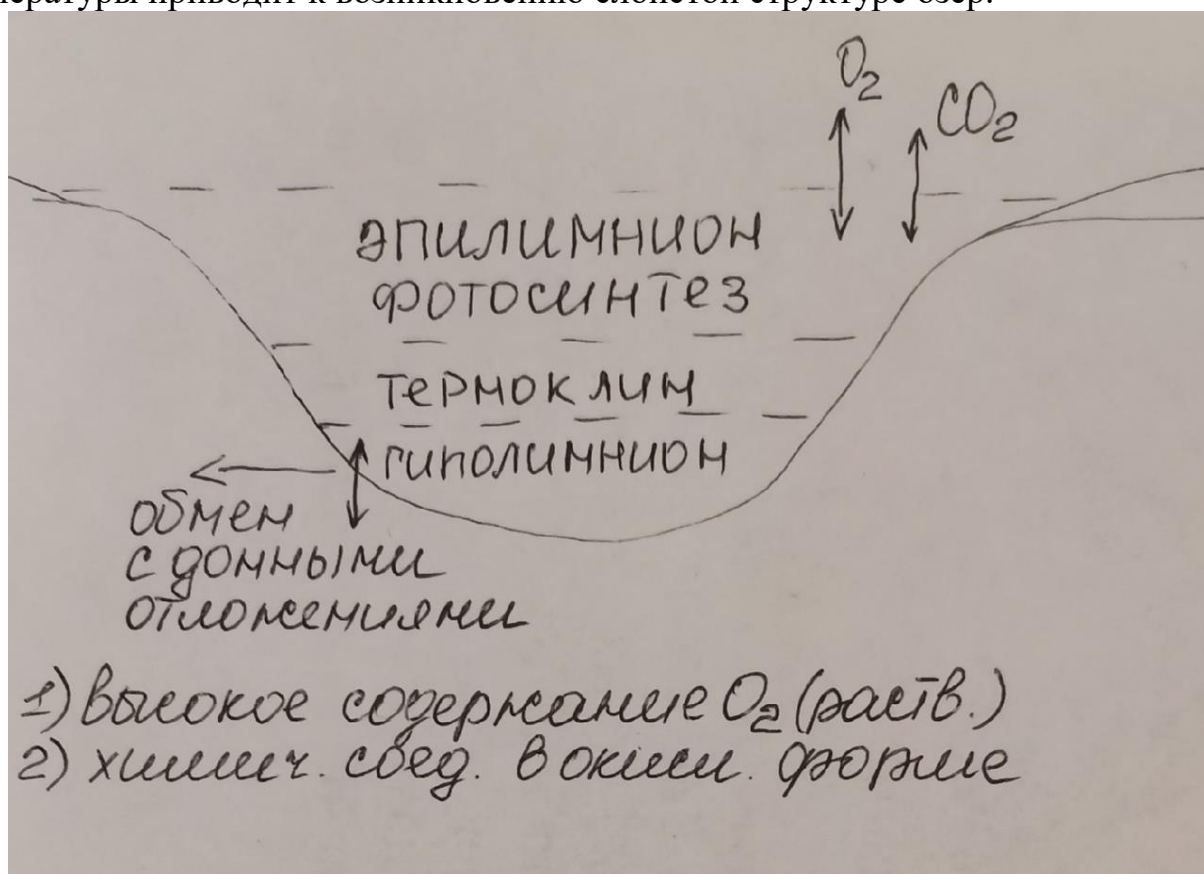


Химическая стратификация также может привести к появлению анаэробных условий (Черное море).



49. Особенности окислительно-восстановительных процессов в водоемах

Редокс - условие в озерах определяется балансом между окислением органического вещества и поступлением кислорода за счет циркуляции или вертикального перемешивания воды. Зависимость плотности воды от температуры приводит к возникновению слоистой структуре озер.



Летом поверхностный слой (эпилимнион) нагревается за счёт солнечной радиации, температура в этом пределе постоянна, так как поверхностная зона подвержена волновому перемешиванию.

Под эпилимнионом находится металимнион (зона термоклина) - область, где температура быстро понижается с глубиной. Ниже термоклина -

гиполимнион - масса одинаково холодной воды, когда теплая вода малой плотности, лежит над водой холодной высокой плотности, таким образом смешивание и обмен растворенными веществами между гиполимнионом и эпилимнионом затрудняется, что и называется ТЕРМИЧЕСКАЯ СТРАТИФИКАЦИЯ.

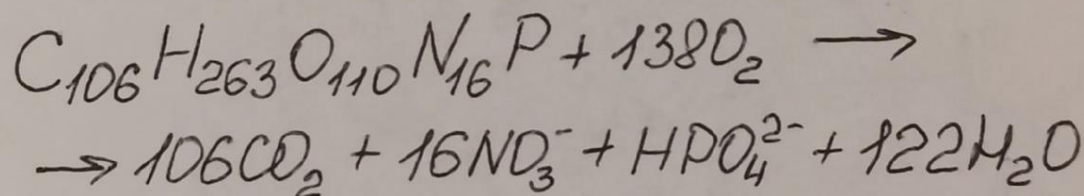
Осенью температура постепенно понижается и эпилимнион приведет к тому что в определенный период при температуре 4 градуса вода во всём водоеме будет одинаковой температуры и плотности. В результате волновой деятельности вся вода в водоеме будет перемешана - период осеннего водообмена. При дальнейшем понижении температуры в верхнем слое воды её плотность понизится и в водоеме снова произойдет раздел на слои различной плотности и обмен будет затруднен - ЗИМНЯЯ СТРАТИФИКАЦИЯ.

Весеннее повышение температуры в зоне эпилимниона приведет к выравниваю температуры и плотности воды в водоеме - период весеннего водообмена.

Во время осеннего и зимнего водообмена содержание растворенного кислорода во всем озере соответствует равновесным значениям характерным для воды при 4 градусах.

В период ЛЕТНЕГО СТРАТИФИКАЦИИ равновесное количество растворенного в эпилимнионе кислород снизится по сравнению с периодом водообмена (температура повышается, растворенные газы понижаются).

В эпилимнионе в этот период- фотосинтез , который кроме растворения кислорода из воздуха является ещё одним источником растворенного кислорода. Иногда это приводит к нарушению равновесия из-за разности скоростей процесса поступления и выделения и концентрации растворенного кислорода в некоторых зонах эпилимнионе может быть больше равновесной. Образовавшийся фитопланктон живет пару суток. Отмирая, образуя мертвую массу орган. в-в, которые опускаются в глубь водоема в гиполимнион. Процессы их окисления выражены суммарным уравнением:



т.е когда органическое вещество, образовавшиеся в эпилимнионе при участии 1 атмосферы давления распадается и становится потребителем 138 молекул кислорода, но уже в гиполимнионе.

Когда возникает стратификация в озере, содержание кислорода в воде гиполимниона устойчиво снижается из-за органического вещества.

По количеству поступления в водоемы питательных веществ, делят на:
-олиготрофные;
- эвтрофные.

Существенная, химическая стратификация встречается в воде с более высокой минерализацией, образовавшиеся в засушливый период или за счет растворенных солей на дне озера. (конспект)

50. Особенности окислительно-восстановительных процессов в подземных водах

Основными параметрами природных систем обуславливающими редокс уровни подземных вод являются:

1) Содержание кислорода в инфильтрационных водах. Если эти воды поступают в водоносный горизонт по трещинам обнаженных пород, то они обогащены кислородом и характеризуются высокой редокс-буферной емкостью и высоким значением окислительно-восстановительного потенциала.

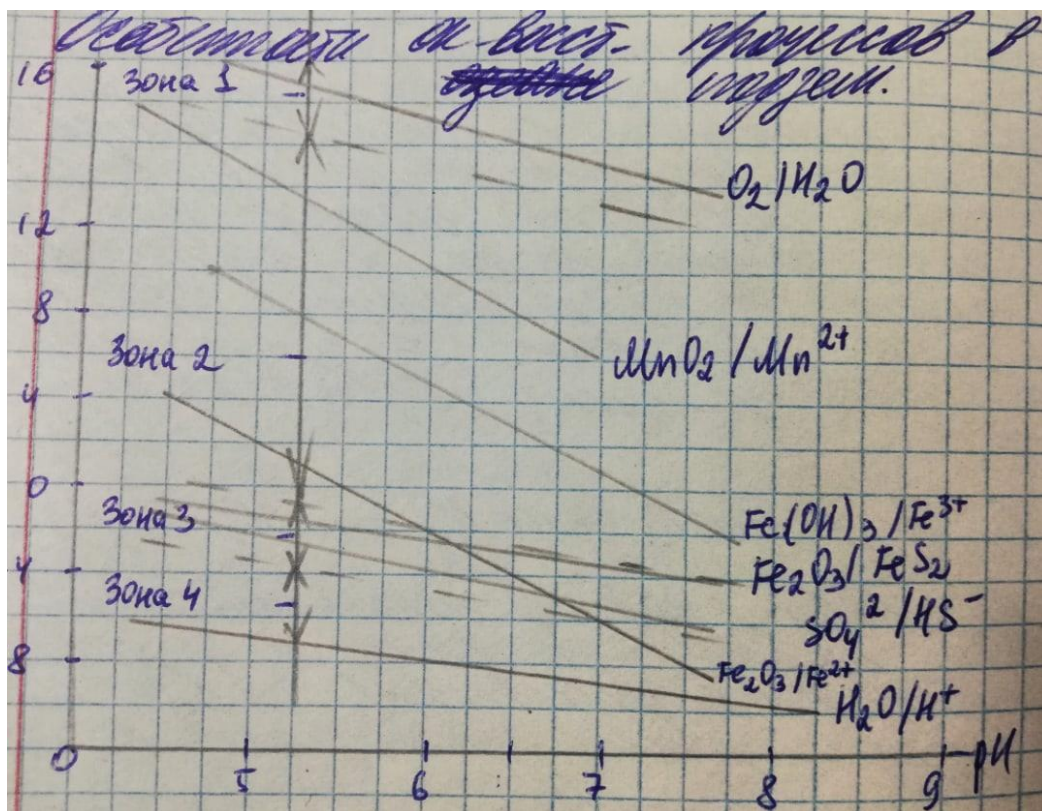
2) Распределение и реакционная способность органического вещества и других потенциальных восстановителей в водоносном горизонте. Так органическое вещество осадочных пород трудно перерабатывается бактериями, так как в процессе формирования эти породы подвергаются воздействию повышенной температуры и давления, что трансформирует первичные органические соединения в формы которые бактериями используются с трудом.

3) Распределение веществ способных создать редокс буферность водоносного слоя.

4) скорость циркуляции подземных вод. Окислительно-восстановительный потенциал зависит от времени пребывания воды в водоносном горизонте (обратная зависимость).

Редокс характеристики подземных вод зависят от региональных условий.

Зависимость изменения редокс уровня от рН



Большинство подземных вод относится к зоне 2 (вода не содержит свободного кислорода, но в ней нет заметной сульфатной редукции).

Подземные воды зоны 3, в которых время пребывания воды в водоносном горизонте велико или присутствует много реакционного способного органического вещества.

Воды зоны 4 расположены ниже границы сульфат-сульфидов, характерны для ила.

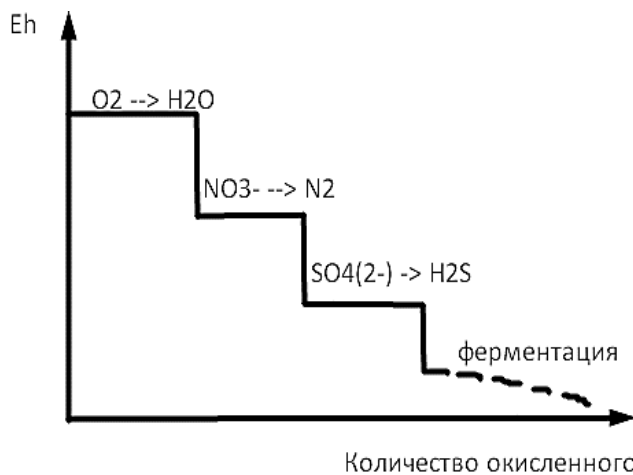
51. Редокс-буферность природных вод

Природные воды характеризуются редокс-буферностью или редокс-емкостью. Аналогичным понятием кислотно-основной буферности.

Система является забуференной относительно редокс-процессов, если в ней присутствуют соединения способные окисляться или восстанавливаться, что препятствует значительным изменениям ОВП при добавлении небольших количеств сильноокисляющих или восстанавливающих веществ.

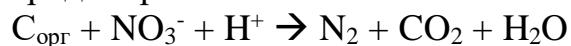
В природных водах, контактирующих с атмосферным воздухом или с почвенным воздухом, содержащим O_2 значение ОВП практически всегда остается высоким. Природные воды обладают буферной редокс-емкостью связанное с присутствием O_2 в равновесии с ними воздуха. Однако, если контакт природных вод с воздухом, содержащим кислород будет нарушен достаточно быстро может резко уменьшиться редокс состояние воды.

Реакции, наиболее важные с точки зрения редокс-буферности и состояния водных экосистем в целом.



4) Денитрификация

Роль реакции состоит в превращении нитрата в биологически инертный молекулярный азот. При этом бактерии используют для окисления органические вещества до CO_2 кислороднитратных ионов.

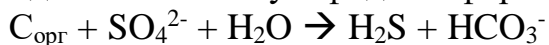


Поскольку концентрация NO_3^- в природных водах достаточно низкая (исключение: почвенные воды) эти

ионы не оказывают существенного влияния на редокс-буферность природных вод.

5) Восстановление сульфатов или сульфат-редукция

Это реакция, в которой бактерии используют для окисления органического вещества кислород сульфатных ионов образуя в качестве продуктов жизнедеятельности сульфидные формы.



Если pH выше 7, то для образуется HS^- , а в присутствии соединения Fe, сульфидные формы будут реагировать с ним образуя осадки сульфидов.

Восстановление сульфатов оказывает существенное влияние на состояние экосистем водоемов.

Для большинства представителей флоры и фауны H_2S является высокотоксичным.

Превращение оксидов Fe в сульфиды обычно изменяет цвет воды от красновато-коричневого до черного или серого.

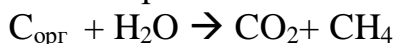
Вещества сорбированные на Fe(III) будут выделяться в раствор.

Многие тяжелые металлы образуют малорастворимые сульфиды. Поскольку сульфиды относятся к главным ионам природных вод, они способны на некоторое время стабилизировать редокс-уровень системы на отрицательном значении ОВП.

6) Ферментация

Протекающая при участии микроорганизмов, процессы разрушения органических веществ приводят к появлению новых, более простых органических соединений

Самой простой является образование CH_4



Процесс ферментации протекает при отрицательных значениях ОВП вплоть до границы устойчивости воды.

Значение ОВП в природных водах в основном соответствует забуференным состоянием, т.к. не забуференное состояние не устойчиво. Единственное место, где можно ожидать сохранения не забуференного ОВП является область в которой ОВП контролируется диффузией между аэробной и анаэробной водой. Хотя восстановительным агентом в природных водах обычно является органическое вещество, снижение ОВП может быть вызвано так же окислением минералов, содержащих Fe(II) или восстановленные формы серы.

Конспект

52. Процессы образования свободных радикалов в природных водах

Известно несколько путей образования свободных радикалов в природных водах: 1) каталитическое инициирование; 2) растворение активных газов из атмосферы; 3) радиационно-химическое инициирование; 4) биологическая эмиссия; 5) гравитационные эффекты; 6) фото-химическое инициирование.

Как правило, в природных водах каталитическое инициирование свободных радикалов связано с одноэлектронным восстановлением Og , H_2O_2 . Оказалось, что в природных водах инициаторами радикалов служат главным образом ионы меди, находящиеся в водной среде в гомогенной форме. Инициаторами радикалов могут быть и хелатные комплексы железа (II), но для их образования необходимо восстановление гидроксида железа (III), т.е. необходимо присутствие в водной среде веществ восстановительной природы. Очевидно так же, что эти вещества должны непрерывно пополняться. В противном случае рано или поздно произойдет их окисление и образование восстановленных форм металлов прекратится.

Образование радикалов в водной среде за счет растворения активных газов из атмосферы может быть связано как с растворением таких активных радикалов, как OH , NOg , так и менее реакционноспособных NO_2 , CH_3O_2 . Очевидно, чем более реакционноспособны радикалы, тем меньше глубина проникновения их в толщу воды. Так, радикалы OH , NOg будут реагировать лишь в поверхностном слое. По имеющимся оценкам, поток радикальных частиц из атмосферы крайне незначителен. Гораздо более важную роль играет растворение озона. Содержание O_3 у земной поверхности невелико.

Радиационное инициирование в отсутствие радиационного загрязнения водной среды осуществляется под действием естественного радиоактивного фона (космических лучей, достигающих поверхности Земли, а также при распаде природных радиоактивных изотопов, в частности ^{40}K).

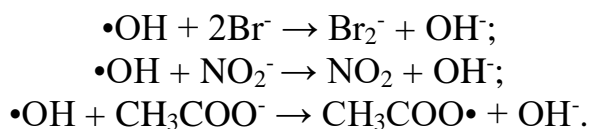
Скорость образования радикалов под действием космического излучения составляет всего $3 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$. За счет распада ^{40}K она еще меньше — $3 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$. Это пренебрежимо малые величины. В то же время при радиационном загрязнении скорость инициирования свободных радикалов резко возрастает. Воздействие радиоактивного излучения направлено в первую очередь на воду и приводит к образованию целого набора активных и стабильных промежуточных частиц. (интернет, помогала Аня)

53. Свойства свободных радикалов ($\text{O}_2\cdot$, $\text{HO}\cdot$) в природных водах

(интернет)

Радикалы $\cdot\text{OH}$ — наиболее реакционноспособные окислители в природной воде. Время жизни радикалов $\cdot\text{OH}$ в природных водах определяется его участием в реакциях:

- отрыв атома водорода от органических соединений
$$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O};$$
- присоединение по кратной связи
$$\cdot\text{OH} + \text{C} = \text{C} \rightarrow \cdot\text{C} = \text{C} - \text{OH};$$
- перенос электрона



В результате суммирования процессов образования и гибели гидроксильных радикалов их стационарная концентрация устанавливается в пределах 10^{-17} - 10^{-15} моль·л⁻¹.

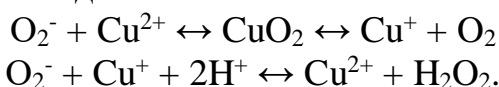
В общем случае гидроксильные радикалы взаимодействуют со всеми растворенными в воде органическими и неорганическими веществами. При этом в водной среде образуются вторичные свободные радикалы, последующие превращения которых могут приводить к регенерации $\bullet\text{OH}$.

Радикал O_2^- (?правильно?) обладает двойственной реакционной способностью, т.е. как окислительными, так и восстановительными свойствами. Наиболее характерные реакции O_2^- :

- 1) взаимодействие с ионами металлов переменной валентности;
- 2) как акцептор атома водорода в реакциях с донорами атома водорода;
- 3) как донор электрона в реакциях с окислителями;
- 4) диспропорционирование;
- 5) образование $\bullet\text{OH}$.

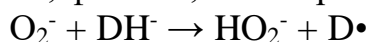
Совокупность процессов образования и гибели O_2^- приводит к стационарной концентрации этого радикала в природных водах на уровне 10^{-9} - 10^{-8} моль·л⁻¹.

В нейтральных водных растворах радикалы O_2^- наиболее эффективно взаимодействуют с ионами меди:

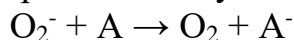


Фактически в этих реакциях ионы меди являются катализаторами диспропорционирования (реакция, в которой элемент выступает и как окислитель и как восстановитель) радикалов O_2^- .

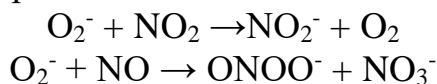
Как акцептор атомов водорода этот радикал эффективно взаимодействует с такими донорами как гидрохинон, фенолы, некоторые амины:



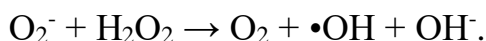
В реакциях с окислителями А радикал O_2^- участвует как донор электрона:



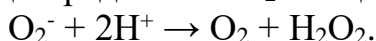
Наиболее характерны реакции с оксидами азота:



Взаимодействие O_2^- с H_2O_2 приводит к образованию гидроксильных радикалов:



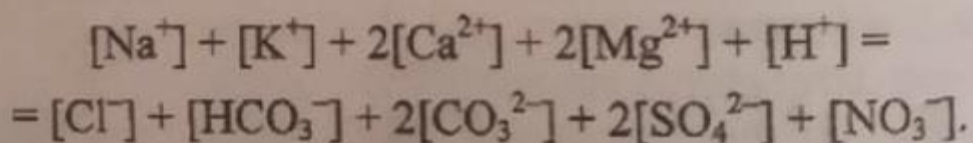
Одна из основных реакций радикалов O_2^- - их диспропорционирование:



Это реакция в отсутствие катализаторов вообще не идет, константа скорости зависит от pH среды (с увеличением pH константа скорости уменьшается).

54. Кисотно-основное равновесие в природных водоемах. Карбонатная система природных вод

Важной характеристикой природных вод является водородный показатель рН. В соответствии с необходимостью соблюдения электронейтральности растворов в природных поверхностных водах соблюдается равенство между содержанием катионов натрия, калия, магния, кальция, водорода и количеством анионов: хлорид-, гидрокарбонат-, карбонат-, сульфат-, нитрат-ионов.

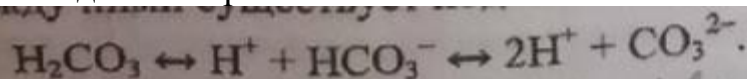


Кисотно-основное равновесие определяется присутствием карбонат-ионов и гидрокарбонат-ионов. Поэтому для большинства природных вод концентрация ионов водорода определяется содержанием гидрокарбонат и карбонат-ионов. В данных растворах при рН=7 будет соблюдаться равенство между содержанием ионов водорода и количеством гидрокарбонат-, карбонат- и гидроксидных ионов.

Установлено, что выделение CO_2 в результате дыхания и разложения органических остатков вызывает понижение рН в природных водах, потому что при абсорбции CO_2 водой образуется угольная кислота.

С другой стороны, поглощение CO_2 в процессе фотосинтеза приводит к уменьшению количества H_2CO_3 и H^+ , т.е. к росту рН. Можно предположить, что рН регулируется равновесием CO_2 и карбоната кальция. Таким образом, повышение количества CO_2 увеличивает содержание H_2CO_3 , что, в свою очередь, вызывает уменьшение содержания карбоната кальция, а уменьшение содержания CO_2 приводит к осаждению карбоната кальция. Вода, содержащая H_2CO_3 и HCO_3^- , обладает буферными свойствами, поэтому достаточно большие изменения концентрации H^+ могут не приводить к сильному изменению Рн.

Основными компонентами карбонатной системы природных вод являются диоксид углерода, гидрокарбонат- и карбонат-ионы. В растворе между ними существует подвижное равновесие:



При $\text{pH} \leq 4,5$ из всех компонентов карбонатного равновесия в воде присутствует только свободная угольная кислота. В интервале от 6 до 10 гидрокарбонат-ионы являются основной формой производных угольной кислоты. При $\text{pH} \geq 10,5$ главной формой существования угольной кислоты являются карбонат-ионы.

Главными источниками поступления диоксида углерода в природные воды являются процессы биохимического распада органических остатков, окисления органических веществ, дыхания водных организмов.

Концентрация диоксида углерода в природных водах колеблется от нескольких десятых долей до 3-4 мг/дм³, изредка достигая величины 10-20 мг/дм³. Обычно весной и летом содержание диоксида углерода в водоеме понижается, а в осенне-зимний период увеличивается, достигая максимума в конце зимы.

Карбонаты широко распространены как в донных отложениях морей и океанов, так и на поверхности материков.

Карбонат кальция в природе встречается в виде двух кристаллических форм – кальцита и арагонита. Кальцит распространен значительно шире и наиболее характерен для осадков, образующихся в холодной среде. Арагонит, образующийся в тропических морях, относится к метастабильной форме карбоната кальция и постепенно переходит в кальцит.

Основными источниками гидрокарбонатных и карбонатных ионов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород типа известняков, мергелей.

Некоторая часть гидрокарбонат-ионов поступает с атмосферными осадками и грунтовыми водами, так же со сточными водами предприятий содовой, химической, силикатной промышленности.

Помимо кальцита и арагонита в литосфере достаточно широко распространены карбонатные породы, содержащие кальций и магний – это доломит и высокомагнезиальные кальциты.

55. Карбонатная буферная система поверхностных вод. Распределительная диаграмма

Карбонатная система представляет собой один из сложных комплексов природных равновесий и определяет характер целого ряда процессов и явлений, протекающих в природных водах.

Основными компонентами карбонатной системы природных вод являются диоксид углерода, гидрокарбонат- и карбонат-ионы. В растворе между ними существует подвижное равновесие:

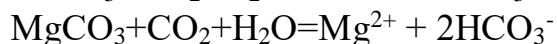
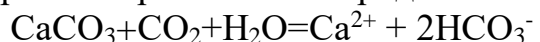


Соотношение между компонентами карбонатной системы в значительной мере определяется величиной pH среды. При $\text{pH} \geq 4,5$ в воде присутствует только свободная угольная кислота. От 6 до 10 – гидрокарбонат-ионы. Больше 10,5 главной формой существования угольной кислоты являются карбонат-ионы.

Главными источниками поступления диоксида углерода в природные воды являются процессы биохимического распада органических остатков, окисления органических в-в, дыхания водных организмов.

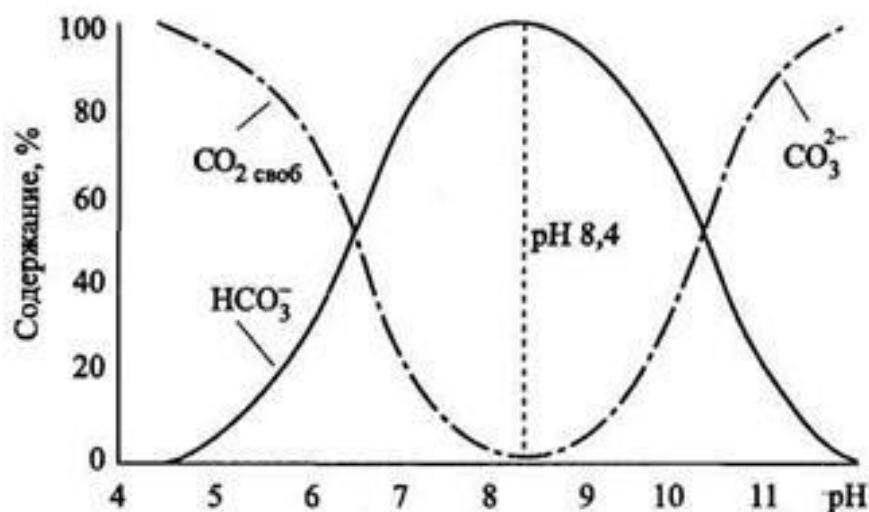
Карбонаты широко распространены в донных отложениях морей и океанов и на поверхности материков. Среди солей угольной кислоты наиболее распространённым является карбонат кальция, который встречается в виде 2 кристаллических форм – кальцита и арагонита.

Основным источником гидрокарбонатных и карбонатных ионов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород типа известняков, мергелей:



Некоторая часть гидрокарбонат-ионов поступает с атмосферными осадками и грунтовыми водами. Гидрокарбонатные и карбонатные ионы поступают водоёмы со СВ предприятий химической, силикатной, содовой промышленности и т.д.

Помимо кальцита и арагонита в литосфере достаточно широко распространены карбонатные породы, содержащие кальций и магний – это доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и высокомагнезиальные кальциты.



56. Карбонатная система в океане

Вода океанов представляет собой многокомпонентный раствор электролитов средней концентрации, который характеризуется высокими значениями ионной силы. Растворение и гидролиз карбонатов обуславливают появление в растворе всех производных угольной кислоты.

Основным фактором, от которого зависит состояние карбонатных равновесий, является содержание CO_2 . С его удалением из воды растет pH, увеличивается концентрация карбонатных и уменьшается концентрация гидрокарбонатных ионов. Добавление CO_2 в морскую воду ведет к падению pH, уменьшению концентрации карбонатных и увеличению концентрации гидрокарбонатных ионов. Нагревание морской воды сдвигает равновесие в сторону уменьшения концентрации гидрокарбонатных и увеличения концентрации карбонатных ионов.

Протекание процессов растворения или осаждения карбоната кальция рассматриваемой карбонатной системы океана зависит от парциального давления CO_2 , температуры, солёности воды и величины гидростатического давления. В океанах создается весьма неоднородное распределение границы насыщенности воды карбонатом кальция. С глубиной обычно выделяют 4 зоны с различной степенью насыщения воды карбонатами.

Первая зона – поверхностный слой воды до глубины 300-800 м, значительно перенасыщена. Этому способствует сравнительно высокие температуры и низкие парциальные давления диоксида углерода.

Вторая зона охватывает слой глубиной до 1500-2000 м. В связи с интенсификацией процесса окисления органического вещества в этой зоне происходит увеличение давления CO_2 и может возникнуть недонасыщение карбонатом кальция.

Третья зона – до 3500-4500 м – отличается состоянием, близким к равновесному.

Четвертая зона – от 3500-4500 до дна – характеризуется хорошо выраженным недонасыщением воды карбонатом кальция, связанным с ростом гидростатического давления.

57. Общая характеристика и особенности процессов, протекающих в гидросфере

Гидросфера – глобальная открытая система, стабильность которой тем выше, чем больше разнообразие составляющих ее компонентов.

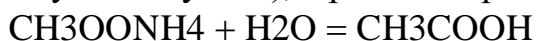
К особенностям химических процессов в гидросфере можно отнести:

- Многообразие форм химических соединений: присутствуют все классы органических и неорганических веществ.
- Влияние гидролиза на химические процессы и участие в них гидратированных молекул и ионов.

Если минерал (соль) образован анионами слабой кислоты (H_2S , H_2CO_3 , H_3PO_4) и катионами сильного основания (KOH , NaOH), то в результате гидролиза реакция среды станет щелочной ($\text{pH} > 7$).

При гидролизе минералов слабого основания ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, NH_4OH), реакция среды будет кислой.

В случае если минерал (соль) образован анионами слабой кислоты и слабого основания, гидролиз будет происходить до конца (а не по первой ступени как в предыдущих случаях), а реакция среды будет близка к нейтральной ($\text{pH} \sim 7$).



Реакцию водной среды не изменяют также минералы (соли), образованные анионами сильных кислот и катионами сильных оснований (NaCl , K_2SO_4 , NaNO_3), поскольку они не подвергаются гидролизу. В данном случае $\text{pH} = 7$.

- Участие в химических процессах водорослей и бактерий. Бактерии превращают органические вещества в минеральные, т.е. перерабатывают создаваемое в процессе фотосинтеза органическое вещество в доступную для усвоения живыми организмами (например, рыбами) форму.

В самом общем виде основные процессы, формирующие состав природных вод, по принципу их действия разделяют на следующие группы:

1. перенос вещества, осуществляемый по механизму молекулярной и турбулентной диффузии, а также диффузионно-конвективного массопереноса;

- Молекулярная диффузия. Диффузия – это миграция химического вещества под действием градиента его концентрации.

- Турбулентная диффузия. Если в такой водной массе существует градиент концентрации некоторых веществ, то процесс смешения, связанный с турбулентным течением, приводит к переносу растворенного вещества.

- Диффузионно-конвективный массоперенос. Под конвекцией понимают тепло- и массоперенос в движущемся потоке. Если диффузия происходит в покоящейся среде, то необходимым условием конвекции является подвижность самой среды, в которой вещество перемещается массовыми потоками.

Процессы, переводящие вещество в раствор. Эти процессы протекают в основном в подвижной среде, когда вода находится в состоянии, далёком от насыщения солями, и соприкасается с вмещающими породами.

2. Процессы, переводящие вещество из раствора. Эти процессы протекают в основном в подвижной среде, когда вода находится в состоянии, далёком от насыщения солями, и соприкасается с вмещающими породами.

В результате выветривания горных пород образуются остаточные продукты и растворимые соли, которые и формируют разнообразный ионный состав природных вод. Воздействие агентов выветривания, прежде всего, приводит к разрушению горных пород вследствие гидролиза, выщелачивания или растворения.

Под гидролизом понимают реакцию обменного разложения при взаимодействии воды с минералами.

Растворение вызывает полное разрушение кристаллической решетки минералов и переход всех ионов в раствор.

3. Процессы, выводящие вещество из раствора;

Основными процессами удаления растворенного вещества из природных вод считаются осаждение, сорбция, соосаждение, коагуляция, которая по своему механизму близка к кристаллизации солей.

Осаждение происходит при превышении концентрации молекул вещества их произведения растворимости.

Соосаждение – включение растворенных элементов в качестве второстепенного компонента в твердую фазу в момент ее осаждения.

При испарении или вымораживании океанических, морских, озерных и других видов вод происходит концентрирование, приводящее к выпадению солей.

Общий эффект испарения состоит в удалении из раствора чистой воды, поэтому концентрации всех растворенных компонентов при испарении возрастают.

4. Процессы, сочетающие воспроизводство и поглощение растворенного вещества (обменные процессы);

Ионный обмен – процесс поглощения твердым веществом из воды одних ионов и замены их другими, находящимися в твердом веществе.

Обменные ионы, сосредоточенные на поверхности сорбента, называются поглощающим комплексом. Степень поглощения ионов зависит от валентности катионов. Сильно поглощаются многовалентные ионы, слабее – одновалентные. Среди ионов одинаковой валентности энергия поглощения падает с уменьшением относительной атомной массы и радиуса иона: $K^+ > Na^+ > Li^+$; $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$

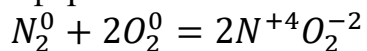
Вещества в щелочной вытяжке из почвы или торфа, которая после подкисления вытяжки выпадает в осадок, называют гуминовыми кислотами, а оставшуюся в растворе – фульвокислотами.

Сорбционные процессы способствуют самоочищению природных вод. Поглощение живыми организмами.

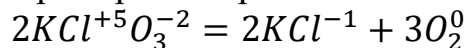
5. Превращение вещества. Химические реакции в природных водах, в основном ионообменные и окислительно-восстановительные. Типичным примером ионообменной реакции может служить реакция раствора хлорида цинка с гидроксидом натрия: $ZnCl_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + 2NaCl$.

Различают три типа ОВР: межмолекулярные, внутримолекулярные, самоокисления-самовосстановления.

Примером первых могут служить, например, реакция, происходящая в атмосфере:



Примером второго типа ОВР может служить реакция:



Примером третьего типа ОВР может служить реакция:



Фотолиз – фотохимические превращения, протекающие в природных водах под воздействием УФ-излучения Солнца при участии свободных радикалов и возбужденных частиц.

58. Эвтрофикация природных вод

Для обозначения способности водоемов фотосинтезировать органическое вещество был введен термин трофности водоема.

Выделяют 3 степени трофности:

- дистрофные – эти водоемы характеризуются превышением скорости деструкции органических веществ над скоростью фотосинтеза.
- олиготрофные – водоемы, которые имеют сбалансированные скорости продукционных и деструкционных процессов.
- эвтрофные – скорость продукции превышает скорость деструкции.

Постепенный переход водоема из дистрофного или олиготрофного состояния в эвтрофное называют эвтрофикацией. Эвтрофикация может происходить естественным путем и в результате человеческой деятельности. Естественный процесс длится 100-1000 лет.

Эвтрофикация – цепной процесс, который в естественных условиях инициируется в результате внутри водоёмных процессов. Началом развития цепи считают поступлением в водную среду минеральных форм азота, фосфора, легкоокисляемых органических веществ. В качестве меры естественного инициирования внутриводоемных процессов может служить величина первичной продукции, т.е. суммарное количество органического вещества синтезируемого в единицу времени в результате процесса фотосинтеза.

Если скорость антропогенного инициирования превысит первичную продукцию, произойдет нарушение эколого-химических связей между отдельными компонентами экосистем под влиянием притока биогенных веществ извне. На смену динамическому приходит стационарное состояние экосистемы. Концентрация биогенных веществ зависит уже не столько от внутри водоемных процессов, сколько от внешних факторов антропогенной нагрузки, происходит ускоренная эвтрофикация водоема, которая может сопровождаться вспышками «цветения» водорослей.

Основные источники загрязнения водоемов биогенными веществами служат: смыв азотных и фосфорных удобрений с полей, сброс сточных вод, строительство водохранилищ без очистки основания.

59. Тяжелые металлы в природных водах

Металлы входят в состав горных пород, почв, природных вод. Термин тяжелые металлы применяют в негативном плане. В общем виде токсичность металла возрастает с увеличением атомной массы. Помимо высокой токсичности многие обладают эффектом отдаленных последствий. Это в первую очередь свинец, ртуть, кадмий, цинк, кобальт, селен, никель и др. Среди загрязняемых веществ тяжелые металлы по токсичности занимают 2-е место. Их накопление в живом организме может привести к его гибели. При оценке способности экосистемы сопротивляться внешнему токсичному воздействию принято говорить о буферной ёмкости экосистем (это такое количество тяжелых металлов, поступление которых существенно не нарушает естественного характера функционирования всей изученной экосистемы). Попадая в водный объект они распределяются на следующие составляющие: металлы в растворённой форме, сорбированные фитопланктоны, удерживаемые донными отложениями в результате седиментации взвешенных частиц из водной среды, адсорбция на поверхности донных отложений из водной среды. Содержание растворённых форм металла зависит от солевого состава, окислительно-восстановительного потенциала и др. Одной из основных характеристик является комплексообразовательная способность. Образование комплексов металла с лигандами в виде гуминовых кислот важно для химии водной экосистемы. Существует множество естественных источников лигандов (продукты естественного разложения). Основные природные лиганды- фульвокислоты. Они образуют с металлами хилакные комплексы. Низкомолекулярные лиганды в природных водах: гидрокарбонаты, карбонаты, ацетат-ионы. Факторы, влияющие на миграцию в водной системе: степень окисления (чем выше заряд ионов металла, тем ниже его миграция); их масса (чем больше масса, тем хуже они мигрируют в водную фазу и выпадают в осадок); ионный радиус (чем больше радиус, тем лучше миграция); величина ионного потенциала; рН среды (металл больше осаждается при рН = 6-7).

60. Факторы, определяющие миграцию и трансформацию тяжелых металлов в природных водах

1) степень окисления – чем выше заряд иона металла, тем прочнее он удерживается в виде соединений в составе минералов породы или твердых отходов, тем менее выражена его растворимость в природных водах и тем ниже его водная миграция.

2) масса – чем больше масса иона металла, тем прочнее он связан в соединения, входящих в минеральную породу и тем хуже переходит в водную фазу, тем лучше выпадает в осадок из раствора природных вод.

3) ионный радиус – чем больше радиус иона металла, тем легче он переходит в водную фазу и тем сильнее его участие в процессе растворения.

4) величина ионного потенциала (отношение заряда иона к его радиусу).

5) рН среды – большинство металлов осаждаются при рН @ 6-7, причем осаждение идет в виде оксидов, гидроксидов, карбонатов, сульфидов, фосфатов. При уменьшении рН, недостатке кислорода и в присутствии хелатообразователей происходит переход металлов из донных отложений в водную фазу.

61. Процессы комплексообразования в гидросфере

Органическое вещество обычно сильно взаимодействует с рассеянными металлами, образуя с ними комплексы хелатного типа. Таким образом, образование комплексов с растворенным органическим веществом может сопровождаться высоким содержанием металлов в растворе, а с твердым – удалением металлов из раствора.

Присутствие в растворе органических лигандов также вносит изменения в адсорбцию металлов на оксидах и поверхности глинистых минералов. Если ион металла в растворе находится в комплексной форме, его адсорбция может быть подавлена, но в некоторых системах она в действительности даже увеличивается за счет образования тройных металл-лиганд-поверхностных комплексов.

Комплексные соединения — это частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому комплексообразователем, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами.

Лигандами могут быть частицы, до образования комплексного соединения представлявшие собой молекулы (H_2O , CO , NH_3 и др.), анионы (OH , Cl , PO_4^{3-} и др.), а также катион водорода.

По заряду комплексные частицы могут быть катионами, анионами, а также нейтральными молекулами. Комплексные соединения, включающие такие частицы, могут относиться к различным классам химических веществ (кислотам, основаниям, солям).

Обычно комплексообразователь – атом элемента, образующего металл, но это может быть и атом кислорода, азота, серы, йода и других элементов, образующих неметаллы.

Степень окисления комплексообразователя может быть положительной, отрицательной или равной нулю; при образовании комплексного соединения из более простых веществ она не меняется.

Координационное число определяется количеством лигандов и зависит от электронного строения центрального атома, от его степени окисления, размеров центрального атома и лигандов, условий образования комплексного соединения, температуры и других факторов. КЧ может принимать значения от 2 до 12. Чаще всего оно равно шести, несколько реже – четырем.

Под действием создаваемого ионом электрического поля молекулы воды определенным образом ориентируются и затем притягиваются к иону противоположно заряженным концом диполя. За счет такого притяжения в растворе образуется гидратированный ион.

Если впоследствии раствор будет концентрироваться из него станут выделяться кристаллы растворенного вещества, заключающие в своем составе данный ион. Если при этом непосредственно окружающие его в молекулы воды связаны с ним непрочно, то вода не войдет в состав кристалла.

Если связь иона с молекулами воды достаточно прочна, то в состав кристалла он войдет с некоторым числом молекул связанной «кристаллизационной» воды. В результате получится кристаллогидрат данного вещества, представляющий собой комплексное соединение.

62. Основные виды природных вод

Под понятием гидросферы объединяют все виды природных растворов, всю воду, находящуюся в трёх агрегатных состояниях, и воду, кот. входит в состав хим. соединений. К ней относят солёные воды, пресные воды, твёрдые воды, а также пронизанные водой или парами – воды литосферы и атмосферы.

Подземные воды после ледников вносят основной вклад в общий баланс пресных вод на планете.

Подземные воды образуются в зависимости от глубины залегания нескольких водоносных горизонтов. К ним относятся:

- Грунтовые
- Межпластовые
- Артезианские
- Карстовые

Состав которых определяется условиями их образования.

1. Озёра – водоёмы, не имеющие прямой связи с системой Мирового океана.

2. Болота – ландшафты с избыточным увлажнением, специфической влаголюбивой растительностью и процессами образования торфа. Хотя болота и содержат 90-97% воды и всего несколько % сухого органического в-ва, они не могут рассматриваться как водоёмы, т.к. преобладающая часть воды связана органическим в-вом торфа и растительностью.

3. Реки – в растворённом состоянии в хим. составе пресноводной воды преобладают след. катионы: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ . Анионы: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- .

4. Океаны и моря

+ вопрос 63

63. Особенности состава природных вод

Под понятием гидросферы объединяют все виды природных растворов, всю воду, находящуюся в трёх агрегатных состояниях, и воду, кот. входит в состав хим. соединений. К ней относят солёные воды, пресные воды, твёрдые воды, а также пронизанные водой или парами – воды литосферы и атмосферы.

➤ Подземные воды после ледников вносят основной вклад в общий баланс пресных вод на планете. Подземные воды, располагаясь под землей, образуют в зависимости от глубины залегания несколько водоносных горизонтов. К ним относятся грунтовые, межпластовые, артезианские, карстовые воды, состав которых определяется условиями их образования.

Атмосферные осадки, фильтруясь через поры водопроницаемых пород, скапливаясь над первым от поверхности водонепроницаемым пластом (глина, гранит и тд), образует первый водоносный горизонт. Такие воды называются грунтовыми. В РБ залегают в среднем на глубине 1,5-2 м. При фильтрации вода освобождается от взвешенных частиц и микроорганизмов и обогащается минеральными солями.

Состав подземных вод зависит от возможности питания их атмосферными осадками, от характеристик почв и подстилающих пород, с которыми контактирует

вода, от санитарного состояния других водоносных горизонтов. Их химический состав формируется в результате таких процессов, как:

- выщелачивание горных пород;
- растворение;
- сорбция;
- ионный обмен и тд.

Защищенность артезианских водоносных пород обеспечивает постоянство состава воды и почти полное отсутствие в них микроорганизмов.

Отличительной особенностью поверхностных природных вод является непостоянство их состава по сезонам года. На процесс формирования состава воды поверхностных водоемов влияют следующие факторы:

- * характеристика источников питания (подземные воды, родники, атмосферные осадки, притоки и тд)
- * взаимодействие атмосферных осадков, попадающих в водный объект с загрязненным воздухом и почвенным покровом
- * биологические процессы (биохимические реакции, процессы, протекающие с участием растений и гидробионтов и тд)
- * деятельность человека

➤ Поверхностные воды:

1. Озёра – водоёмы, не имеющие прямой связи с системой Мирового океана. По химическому составу воды озёр можно разделить на пресные и солёные. Состав воды пресных озёр обусловлен поступлением атмосферных, речных и подземных вод. В них концентрация солей невелика, а среди растворённых солей преобладают карбонат и гидрокарбонат кальция. В солёных водах крупных озёр (напр, Каспийское море) преобладают хлориды натрия, магния, кальция и сульфаты магния и натрия. Среди осадков, образующихся на дне озёр в результате химических и физико-химических процессов для пресноводных озёр характерно:

- * образование конкреций, состоящих из минералов гидроксидов железа и алюминия
- * образование глинисто-карбонатных отложений – «болотного мергеля»
- * осаждение мелкокристаллического кальцита
- * образование биогенного осадка – сапропеля; органические остатки после их разложения – ил.

2. Болота – ландшафты с избыточным увлажнением, специфической влаголюбивой растительностью и процессами образования торфа. Хотя болота и содержат 90-97% воды и всего несколько % сухого органического в-ва, они не могут рассматриваться как водоёмы, т.к. преобладающая часть воды связана органическим в-вом торфа и растительностью.

Существует 2 пути образования болот: зарастание озёр и заболачивание суши

3. Реки – в растворённом состоянии в хим. составе пресноводной воды преобладают след. катионы: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+}$. Анионы: $\text{HCO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2+} > \text{Cl}^{-}$. Общая концентрация ионов в воде низкая. Состав растворённых ионов зависит от состава подземных вод, дождевых осадков, сухих атмосферных выпадений, вклада реакций выветривания и разложения органического вещества в почвах и породах, протекание биохимических процессов и другое.

4. Океаны и моря являются крупнейшими резервуарами воды. В океанической воде обнаружены практически все элементы, но содержание их весьма различно. На 8 элементов приходится 99,8% массы воды Мирового океана: O, H, Cl, Na, Mg, S, Ca, K.

Среди катионов, присутствующих в воде Мирового океана, преобладающими являются $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$. Анионы: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^-$.

В воде открытого океана не зависимо от абсолютной концентрации количественные соотношения между главными компонентами основного солевого состава постоянны – закон Дитмара. Определив экспериментально концентрацию лишь 1 реперного компонента (наиболее показательного) можно рассчитать содержание остальных ионов. В качестве такого компонента выбрана хлористость.

Под хлористостью понимают число граммов ионов Cl^- , эквивалентное сумме ионов галогенов, содержащихся в 1 кг воды. [%о]- промилль.

Донные отложения более богаты. Со дна могут быть добыты железные руды, золото, янтарь, нефть, фосфорные руды и тд.

➤ Для среднего состава дождевой воды преобладающим катионом является Na^+ , а анионом – SO_4^{2-} .

Для речной и дождевой воды количество растворенных солей и соотношение между ними меняется в широких пределах в зависимости от территориальных особенностей.

Таким образом, все воды планеты представляют собой растворы разного состава и различной концентрации. Среди растворенных в воде веществ можно выделить 5 групп:

- 1 – главные ионы: катионы: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ . Анионы: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- .
- 2 – биогенные элементы, из которых состоят организмы: H, C, P, N и др.
- 3 – растворимые в воде газы: O_2 , N_2 , CO_2 , UV , инертные газы и др.
- 4 – микроэлементы: Cu, Se и др.
- 5 – органические вещества

64. Роль донных отложений в формировании качества водной среды

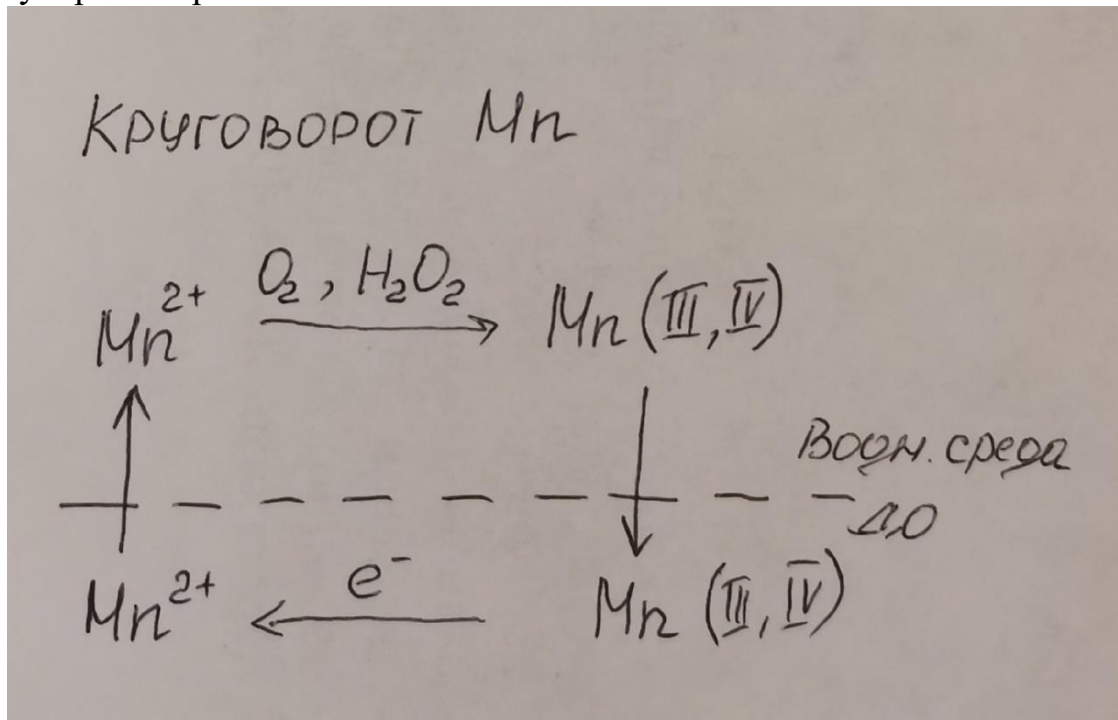
Донные отложения образуются из оседающих взвешенных веществ и отмирания водной растительности, живых организмов, илообразования за счет подмыва берегов и тд.

Донные отложения содержат большое количество веществ в высоко дисперсном состоянии и представляют собой хорошую питательную основу, на которой активно развиваются бактерии и более высокоорганизованные организмы.

В донных отложениях своя среда, свойства которых зависят от расстояния, от границы раздела “вода-донные отложения”. В них могут формироваться анаэробные и аэробные слои, между водой и донными отложениями происходят непрерывные процессы обмена, аккумуляции тяжелых металлов, других минералов и некоторых органических веществ, донные отложения способствуют самоочищению водной среды. Из д.отлож. в воду могут поступать ранние осевшие вещества в случае изменения гидродинамических условий.

Из донных отложений, могут переходить в воду, образовавшиеся в ней газы (H_2S , CH_4 , CO_2), перешедшие в растворенное состояние соединения N, P, некоторые металлов, карбонатов, сульфатов, хлоридов и др.

Донные отложения влияют на внутриводоемные окислительные процессы. Важную роль играют ионы Mn



Оксиды Mn (+2, +3) не растворенные в воде, в виде коллоидных частиц, поступаюая в донные отложения с оседающими частицами в анаэробных условиях.

Оксиды Mn восстанавливаются Mn (+2) и в силу слабых комплексообразовательных свойств в ДО не удерживается, поступает в толщу воды, где вновь окисляются.

Свежеобразованные оксиды марганца захватывают другие металлы, аналогичный круговорот с Fe.

ДО служат для водной среды источником биогенных элементов, хорошая растворимость минеральных форм N определяет их высокую подвижность в системе “вода-донные отложения”.

Способность фосфатов обратимо сорбироваться Fe_2O_3 способствует высокой аккумуляции ила по отношению к фосфору в аэробных условиях и снижению в анаэробных условиях.

При формировании анаэробных условий в поверхностном слое ила наблюдается резкое увеличение потока фосфора из ДО в толщу воды. С ростом трофности водоема потоки вещества в системе “вода-донные отложения” увеличиваются. Чем больше донная первичная продукция органического вещества, тем больше его осаждается и больше минерализуется в отложениях и возвращается в воду.

Время оборота в системе “вода-донные отложения” для азота 2-4 года, для фосфора - от 1 года до нескольких десятков лет в зависимости от трофности водоема. Чем больше трофность водоема, тем меньше время оборота фосфора, а

для соединений азота образуется корреляция, т.е. интенсивность обмена азота снижается с ростом продуктивности водоема.

При оценке экологического состояния водоема важная характеристика - редокс состояния ДО, содержащиеся и скорость образования в них веществ, эффективно взаимодействующих с H_2O_2 , каталитическая активность донных отложений в процессах с участием пероксида водорода, а также в процессах трансформации загрязняющих веществ. (конспект)

65. Прямые факторы формирования химического состава природных вод

Формирование химического состава природных вод – процесс обмена химическими веществами природных вод с другими средами в различных физико-географических условиях, в результате чего в природные воды переходят или извлекаются из них растворимые, газообразные, коллоидные и взвешенные вещества.

Факторы формирования химического состава делятся на прямые и косвенные.

Прямые факторы воздействуют на воду, т.е. действие веществ, которые обогащают воду растворимыми веществами или выделяют их из воды.

К прямым факторам относят породу и почву.

1) Породы. Группы пород по особенностям их воздействия на воду: соли, изверженные и метоморфичные породы, глинистые породы.

Соли: в земле растворимые соли (хлориды, сульфаты и карбонаты натрия, калия, кальция, магния). Хлориды, сульфаты и карбонаты являются главным источником формирования минерализации поверхностных вод.

Изверженные и метоморфичные породы: Большинство изверженных пород – алюмосиликаты и продукты их разрушения. Основными породообразующими минералами являются полевой шпат и слюды.

Глинистые минералы - осадочные породы, они сложны по минералогическому и химическому составу, по степени дисперсности близки к коллоидам.

2) Почвы.

Отличием почвы от породы является то, что в ее составе кроме минеральных компонентов входят органические и органо-минеральные составляющие.

В минеральную часть почвы входят мелкий обломочный материал, высокодисперсные глинистые материалы.

Органическая часть – продукты распада растений и живых организмов.

Весь материал пропитан почвенным раствором и находится в взаимодействии с твердой частью почвы и газами.

66. Косвенные факторы формирования химического состава природных вод

Формирование химического состава природных вод – это процесс обмена химическими веществами природных вод с другими природными средами (атмосфера, породы, почвы, растительный и животный мир) в различных физико-географических условиях, в результате чего в природные воды переходят или извлекаются из них растворенные, газообразные, коллоидные и взвешенные вещества.

Факторы, определяющие формирование химического состава природных вод, могут быть разделены на две основные группы.

К первой группе следует отнести прямые факторы, непосредственно воздействующие на воду (т.е. действие веществ, которые могут обогащать воду растворимыми соединениями, или, наоборот, выделять их из воды): горные породы, почвы, живые организмы также деятельность человека.

Ко второй группе относятся косвенные факторы, определяющие условия, в которых протекает взаимодействие веществ с водой: климат, рельеф, водный режим, растительность, гидродинамические условия и пр.

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

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

1) Климат

Климат имеет огромное значение для химического состава природных вод. Он прежде всего определяет баланс тепла и влаги, от которого зависит увлажненность местности и объем водного стока, а следовательно, и разбавление или концентрирование природных растворов и возможность растворения веществ или выпадения их в осадок.

С климатическими условиями связано направление движения почвенных и грунтовых растворов вблизи поверхности земли. От климатических характеристик также зависят условия взаимодействия воды с породами, процесс выветривания горных пород, тип почвообразования и растительности и характер разложения последней, что в свою очередь влияет на формирование минерализации воды.

Климатические условия определяют не только количество, но и характер атмосферных осадков (дождь или снег), их распределение в течение года, условия миграции различных элементов, промерзаемость почвы, существование многолетней мерзлоты, с чем тесно связан гидрохимический режим природных вод на поверхности земли и вблизи нее. На минерализацию и состав малорастворимых веществ влияет и замерзание воды.

Климат создает общий фон, на котором происходит большинство процессов, влияющих на формирование химического состава природных вод.

2) Рельеф

Рельеф местности косвенно влияет на минерализацию воды, способствуя вымыванию солей из толщи пород. Глубина эрозионного вреза реки облегчает поступление в реку более минерализованных грунтовых вод нижних горизонтов. Этому же способствуют и другие виды депрессий (речные долины, балки, овраги), улучшающие дренирование водосбора.

Рельеф, влияя на скорость отекания воды, определяет время ее контакта с почвами и породами, скорость фильтрации через них и возможность заболачивания.

3) Водный режим

Водный (гидрологический) режим имеет существенное значение в формировании химического состава природных вод и в то же время в свою очередь зависит от ряда физико-географических условий.

Химический состав воды рек зависит от времени наступления половодья, его продолжительности, характера их питания. На изменение химического состава воды рек влияет также и их протяженность, которая определяет различие гидрологического режима отдельных частей реки, наличие притоков, протекание реки через водоём и др. Наличие стока из озера определяет минерализацию воды, водообмен между отдельными его частями. Минерализация подземных вод очень сильно зависит от степени влияния поверхностных вод на данный водоносный горизонт, наличия трещин, скорости движения воды в породах.

Огромное влияние на химический состав воды и его изменение с течением времени оказывают источники питания водного объекта и их соотношение. В период максимума снегового питания вода в реках, озерах и водохранилищах имеет более низкую минерализацию, чем в период, когда большая часть питания осуществляется за счет грунтовых и подземных вод.

Химический состав воды в водоемах и водотоках не может быть одинаковым на всем их протяжении. Изменения, происходящие в течение года в характере питания, интенсивности инсоляции, испарении, интенсивности биологических процессов, создают непрерывное изменение химического состава воды во времени – в течение года и даже суток. Поэтому химический состав природных вод так разнообразен.

4) Донные отложения.

Донные отложения образуются из оседающих взвешенных веществ, а так же в результате отмирания водной растительности, живых организмов, илообразование за счет подмыва и разрушения берегов.

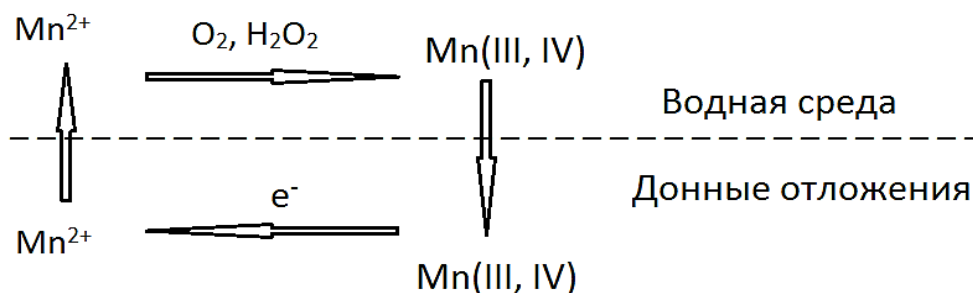
Донные отложения содержат большое количество веществ в высокодисперсном состоянии, представляющих собой хорошую питательную основу на которой активно развиваются бактерии и более высокоорганизованные живые организмы.

В донных отложениях создается своя среда, свойства которой зависят от расстояния, границы раздела «вода-донные отложения». В зависимости от мощности донных отложений в них могут формироваться как аэробные, так и анаэробные слои.

Между донными отложениями и водой происходит непрерывный процесс обмена, аккумуляция тяжелых металлов, других минеральных и некоторых органических веществ. Донные отложения способствуют самоочищению водной среды. Из донных отложений в воду могут поступать ранее осевшие вещества в случае изменения гидродинамических условий. Кроме того из донных отложений могут переходить в воду образующиеся в иле газы (CO_2 , CH_4 , H_2S). Перешедшие в растворенные состояния соединения N, P, некоторые металлы, карбонаты, сульфаты, хлориды и др.

Донные отложения влияют на внутриводоемные окислительные процессы.

Важную роль при этом играют ионы марганца.



Оксиды Mn(III, IV) не растворимы в воде и находятся в виде коллоидных частиц. Поступая в донные отложения с оседающими частицами в анаэробных условиях оксид Mn восстанавливается до Mn^{2+} , который в силу выраженных комплексообразовательных свойств в донных отложениях не удерживается, поступает в толщу воды, где вновь окисляется.

Свежеобразованные оксиды Mn эффективно захватывают другие металлы.

Аналогичный круговорот, но менее эффективный совершают ионы железа.

Процесс окисления ионов Mn до Mn(III, IV) это микробиологический процесс.

Донные отложения служат для водной среды источником биогенных элементов. Хорошая растворимость минеральных форм азота определяет их высокую подвижность в системе «вода-донные отложения»

Способность фосфатов обратимо сорбироваться с $Fe(OH)_3$ способствует высокой аккумулярующей способности ила донных отложений по отношению к фосфору в аэробных условиях и заметному ее уменьшения в анаэробной среде.

При формировании анаэробных условий в поверхностном слое ила наблюдается резкое, кратковременное увеличение потока фосфора из донных отложений в толщу воды. С ростом трофности водоема потоки вещества в системе «вода-донные отложения» увеличиваются. Чем больше первичная продукция органического вещества, тем больше его седиментация, больше минерализуется в отложениях и возвращается в воду.

Время оборота в система «вода-донные отложения» 2-4 года, для фосфора от года до нескольких десятков лет в зависимости от трофности водоема. Чем более высокотрофен водоем, тем меньше время оборота фосфора. Для соединений азота наблюдается обратная корреляция (интенсивность уменьшается с ростом продуктивности водоема)

При оценке экологического состояния водоема важной характеристикой является редокс-состояние донных отложений, содержание и скорости образования в них веществ, эффективно взаимодействующих с H_2O_2 , каталитическая активность донных отложениях в процессах с участием пероксида водорода, а так же в процессах трансформации загрязняющих веществ.

Файл + конспект

67.Плодородие почвы

Почвы представляют собой сложную особую биокосную оболочку земного шара, покрывающую сушу материков. Почва активно участвует в круговороте веществ и энергии в природе, поддерживает газовый состав атмосферы Земли. Горные породы, подвергаясь воздействию многих поколений живых организмов, испытывая длительное влияние атмосферы и гидросферы, преобразуются в

почвенный покров. Почвы имеют особый органоминеральный состав. В процессе почвообразования происходит накопление гумуса и других сложных органических соединений. Почвы обогащаются также биогенными вторичными алюмоносиликатными и силикатными минералами, биофильными элементами и таким образом, приобретают специфические свойства.

Плодородие – способность обеспечивать рост и продуктивность растений, то есть производить урожай. Это свойство почвы служит основным условием продуктивности фитоценозов и сельского хозяйства со всеми его отраслями.

Основными химическими и физическими свойствами, характеризующими плодородие почв, являются:

- содержание и состав гумуса, его запасы, мощность гумусового слоя; - содержание доступных элементов питания;
- показатели физических свойств почвы – плотность, влагоемкость, водопроницаемость, аэрация;
- морфологическое строение профиля почв – мощность пахотного горизонта и в целом гумусового профиля;
- физико-химические свойства почв – реакция почвы, емкость поглощения, состав обменных катионов, степень насыщенности основаниями, уровень токсичных веществ (подвижных форм алюминия и марганца), показатели солевого режима.

Соотношение химических элементов в живом веществе и горных породах различно. В почвах постоянно аккумулируются, одновременно закрепляются и переходят в подвижное состояние биогенные химические элементы, обеспечивающие жизнь. Важнейшая особенность почвы, основа ее плодородия – избирательное накопление необходимых элементов в почвенных слоях, которое возможно только при участии живых организмов, главным образом, растений. Они, накапливая в своем веществе элементы-биофилы, затем передают их почвенному гумусу и другим соединениям, тем самым, улучшая среду своего обитания.

Плодородие - это способность почвы удовлетворять потребность конкретных растений в элементах питания, воде, обеспечивать их корневые системы воздухом и теплом. При этом под почвенным питанием понимается обеспечение растений минеральными формами P, N, K, Ca, Mg, Na. Почва считается плодородной, если растения на ней не страдают от холода и перегрева, а корневые системы получают в нужном количестве элементы питания, воду, не испытывают недостатка в кислороде воздуха.

Недостаток или избыток одного из слагаемых компонентов плодородия ограничивает возможности получения урожая и часто приводит к гибели растений. Возникновение плодородия почв связано с естественным почвообразованием, поэтому каждой почве присуще природное или естественное плодородие. Если почва распахивается либо используется под кормовые угодья, она включается в сельскохозяйственное производство. Её природное плодородие начинает проявляться в продуктивности сельскохозяйственных угодий. Этот вид плодородия часто называют эффективным, в котором объединяются естественное и искусственное плодородие.

Искусственное плодородие создается человеком, его разносторонним воздействием на природу почвы. Плодородие почвы проявляется в двух формах. Во-

первых, плодородие почвы выражается в продуктивности (урожайности) произрастающих на ней растений, в количестве синтезируемой фитомассы. Во-вторых, плодородие почвы выражается в богатстве элементами питания, гумусом, в растительно-экологических свойствах и их количественно-качественных особенностях. В данном случае плодородие определяется содержанием в почвах азота, фосфора, калия и других биогенных элементов, необходимых для питания растений и поддержания их различных физиологических функций.

68. Факторы, влияющие на плодородие почвы. Биологические факторы плодородия почвы. Почвенная биота. Фитосанитарное состояние почвы

(книга – стр. 118 – 128)

Органическое вещество образуется из отмерших остатков растений, микроорганизмов, почвенных животных и продуктов их жизнедеятельности.

В почве при выращивании растений происходят одновременно два противоположных процесса: синтез (и накопление) органического вещества и его разрушение.

На ход и скорость разложения влияют, во-первых, внешние условия среды: влажность, температура, pH почвы, содержание в ней кислорода и питательных веществ и, во-вторых, химический состав растительных остатков.

Преобразование первичного органического вещества в почве происходит в несколько этапов:

1 этап. Химическое взаимодействие между отдельными веществами отмершего растения.

2 этап. Механическая подготовка и перемешивание с почвой растительных остатков с помощью почвенной фауны.

3 этап. Минерализация органического вещества с помощью микроорганизмов.

Конечными продуктами превращений первичного органического вещества являются минеральные продукты (углекислый газ, вода, нитраты, фосфаты, в анаэробных условиях вода и метан).

Часть продуктов разложения первичного органического вещества превращается в гумусовые вещества.

Процесс гумификации – это совокупность биохимических и физико-химических процессов разложения органических остатков во влажной среде и при затрудненном доступе кислорода, приводит к образованию гумуса.

Гумус – часть органических веществ почвы, которая потеряла анатомическое строение исходных растительных остатков, формирует гумусовые горизонты, прокрашивая их в темный цвет.

В состав почвы входят: минеральная основа (50-60%), органическое вещество (до 10%), воздух (15-25 %) и вода (25-35 %).

В классе гумусовых веществ выделяют три группы: гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумины.

Гуминовые кислоты – высокомолекулярные азтсодержащие темноокрашенные органические вещества. Практически не растворимы в воде и

минеральных кислотах. При взаимодействии с катионами металлов образуют соли – гуматы.

Фульвокислоты – это азотсодержащие высокомолекулярные органические кислоты, отличаются светлой окраской, растворимостью в кислотах, хорошо растворимы в воде. Разрушают минеральную часть почвы. Гуминовые кислоты как бы ингибируют агрессивность фульвокислот. Образуют соли – фульваты.

Гумины – часть гумусовых веществ, которые не растворимы ни в одном растворителе. Представлены комплексом гуминовых, фульвокислот и их органоминеральных производных, связанных с минеральной частью.

Гумусовые вещества выполняют в биосфере функции:

1. Аккумулятивная. Заключается в накоплении элементов и энергии, необходимых живым организмам.

2. Транспортная. Заключается в формировании геохимических потоков минеральных и органических веществ, преимущественно в водных средах, за счет образования устойчивых, но сравнительно легкорастворимых комплексных соединений гумусовых кислот с катионами металлов или гидроксидами. Противоречивость 2-ух функций обеспечивает многообразие влияния гумусовых веществ на почву.

3. Регуляторная. Формирование почвенной структуры, свойств почвы, регулирование реакций ионного обмена, регулирование теплового режима почв и атмосферы и др.

4. Протекторная. Заключается в способности гумусовых веществ связывать в малоподвижные или труднодиссоциирующие соединения токсичные и радиоактивные элементы, а также их соединения.

5. Физиологическая. Различные гумусовые вещества могут стимулировать прорастание семян, активизировать дыхание растений, повышать продуктивность скота и птицы.

Почвенная биота. Живые организмы – обязательный компонент почвы. Доминирующее значение принадлежит микроорганизмам (бактерии, грибы, водоросли), а также животным организмам – червям.

Почвенные организмы разрушают отмершие остатки растений и животных. Некоторые микроорганизмы усваивают азот атмосферы и обогащают им почву.

Организмы способствуют перемещению веществ по профилю почвы. Важнейшая функция почвенных организмов – создание прочной комковатой структуры почвы пахотного слоя.

Для оценки деятельности почвенной биоты используют показатель «биологической активности почвы». Под этим понятием понимают, в одних случаях, общую биогенность почвы по общему содержанию микроорганизмов, в других случаях – по учету результатов деятельности почвенных организмов. Наиболее универсальный показатель деятельности организмов – продуцирование ими диоксида углерода. Интенсивность газообмена определяют косвенно по количеству выделившегося из почвы углекислого газа. Чем больше было количество микроорганизмов в почве и больше разложилось органического вещества, тем больше выделилось CO_2 из почвы.

Фитосанитарное состояние почв. Плодородие почвы в значительной степени определяется фитосанитарным состоянием почвы, т. е. чистотой почвы от сорняков, вредителей, болезнетворных инфекций, а также токсичных веществ, выделяемых растениями, микрофлорой и продуктами разложения. Фитотоксичность обусловлена накоплением физиологически активных веществ. При низких концентрациях фитотоксичных веществ в почве обнаруживается стимулирующий эффект, но при увеличении их содержания наступает сильное угнетение роста растений или прорастания семян.

69. Химический состав и свойства почвы

Почвы представляют собой сложную особую биокосную оболочку земного шара, покрывающего сушу материков. Почва активно участвует в круговороте веществ и энергии в природе, поддерживает газовый состав атмосферы Земли. Горные породы, подвергаясь воздействию многих поколений живых организмов, испытывая длительное влияние атмосферы и гидросферы, преобразуются в почвенный покров. Почвы имеют особый органо-минеральный состав. В процессе почвообразования происходит накопление гумуса и других сложных органических соединений. Почвы обогащаются также биогенными вторичными алюмосиликатными и силикатными минералами, биофильными элементами и таким образом, приобретают специфические свойства.

Почва является средой и основным условием развития растений. Поэтому большое значение имеют свойства почвы, создающие определённые экологические условия, среду для жизнедеятельности растений. К ним относят реакцию среды (рН), гранулометрический состав, физические свойства, каменистость, солонцеватость, увлажненность.

Механический состав почвы является важной характеристикой, необходимой для определения производственной ценности почвы, ее плодородия, способов обработки и т. д. От механического состава почвы зависят почти все физические и физико-механические свойства почвы: влагоемкость, водопроницаемость, порозность, воздушный и тепловой режим, водоподъемная сила и др. Развитая почва представляет собой смесь механических элементов трех видов: минеральные, органические и органо-минеральные частицы.

Водные свойства почвы. Водоподъемная способность почвы обуславливается капиллярным подъемом воды. Высота подъема, зависит от структурных особенностей почвы, ее гранулометрического состава, формы зерен, их минерального состава и др.

Водопроницаемость представляет собой способность почвы пропускать через себя воду. Величина водопроницаемости почв весьма изменчива и в значительной мере зависит от их влажности. При поступлении воды в почву вначале она быстро поглощается в результате образования пленочной и капиллярной форм почвенной воды. В дальнейшем происходит только процесс просачивания (фильтрации) воды, в котором принимает участие лишь гравитационная вода.

Влагоемкость почвы – это количество воды, удерживаемое почвой. Полная влагоемкость отвечает состоянию полного насыщения почвы водой, когда все

поры, как капиллярные, так и более крупные, заполнены водой. Доступность почвенной воды для растений. Осмотические силы, благодаря которым растения всасывают воду корневой системой, значительно меньше, чем силы поверхностного притяжения. Поэтому гигроскопическая вода в почве недоступна для растений. Основной формой почвенной воды, служащей для питания растений, является капиллярная.

Набухаемость почвы происходит за счет оболочек связанной воды, которые формируются вокруг коллоидных и глинистых частиц. Эти оболочки уменьшают силы сцепления между частицами, раздвигают их и способствуют увеличению объема почвы. В основном величина и характер набухания почвы зависят от минералогического состава почвы, в частности от содержания вторичных минералов типа монтмориillonита, имеющих подвижную кристаллическую решетку.

Важной характеристикой почвы является ее способность поглощать солнечное тепло. От этого зависит тепловой режим почвы в целом, что влияет на развитие растений, которое происходит в определенных условиях температурного режима. Изменения температурного режима почвы в сторону повышения или понижения могут отрицательно сказаться на прорастании семян и последующем развитии растений.

Важной характеристикой химических свойств почв является степень их кислотности. Кислотность почв определяется величиной концентрации ионов водорода в почвенном растворе. Величина pH почвенного раствора изменяется от 3 до 9. Степень кислотности почв является важным показателем, так как определяет многие генетические и производственные качества почвы.

В зависимости от степени кислотности почвенных растворов в почве растворяются различные легко- и средне растворимые соединения. В кислых почвах отсутствуют хлориды, сульфаты, карбонаты. В нейтральных почвах присутствуют карбонаты и следы сульфатов. В почвах с щелочной реакцией накапливаются карбонаты, сульфаты и хлориды.

70. Показатели, используемые для характеристики плодородия почвы. Механический состав почвы. Водные свойства почвы. Набухаемость почвы

Почва является средой и основным условием развития растений. Поэтому большое значение имеют свойства почвы, создающие определённые экологические условия, среду для жизнедеятельности растений.

К ним относят реакцию среды (pH), гранулометрический состав, физические свойства, каменистость, солонцеватость, увлажненность.

Механический состав почвы является важной характеристикой, необходимой для определения производственной ценности почвы, ее плодородия, способов обработки и т.д. От механического состава почвы зависят почти все физические и физико-механические свойства почвы: влагоемкость, водопроницаемость, порозность, воздушный и тепловой режим, водоподъемная сила и др.

Развитая почва представляет собой смесь механических элементов трех видов: минеральные, органические и органо-минеральные частицы. В минеральных почвах преобладают минеральные механические частицы разной формы и размера, разного

химического и минералогического состава. Относительное содержание в почве и породе механических элементов (фракций) называется гранулометрическим составом.

Механические частицы почвы больше 1 мм в диаметре называют скелетом почвы, частицы меньше 1 мм – мелкоземом. Мелкозем подразделяют на физический песок (частицы больше 0,01 мм) и физическую глину (частицы меньше 0,01 мм).

В зависимости от содержания физического песка и физической глины почвы могут быть песчаными, супесчаными, суглинистыми, глинами.

Гранулометрический состав почвы, прежде всего, определяет поглотительные (сорбционные) свойства почвы. Тонкодисперсные частицы обладают высокой емкостью поглощения. С измельчением частиц возрастают их гигроскопичность, влагоемкость, пластичность и другие технологические свойства. Частицы менее 0,001 мм обладают четко выраженной коагуляционной способностью. Эта способность механических тонкодисперсных частиц исключительно важна при структурообразовании. Они вследствие высокой поглотительной способности содержат наибольшее количество гумуса.

По мере увеличения дисперсности частиц в них резко уменьшается содержание кислорода и возрастает количество железа, алюминия, кальция, магния, калия и натрия.

Частицы меньше 0,001 мм – наиболее ценная часть рыхлых пород и почв, поскольку в них содержатся основные запасы зольных питательных элементов.

Гранулометрический состав влияет и на твердость почвы. Высокая твердость почвы препятствует росту проростков и корней растений, а нередко является и причиной гибели растений.

Необходимо иметь в виду, что для разных почвенных типов, сильно различающихся по всему диапазону факторов плодородия, оценка гранулометрического состава как фактора плодородия может значительно различаться.

Крупные и тонкодисперсные минеральные частицы, остатки животных и растительных организмов, а так же специфические почвенные, органические соединения образуют сложную структуру с обилием пустот и пор разной конфигурации. Пористая почвенная масса, проницаемая для воды и воздуха, является своеобразным природным фильтром.

Водные свойства почвы. Водоподъемная способность почвы обуславливается капиллярным подъемом воды. Высота подъема, зависит от структурных особенностей почвы, ее гранулометрического состава, формы зерен, их минерального состава и др.

Водопроницаемость представляет собой способность почвы пропускать через себя воду. Величина водопроницаемости почв изменчива и в значительной мере зависит от их влажности. При поступлении воды в почву вначале она быстро поглощается в результате образования пленочной и капиллярной форм почвенной воды. В дальнейшем происходит только процесс просачивания (фильтрации) воды, в котором принимает участие лишь гравитационная вода.

Влагоемкость почвы – это количество воды, удерживаемое почвой. Полная влагоемкость отвечает состоянию полного насыщения почвы водой, когда все поры, как капиллярные, так и более крупные, заполнены водой.

Доступность почвенной воды для растений. Осмотические силы, благодаря которым растения всасывают воду корневой системой, значительно меньшие, чем силы поверхностного притяжения. Поэтому гигроскопическая вода в почве недоступна для растений. Основной формой почвенной воды, служащей для питания растений, является капиллярная.

Набухаемость почвы происходит за счет оболочек связанной воды, которые формируются вокруг коллоидных и глинистых частиц. Эти оболочки уменьшают силы сцепления между частицами, раздвигают их и способствуют увеличению объема почвы.

В основном величина и характер набухания почвы зависят от минералогического состава почвы, в частности от содержания вторичных минералов типа монтмориллонита, имеющих подвижную кристаллическую решетку

71. Поглотительная способность почвы

Поглотительная способность почвы — это свойство поглощать (задерживать в себе) газы, жидкости, солевые растворы и твердые частицы. Различают пять видов поглотительной способности почв: механическую, физическую, химическую, биологическую и физико-химическую.

Механическая поглотительная способность — свойство задерживать взвешенные частицы в процессе фильтрации воды через почву. В результате процесса механического поглощения в пойменных и орошаемых почвах образуется наилок, происходит очистка сточных вод от грубых примесей на полях фильтрации при миграции по профилю глинистых и коллоидных частиц, образуется иллювиальный горизонт.

Физическая поглотительная способность — изменение концентрации растворенного вещества в слое раствора, пограничном с твердой фазой почвы, обусловленное действием физических сил. Почвенные коллоиды (твердые частицы 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, например анионов, вблизи коллоидных частиц и увеличение их содержания в фильтрующемся растворе. В результате протекания этого процесса возможна потеря питательных компонентов почвы. Поэтому удобрения, например, содержащие ионы NO_3^- , не рекомендуется вносить в почву задолго до посева и осенью.

Химическая поглотительная способность — образование нерастворимых или малорастворимых солей в почвенных растворах. Очень часто эта способность почв проявляется в карбонатном горизонте при образовании кальцита — CaCO_3 . При внесении в почву фосфорных удобрений, например суперфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, возможно образование нерастворимых солей железа FePO_4 или кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Биологическая поглотительная способность — поглощение различных веществ из почвенного раствора живыми организмами. Существенной особенностью

этого процесса является избирательное поглощение определенных, наиболее важных для жизнедеятельности организмов веществ. Благодаря этой избирательной биологической способности растений в верхних горизонтах почвы вместе с гумусом аккумулируются многие биогенные элементы.

Физико-химическая (или обменная) поглотительная способность — свойство почвы эквивалентно обменивать ионы почвенного раствора и твердой фазы почв. На поверхности частиц твердой фазы почв присутствуют активные центры, имеющие положительный или отрицательный заряд. Поэтому по характеру ионообменной способности почвы следует отнести к амфиболитам. Однако практически во всех видах почв количество активных центров, имеющих отрицательный заряд, значительно больше, чем заряженных положительно, поэтому для почв характерна преимущественно катионообменная способность.

72.Использование поглотительных свойств природных материалов в природоохранной деятельности

Практически все тяжелые металлы поливалентны, хорошо сорбируются биотой почвы и образуют с имеющимися в пахотном слое фосфатами и гидроксидами плохо растворимые вещества, что способствует их накоплению в почвах.

Поглотительная способность почв увеличивается с повышением их дисперсности, ростом органических соединений (гумуса) и приближением реакции почвенного раствора к нейтральной

Область применения природных материалов: используют для очистки сточных вод от соединений Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, и др.

Для предотвращения загрязнения подземных вод в настоящее время ложе и боковые стенки прудов (накопителей) сточных вод промышленных предприятий принято изготавливать из антифильтрационных композиций, в состав которых входят глинистые материалы.

Одной из важнейших характеристик природных материалов является поглотительная емкость (ПЕ), показывающая количество вещества, которое может удерживаться единицей массы природного материала.

Книга с. 66-68

73.Общая характеристика процессов выветривания минералов

Процесс разрушения минералов и горных пород на поверхности земли называют выветриванием(гипергенезом). Под выветриванием понимают сумму процессов преобразования твёрдого вещества земной коры на поверхности суши под влиянием воды, воздуха, колебаний температуры и жизнедеятельности организмов.

Сущность этих процессов заключается в перегруппировке атомов и образований новых устойчивых к условиям земной поверхности соединений.

2 типа выветривания:

1.физическое(механическое)

2.химическое

Физическое выветривание является механическим процессом, в результате которого порода размельчается до частиц меньшего размера без существенного изменения в химическом составе.

Частые изменения температуры, морозные выветривания с образованием морозоустойчивых трещин, солевое растрескивание пород, расширение воды в процессе замерзания, воздух корней растений, ледниковая деятельность, оползни, истирание песком обуславливается разрыхлением структуры и расползанием пород на минеральные зерна.

Химическое выветривание- это разрыхление пород под действием кислорода воздуха, воды, диоксид углерода, органических кислот, сопровождающееся изменением их состава.

Часто выделяют третий тип выветривания- это биологическое, но этот процесс связан либо с физическим действием (например, давление корней растений), либо с химическим (например, воздух органических кислот, выделяемый корнями растений). В зависимости от климатической зоны, времени года и местных условий, процессы выветривания различных типов протекает с разной интенсивностью.

Механизмы химического выветривания

1. Растворение

Простейшая реакция выветривания — это растворение минералов (например, при разрыве ионных связей, которые соединяют ионы натрия и хлора в галите)



2. Окисление

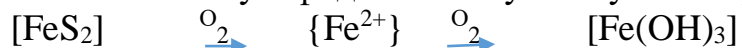
а) неорганических веществ

Свободный кислород играет большую роль при разложении веществ в восстановленной форме. Например, окисление восстановленного железа и серы в пирите приводит к образованию сильной серной кислоты



Сульфиды часто встречаются в глинистых породах, рудных жилах и угольных отложениях. При разработке рудных и угольных месторождений сульфид остаётся в отработанной породе, которая накапливается в отвалах. Такие отвалы пустой породы имеют большие поверхности, подверженные влиянию атмосферы, где окисление сульфидов происходит быстро, кроме того, заброшенные рудные выработки быстро затопляются грунтовыми водами. Образование серной кислоты делает дренажные воды с заброшенных рудников сильно кислыми (pH=1-2). Такая кислотность может увеличить растворения алюминия и стать причиной токсичности для водных экосистем.

В окислении сульфидов также участвуют микроорганизмы:

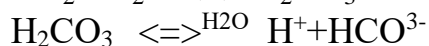
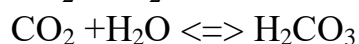


Бактерии используют соединения железа в целях получения энергии для своего метаболизма. Поскольку эти бактерии извлекают энергию при окислении неорганических веществ, они развиваются там, где нет органических веществ, используя в качестве источника углерода CO_2 .

Для редуцирования 1 группы клеточного углерода должно быть окислено примерно 220 грамм Fe^{2+} . Поэтому там, где живут железистоокисленные бактерии, образуются большие отложения $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

б) органические вещества

Окисление восстановленного органического вещества катализируется микроорганизмами. Окисление бактерий органического вещества до CO_2 важно с точки зрения образования кислотности. Органическое вещество представлено обобщенной формулой- CH_2O



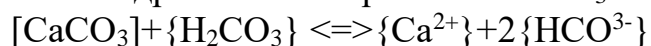
Эти реакции могут понизить водный pH почв от 5-6 (значение, которое установлено при равновесии с атмосферным CO_2) до 4-5. Продукты частичного разложения гумуса содержат карбоксильные и фенольные группы, при диссоциации которых образуются ионы водорода



2. Кислотный гидролиз

pH почв в естественных условиях уменьшаются в результате растворения атмосферного CO_2 в дождевой воде, растворения почвенного CO_2 с образованием угольной кислоты, а также растворения диоксида серы с образованием H_2S и серной кислоты.

Реакцию между минеральным и кислым реагентом обычно называют кислотный гидролиз. Выветривание CaCO_3 описывает следующая реакция:



Процесс зависит от количества доступного CO_2 . Избыток CO_2 вызывает образование большого количества угольной кислоты, которая растворяет CaCO_3 (прямая реакция) и наоборот, недостаток CO_2 стимулирует обратную реакцию и осаждение CaCO_3 . Образованные в пещерах сталактиты и сталагмиты являются примерами осаждения карбоната CO_2 , вызванное дегазацией CO_2 из грунтовых вод. На скорость реакции выветривания влияет рельеф суши, климат, состав воды, тип материнской породы, кинетика реакции отдельных минералов, живые организмы, а также свойства минеральных и горных пород.

74. Гумус. Состав гумуса

Гумус – часть органических веществ почвы, которая потеряла анатомическое строение исходных растительных остатков, подверглась в почве процессам гумификации и формирует гумусовые горизонты, равномерно прокрашивая их минеральную массу в темный цвет. Гумус находится в коллоидном состоянии, обладает большой поверхностью частиц. В состав почвы входят 4 важных структурных компонента: минеральная основа, органическое вещество, воздух и вода. В классе гумусовых веществ выделяют 3 группы: гуминовые кислоты (высокомолекулярные азотсодержащие темноокрашенные органические вещества. Максимальное количество содержится в чернозёме. Образуются при бактериальном разложении отмерших растительных остатков. В состав молекул входят карбонильные и карбоксильные группы, спиртовые и фенольные гидроксилы. Эти

кислоты практически не растворимы в воде и минеральных кислотах. При взаимодействии с катионами аммония образует гуматы. Они легко мигрируют по почвенному профилю); фульвокислоты (азотсодержащие высокомолекулярные органические кислоты, светлоокрашенные и с более низким содержанием углерода. Растворимы в кислотах и в воде. Взаимодействия с минеральной частью образует фульваты); гумины (часть гумусовых веществ, которые не растворимы ни в одном растворителе. Представлены комплексом гуминовых, фульвокислот и их органоминеральных производных).

75. Функции, которые выполняют гумусовые вещества в биосфере

1. Аккумулятивная функция. Накопление химических элементов и энергии, необходимых живым организмам.

2. Транспортная функция. Формирование геохимических потоков минеральных и органических веществ, преимущественно в водных средах, за счет образования устойчивых, но сравнительно легкорастворимых комплексных соединений гумусовых кислот с катионами металлов или гидроксидами.

3. Регуляторная функция. В регуляторной функции гумусовых веществ можно выделить несколько главных составляющих:

- формирование почвенной структуры и водно-физических свойств почв;
- регулирование реакций ионного обмена между твердыми и жидкими фазами;
- влияние на кислотно-основные и окислительно-восстановительные режимы;
- регулирование условий питания живых организмов путем изменения растворимости минеральных компонентов;
- регулирование теплового режима почв и атмосферы, включая проявления парникового эффекта.

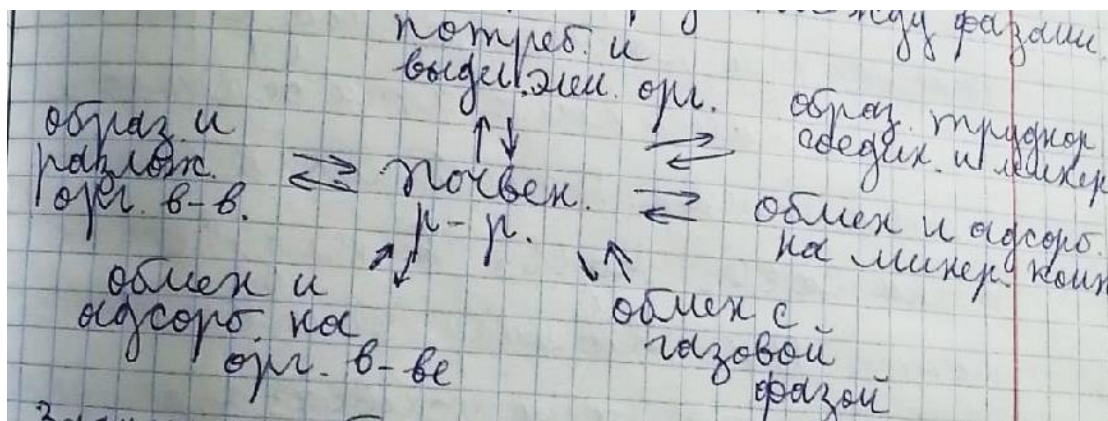
4. Протекторная. Заключается в способности гумусовых веществ связывать в малоподвижные или труднодиссоциирующие соединения токсичные и радиоактивные элементы, а также соединения (например, пестициды, углеводороды, фенолы), негативно влияющие на экологическую ситуацию.

5. Физиологическая функция. Стимулируют прорастание семян, активизируют дыхание растений, повышают продуктивность крупного рогатого скота, птицы.

76. Миграция и трансформация загрязняющих веществ в почве

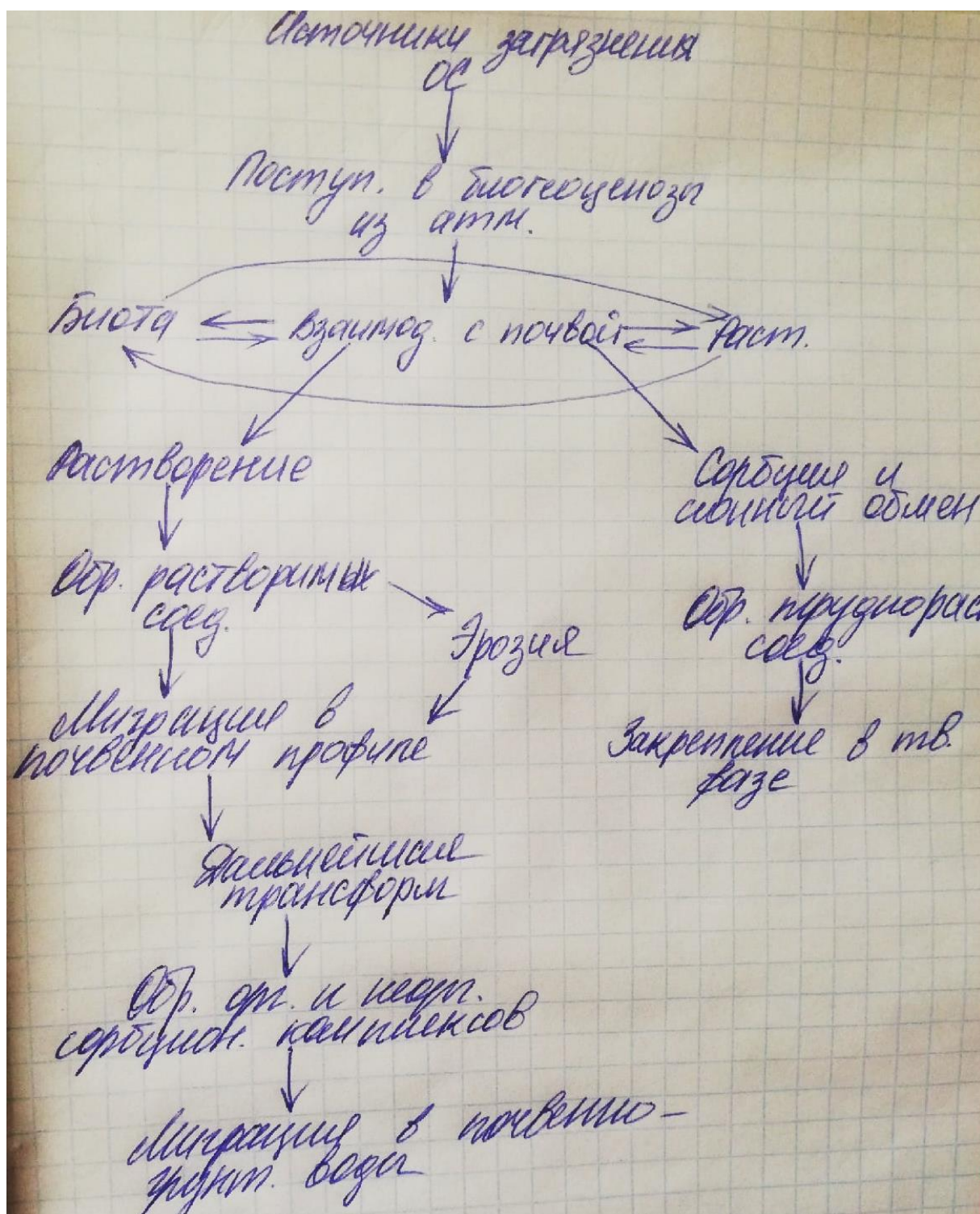
Почва – это открытая система, потоки вещества и энергии которой связан с приземной атмосферой, растительностью, поверхностью и почвенно-грунтовыми водами. В число важных процессов, обуславливающих распределение элементов, входит выщелачивание из почвы, осаждение, включение в минералы, сорбция компонентами почвы и др.

В почвенной среде одновременно протекают разнообразные процессы взаимодействия между твердыми и газообразными фазами почвы, живыми организмами и почвенным раствором, от которых зависит преобладающая форма соединений элемента и характер его распределения между фазами.



Знание преобладающих реакций и форм соединений позволяет прогнозировать реакцию природных и техногенных элементов между компонентами биосферы. Химические свойства элементов имеют ведущую роль при миграции. Наиболее важное значение имеют реакции соединений. Химические соединения с ионными связями в почвенных растворах диссоциируют и мигрируют в форме ионов. Низкая растворимость кремний и алюмокислотных соединений в воде в условиях земной поверхности препятствует их активной миграции. Наиболее низкая растворимость имеют сульфиды переходных элементов. Соединения с преобладающими ковалентными связями иногда хорошо растворимы в воде, однако слабо диссоциируют в водных растворах. Осаждение хорошо растворимых соединений и образование твердой фазы возможно при концентрировании водных растворов в условиях малого количества атмосферных осадков и повышенной температуре. Для слабо растворимых соединений типа карбонатов кальция и магния выпадение в осадок контролируется ПР. На миграцию элементов в почве влияют и физико-химические условия: значение pH среды, ОВП, состав почвы.

Миграция и трансформация ЗВ в почве:



Практически все процессы, протекающие в почвах имеют сложный комплекс, что обусловлено специфичностью почв как природного тела. Химические особенности почв:

- полихимизм
- гетерогенность и полидесперстность

77. Миграция и трансформация тяжелых металлов в почве

Тяжелые металлы, попадающие в почву или находящиеся в ней, подвергаются различным превращениям. Основными процессами, в которые вовлечены тяжелые металлы, являются процессы сорбции, миграции, трансформации, поглощения

растениями, выноса в грунтовые воды и включения в биогеохимические круговороты. На взаимодействие тяжелых металлов с почвой оказывают влияние различные факторы. Выбросы, поступающие в почву из атмосферы вокруг предприятий черной и цветной металлургии, связываются в верхних слоях почвы. Они в основном в основном представлены оксидами тяжелых металлов. Попадая в почву оксиды металлов вступают во взаимодействие с компонентами почвенного раствора, при этом протекает реакция: $MeO + 2H^+ = Me^{2+} + H_2O$.

Затем катионы тяжелых металлов могут взаимодействовать с такими ионами почвенного раствора, как H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , S_2^- , Cl^- и другие, в результате чего образуются соединения разной растворимости. Считается, что концентрация тяжелых металлов в почвенных растворах ограничивается растворимостью труднорастворимых соединений тяжелых металлов. Для характеристики процессов обычно используется показатель произведения растворимости. Однако в реальных условиях при расчете произведений растворимости солей тяжелых металлов следует учитывать участие ионов этих солей в побочных реакциях с другими ионами, присутствующими в растворе (в частности, комплексообразование катиона и протонизация аниона). Катионы тяжелых металлов образуют с анионами NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} сравнительно легкорастворимые соединения (хлориды, нитраты, сульфаты), которых относительно немного.

Тяжелые металлы в одной и той же почве содержатся в различных формах и могут нести положительный заряд (катионы), или отрицательный, если являются анионами кислот (хромовой, молибденовой и др.); амфотерные элементы в зависимости от pH почвы могут быть заряжены и положительно, и отрицательно. В почве имеются и нейтральные формы металлов. Таким образом, тяжелые металлы в почвах представляют собой сумму различных форм. Все почвы обладают смешанным типом обмена ионов, но тип обмена обладает заметно выраженной селективностью – катионной или анионной. Следует отметить, что переходные элементы удерживаются почвенным поглощающим комплексом (ППК) при любом типе обмена, а нейтральные формы металлов не удерживаются ППК также при всех типах обмена ионов.

78. Факторы, влияющие на подвижность тяжелых металлов в почве

Тяжелые металлы в одной и той же почве содержатся в различных формах и могут нести положительный заряд, выступая как катионы, или отрицательный, если являются анионами кислот (хромовой, молибденовой и др.); амфотерные элементы в зависимости от pH почвы могут быть заряжены и положительно, и отрицательно; имеются в почве и нейтральные формы металлов.

Поглотительная способность почв в отношении тяжелых металлов обусловлена наличием в них мелкодисперсной фракции различных минералов, органического вещества, минеральных и органических кислот. Поглощательная способность в зависимости от того, чем она вызвана, может подразделяться на физическую, химическую, биологическую и физико-химическую.

Физическая поглощательная способность почв связана с размером частиц минеральной фракции и быстро увеличивается с уменьшением их размера, так как

при этом возрастают суммарная поверхность и адсорбирующая способность частиц. Однако характер поверхности имеет решающее значение для проявления поглотительных свойств последних. Почвы, имеющие одинаковый механический состав, могут существенно различаться емкостью катионного обмена. *Примеры распечатка*

Почвенные минеральные и органические коллоиды несут преимущественно отрицательный заряд, поэтому обладают четко выраженными способностями поглощать катионы — положительно заряженные ионы металлов. Некристаллические глинистые минералы, такие, как аллофан, цеолит и др., могут фиксировать и адсорбировать как катионы, так и анионы.

Сорбция тяжелых металлов минералами уменьшается с увеличением кислотности почвы.

Перегной (органическое вещество, гумус) - составная часть почвы характеризуется большой водоудерживающей катионной и анионной поглотительной способностью. Тяжелые металлы хорошо адсорбируются органическим веществом почвы. С другой стороны, определенные органоминеральные соединения некоторых металлов могут обладать высокой подвижностью, в виде таких комплексов хорошо мигрируют с почвенной влагой и могут поступать в растения.

Необходимо отметить, что органическое вещество — лучший сорбент тяжелых металлов по сравнению с минеральными коллоидами, особенно в кислой среде. Способность органического вещества почвы поглощать катионы и анионы тяжелых металлов неодинакова для разных элементов.

Обычно комплексные соединения металлов непрочны и легко разрушаются в почве под действием различных факторов, среди которых не последнее место занимает микробиологическая деятельность. Стабильность комплексных соединений металлов уменьшается в такой последовательности: $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

Между почвенными мицеллами с поглощенными в обменном состоянии металлами и комплексными соединениями металлов с лигандами устанавливается определенное динамическое равновесие. Металлы, переходящие в почвенный раствор, могут вступать в реакции с лигандами. Последние, распадаясь, высвобождают металлы, которые поглощаются обменно из почвенного раствора минеральными и органическими коллоидами.

Для тяжелых металлов очень существенно химическое поглощение - осаждение в виде труднорастворимых соединений (карбонатов, фосфатов или гидроксидов, а также сульфидов). Осаждение металлов в виде труднорастворимых соединений происходит в том случае, если в почве имеется достаточная концентрация металла в растворе и присутствуют анионы соответствующих кислот. Причем образование осадка возможно при разных, часто очень низких концентрациях металла в растворе, особенно с ионами фосфорных кислот.

Биологическое поглощение металлов заключается в уменьшении их подвижности в связи с переходом в живое органическое вещество как высших, так и низших форм организмов, населяющих почву. Определенная часть наиболее подвижных форм металлов поступает в растения через корневые системы. Первый

этап биологического поглощения металлов растениями – электростатическая адсорбция на поверхности корня, далее металлы проникают в ткани растений и вступают в различные биохимические реакции. Другой вид биологического поглощения – усвоение металлов микроорганизмами – бактериями, грибами, водорослями. Существуют бактерии и грибы, вырабатывающие особые вещества, облегчающие проникновение металла в клетки. В тех случаях, когда в загрязненных почвах обитают устойчивые к тяжелым металлам микроорганизмы, они способны удерживать значительные количества токсичных элементов. Микроорганизмы способны концентрировать тяжелые металлы внутри клеток или на своей поверхности, при этом часть микроорганизмов гибнет.

Существенное влияние на подвижность металлов оказывает рН почвы. В кислом интервале рН подвижность многих тяжелых металлов повышена и уменьшается по мере нейтрализации кислотности среды. При нейтрализации наблюдается увеличение катионной поглотительной способности почв. Содержащиеся в кислых почвах в подвижном состоянии Fe, Al, Mn при нейтрализации превращаются в нерастворимые гидроксиды, которые образуют коллоиды, хорошо адсорбирующие другие тяжелые металлы из почвенного раствора. Имеется ряд металлов, подвижность которых при нейтрализации почвы возрастает. К ним относятся молибден и хром, которые способны в слабокислой и щелочной среде образовывать растворимые соли молибденовой и хромовой кислот. Молибден и хром в этих случаях шестивалентны и входят в состав анионов.

На подвижность тяжелых металлов в почве и их фитотоксичность оказывает влияние валентность металлов, которая зависит от окислительно-восстановительных условий, складывающихся в почве. В хорошо аэрируемых структурных и легких почвах развиваются окислительные процессы, которые связаны с присоединением газообразного кислорода из воздуха. При этом происходит окисление веществ, находящихся в твердом и жидкой фазах почвы в виде ионов. В условиях избыточного увлажнения, когда в почве преобладают анаэробные процессы разложения органического вещества, микроорганизмы для своего дыхания используют кислород, окисленных соединений, восстанавливая последние. Так образуются соединения железа (II), меди (I), марганца (II) и др.

Распечатка «Происхождение, состав....»

79.Соединения азота в почве. Трансформация азотсодержащих соединений в почве

Азот участвует в формировании почвенного покрова и повышения продуктивности почв. Соединения азота играют большую роль в процессах фотосинтеза, обмена веществ и образования новых клеток.

Главный источник азота - гумус. Азот гумуса переходит в растворимые и доступные формы лишь постепенно, в результате ряда сложных и длительных микробиологических превращений.

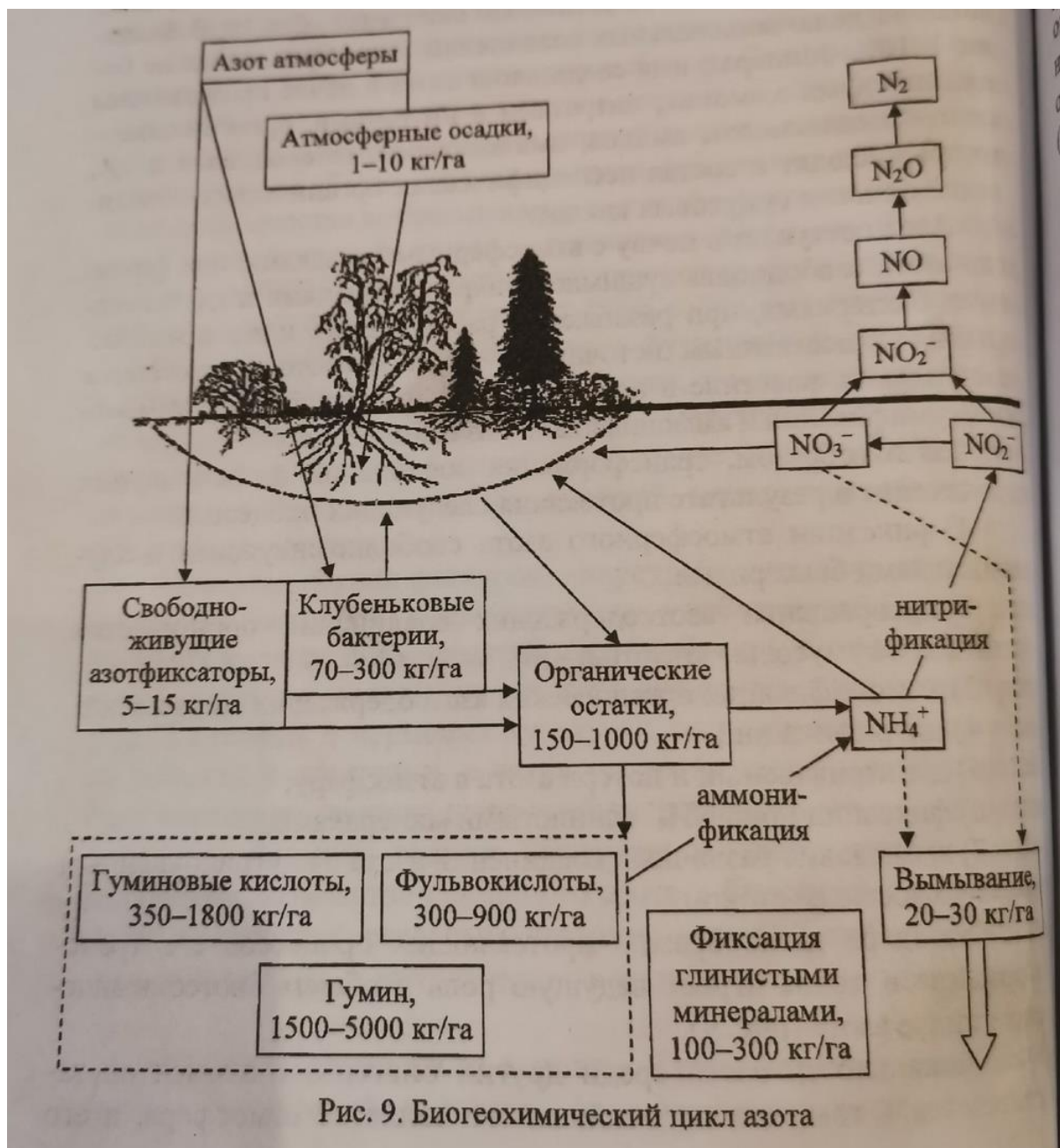
Минеральные соединения азота в почве представлены соединениями аммония, нитратами и нитритами, органические - азото аминокислот, амидов, аминосахаров, гетероциклов и др., которые входят в состав неспецифических органических объединений почвы и гумусовых кислот.

Азот поступает в почву с атмосферными осадками, при фиксации азота свободноживущими микроорганизмами и клубеньковыми бактериями, при разложении растительных и животных остатков. Источниками азота являются техногенные поступления: внесения в почву минеральных удобрений, вымывание, гумификация, аммонификация из отходов и др.

Трансформация азота в почвах:

- 1) фиксация атмосферного азота свободноживущими и клубеньковыми бактериями;
- 2) превращения азотсодержащих соединений органических остатков в гумусовые кислоты;
- 3) аммонификация органических азотсодержащих соединений;
- 4) нитрификация;
- 5) денитрификация и потери азота в атмосферу;
- 6) фиксация иона NH_4^+ глинистыми минералами;
- 7) вымывание различных соединений азота с внутрипочвенным и поверхностным стоком.

Биогеохимический цикл азота:

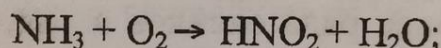


Азот из атмосферы благодаря микроорганизмам в виде связанного азота поступает в следующие поколения растений и животных или в виде элементарного азота переходит в атмосферу.

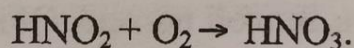
Аммонификация - процесс разложения органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов (гетеротрофных бактерий) и ведущей к образованию NH_3 и NH_4^+ .

Нитрификация - азот в форме аммиака и соединений аммония, получающийся в процессах биогенной азотфиксации, быстро окисляется до нитритов и нитратов.

1) окисление NH_3 автотрофными бактериями, осуществляющими в почве процессы окисления минеральных соединений, т. е. продуктов жизнедеятельности гетеротрофов, до HNO_2 :

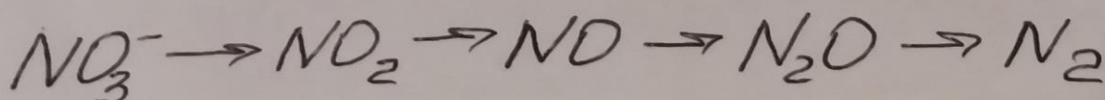


2) окисление N^{3+} до N^{5+} при участии специальных бактерий:



Бактерии, окисляющие аммиак, поставляют субстрат для бактерий, окисляющих нитрит. Нитрификаторам не нужны восстановительные соединения углерода для нормального роста и размножения, они способны восстанавливать диоксид углерода до органических соединений, используя для этого энергию окисления минеральных соединений азота - аммиака и нитритов, т.е. бактерии, которые способны питаться исключительно неорганическими соединениями и осуществляющие процессы хемосинтеза и синтеза органических соединений из минеральных. Хемосинтез - путь усвоения живыми существами неорганического углерода.

Денитрификация осуществляется биологическим путем с помощью бактерий денитрификаторов, обладающих способностью восстанавливать нитрат через нитрит до молекулярного азота:



Азотные удобрения действуют в почве недолго, так как внесенный азот плохо удерживается почвой. Почва теряет азот за счет вымывания, выщелачивания в виде нитратов, разрушения анаэробными бактериями, выделяя молекулярный азот в воздух. (книга с.82-88)

80. Факторы, оказывающие влияние на содержание органических и минеральных веществ в почве

Многие виды хозяйственной деятельности сопровождаются трансформацией и разрушением почв вследствие мелиорационных работ, горнопромышленной деятельности, строительства, водной и ветровой эрозией, загрязнением почв и др.

Химическое загрязнение почв, механическое воздействие на почвенный слой приводит к деградации почвенно-растительного покрова и снижению почвенного плодородия. Деградация почв и разрушение почвенного покрова является одной из глобальных экологических проблем современности.

Одна из самых серьезных экологических проблем – закисление почвы за счет выпадения кислотных дождей. Известно, что почвенные частицы удерживают вокруг себя некоторое количество воды, которая подразделяется на три типа:

гравитационная вода, способная свободно просачиваться вниз сквозь почву, что ведет к вымыванию из почвы различных минеральных веществ; гигроскопическая вода, адсорбирующаяся вокруг отдельных коллоидных частиц за счет водородных связей и являющаяся наименее доступной для корней растений; капиллярная вода, удерживаемая вокруг почвенных частиц силами поверхностного натяжения и способная подниматься по узким порам и каналцам от уровня грунтовых вод и являющаяся основным источником воды для растений (она легко испаряется). Почвенный раствор – это раствор химических веществ в воде, находящийся в равновесии с твердой и газообразной фазами почвы и заполняющий ее поровое пространство

Важной характеристикой почвенного раствора является величина pH. На величину pH почвенного раствора влияют свободные органические кислоты: винная, муравьиная, масляная, коричная, уксусная, фульвокислоты и другие. Из минеральных кислот большое значение имеет угольная кислота, на количество которой влияет растворение в почвенном растворе CO₂. Только за счет CO₂ pH раствора может снижаться до 4-5,6. Уменьшение pH почвенного раствора вызывает увеличение подвижности многих ионов. За счет эффекта подкисления почвенного раствора, вызванного выпадением кислотных дождей, металлы, находящиеся в верхнем слое почвы, могут становиться более растворимыми, что увеличивает их подвижность и биодоступность для растений. К таким компонентам относятся кальций, магний, марганец, алюминий, никель, цинк, кадмий и в меньшей степени ртуть, свинец и медь. Такие элементы, как селен, молибден, наоборот, становятся менее растворимыми в кислой среде и, в силу этого, в меньшей степени могут мигрировать в растения.

От геохимического статуса зависит буферная емкость почвы. Если грунт содержит в достаточном количестве карбонаты, которые формируют карбонатную буферную систему, то кислая дождевая или талая вода при фильтрации нейтрализуется. Критическая ситуация возникает только в том случае, когда кислотность почвы падает ниже 4,5. В этом случае вступает в действие другая буферная система, в результате действия которой начинают растворяться плохо растворимые соли алюминия, что приводит к мобилизации этого компонента. Этот процесс протекает весьма быстро, и, следовательно, высокие концентрации алюминия появляются в грунтовой воде. Кроме того, снижение pH приводит к увеличению подвижности других металлов, например, кадмия – наиболее подвижного элемента, имеющего в основном антропогенное происхождение.

81. Общие сведения об опустынивании земель. Причины опустынивания.

Общие сведения об опустынивании земель.

Опустынивание - процесс превращения окультуренных плодородных орошаемых земель в безводные и безжизненные пустыни с потерей плодородия почв и растительности.

В Конвенции ООН по борьбе с опустыниванием/деградацией земель опустынивание определяется как «деградация земель в засушливых, полузасушливых и сухих субгумидных районах в результате действия различных факторов, включая изменение климата и деятельность человека». Деградация земель в засушливых

районах определяется как снижение или потеря биологической или экономической продуктивности засушливых земель. Деградации подвергается треть поверхности Земли, что, соответственно, влияет на жизнь более 1 млрд. человек.

Последствиями опустынивания и засухи являются отсутствие продовольственной безопасности, голод и нищета. Связанная с этим социальная, экономическая и политическая напряженность может приводить к возникновению конфликтов, дальнейшему обнищанию и усилению деградации земель. Рост масштабов опустынивания во всем мире угрожает на миллионы увеличить число бедняков, вынужденных искать новое пристанище и средства к существованию.

Последствия опустынивания включают:

- сокращение объемов производства продовольствия, снижение плодородия почвы и природной способности земли к восстановлению;
- усиление паводков в низовьях рек, ухудшение качества воды, осадкообразование в реках и озерах, заиливание водоемов и судоходных каналов;
- ухудшение здоровья людей из-за приносимой ветром пыли, включая глазные, респираторные и аллергические заболевания и психологический стресс;
- нарушение привычного образа жизни пострадавшего населения, вынужденного мигрировать в другие районы.

Всего в мире подвержено опустыниванию более 1 млрд га практически на всех континентах. От 10 до 20 % засушливых территорий уже подверглись деградации. Наиболее остро эта проблема стоит в развивающихся странах. Общая площадь земли, пострадавшей от опустынивания, по оценкам, составляет от 6 млн. до 12 млн. км² (для сравнения: площадь таких стран, как Бразилия, Канада и Китай, составляет от 8 млн. до 10 млн. км²).

На засушливые районы приходится до 43 % возделываемых земель в мире. Деградация земель приводит к потерям сельскохозяйственной продукции.

В течение последних трех десятилетий необходимость увеличения объемов сельскохозяйственного производства, для того чтобы прокормить растущее население Земли, оказывала все большее давление на земельные и водные ресурсы. До сих пор темпы производства продовольствия не отставали от темпов роста численности населения, однако продолжающееся его увеличение означает, что в ближайшие 30 лет нам может потребоваться на 60 % больше продовольствия. Эта растущая потребность в сельскохозяйственных площадях является причиной обезлесения 60–80 % земель на нашей планете.

В той или иной степени опустынивание имеет место на 30 % искусственно орошаемых земель, 47 % увлажняемых природными осадками сельскохозяйственных угодий и на 73 % пастбищных угодий. По оценкам, ежегодно от 1,5 млн. до 2,5 млн. га орошаемых земель, от 3,5 млн. до 4 млн. га сельскохозяйственных угодий, увлажняемых природными осадками, и около 35 млн. га пастбищных угодий полностью или частично утрачивают продуктивность вследствие деградации земель.

Причины опустынивания.

На усиление опустынивания влияют как природные факторы, такие как периодически повторяющиеся засухи и частые суховеи, малое количество осадков, так и существующие технологические системы, в том числе необоснованное увеличение площадей пашни, несовершенство оросительной и дренажной системы

без учета природных особенностей аридных зон. Для снижения скорости роста деградиационных процессов нужны оптимальный полив, дренажная сеть, облицовка каналов и другие меры.

Дефицит воды – нехватка водных ресурсов для удовлетворения биологической потребности сельскохозяйственных культур и других видов растительности для их нормального роста и развития, а также требования окружающей среды по стабилизации развития экологических процессов.

Засуха – длительный период времени года с недостаточным количеством осадков при повышенных температурах воздуха.

Аридизация климата – усиление засушливости климата за счет увеличения температуры воздуха, испаряемости и уменьшения количества осадков, т.е. повышения дефицита влажности воздуха и снижения коэффициента увлажнения.

Вырубка леса – оголение территории роста и развития лесных насаждений, приводит к нарушению снегозадержания, накопление влагозапасов от дождевых вод. Кроме того, за счет вырубки лесов происходит эрозия почв в склонах гор, предгорных равнин в виде смыва и размыва, а также оврагообразования.

Перепас скота – оголение или изреженность территории пастбищ от растительности за счет увеличения количества голов скота по сравнению с нормативом, что приводит к резкому снижению влагозапасов почв, формируемых под действием скудных атмосферных осадков в пустыне.

Биологическая гибель – омертвление растительного мира за счет резкого нарушения их потребности в воде и повышения вредных токсических веществ в почвогрунтах и атмосфере.

Недостаток дренированности земель – необеспеченность территории оттоком подземных вод и дренажным стоком (при искусственном дренировании) для предотвращения подъема грунтовых вод и, как его последствия подтопление и вторичное засоление в процессе орошения и освоения земель.

Соленаккумуляция в почве под действием напорных грунтовых вод. Накопление солей в корнеобитаемом слое или зоне аэрации (слой, расположенный между поверхностью земли и уровнем грунтовых вод) за счет переноса их подземными притоками, формируемыми как за пределами орошаемых территорий, так и в них, что в последствии способствует созданию напорных комплексов водоносных пластов при отсутствии или недостаточной естественной дренированности. В условиях когда водоносные пласты представлены хорошо проницаемыми грунтами (пески, гравелистые отложения, галечники и др.), создается определенный переток воды и солей в зону аэрации. Величина накопления солей зависит от интенсивности перетока напорных вод, запасов солей в слабопроницаемых породах и минерализации подземных напорных вод. На территории, представленных напорными подземными водами формируется поверхностный солевой профиль с распределением запасов солей в зоне аэрации (выше грунтовых вод) за счет выноса их из нижних водоносных слоев.

Соленаккумуляция на полях орошения под действием нарушения баланса солей. Такой тип соленаккумуляции формируется в условиях когда приходная часть водно-солевого баланса поля, формируемого за счет подачи воды на полив сельхозкультур, фильтрации из внутрихозяйственных полевых каналов, притока из грунтовых вод

больше чем расходная часть (суммарного испарения, перетока из зоны аэрации в грунтовые воды, запасов грунтовых вод в нижних водоносных пластах и дренажного стока).

Соленаккумуляция под влиянием притока с вышерасположенных земель. Этот тип соленаккумуляции характерен для крупных депрессий (понижений), расположенных в равнинах. Интенсивность соленаккумуляции зависит от засоленности пород и почв выше расположенных территорий и степени минерализации подземных вод, поступающих в ниже расположенные орошаемые массивы.

Соленаккумуляция под влиянием техногенных нарушений. Соленаккумуляция формируется за счет размещения отходов крупных рудников, заводов и фабрик на почве. В результате действия атмосферных осадков наблюдается выщелачивание солей.

Соленаккумуляция под влиянием эолового переноса. Этот тип накопления образуется за счет переноса выветренного продукта горных пород и солей под действием ветра. Источником поставки солей могут быть наряду с выветренными продуктами горных пород, отдельные сильно засоленные части территории пустынь, полупустынь, осушенное дно морей и солончаковые земли, расположенные внутри орошаемой территории.

Снижение уровня грунтовых вод. Снижение уровня грунтовых вод за счет снижения запасов подземных вод и осушения морей и водоемов. Примером является осушенное дно Аральского моря, образованного под влиянием недостаточного поступления объема поверхностного стока по рекам Сырдарьи и Амударьи.

Прекращение орошения. Орошение прекращается из-за недостатка водных ресурсов и нерентабельности ведения сельскохозяйственного производства на низкоплодородных землях, включенных в орошаемый фонд.

Нарушение водного баланса водоема. Нарушение водного баланса водоемов чаще всего возникает из-за дефицита водных ресурсов в регионе, используемых в различных сферах народного хозяйства. Из-за дефицита водных ресурсов в пределах бассейна Аральского моря было осушено более 200-250 мелких и средних озер и водоемов.

Потеря плодородия. Чаще всего возникает из-за нерационального и неправильного ведения сельскохозяйственных культур за счет сильного засоления и подтопления земель при слабой дренированности территории.

СДО

82. Типы опустынивания

Засоленность почв. Засоленная почва – почва, содержащая растворимые соли в количествах, препятствующих росту большинства сельскохозяйственных культур. Различают: первичную засоленность, т.е. естественное накопление в почве солей вследствие испарения грунтовых вод, солености материнских пород или при воздействии эоловых, биогенных или других факторов. Вторичная засоленность, т.е. накопление в почве солей, происходящее вследствие искусственного изменения водного режима, например при неправильном орошении. Вторичное засоление почв может возникать в незасоленных или первично засоленных почвах.

Обезлесивание (дефорестизация) – уменьшение или уничтожение географического ландшафта, состоящего из совокупности древесных, кустарниковых, травянистых растений, вызванных изменением условий их жизнедеятельности или хозяйственной деятельностью.

Деградация угодий (и пастбищ) – ухудшение свойств, плодородия и продуктивности земель в результате хозяйственной деятельности.

Причинами деградации земель в бассейне Аральского моря стали: длительные засухи, неэффективное использование воды для орошения, ведущее к засолению почв, чрезмерный выпас скота, снижающий и ухудшающий почвенный слой (выдувание гумусового горизонта), неоправданное использование химических средств, вызывающих загрязнение почвы и воды.

Осушение дна моря и водоемов в результате падения уровня воды и уменьшения акватории из-за истощения естественных восстановительных ресурсов и повышения расхода воды над притоком.

В последнее время термин «опустынивание» начинают применять для оценки состояния ландшафта природных зон, но и для характеристики глубокой антропогенной деградации природных ландшафтов любых природных зон.

СДО

83. Индикаторы опустынивания

(документ из СДО «Процессы в почве», стр. 22-24)

Индикаторами опустынивания служат наиболее информативные количественные и качественные показатели состояния природной среды, определение которых возможно провести доступными методами. В международных схемах индикации и мониторинга опустынивания выделяют три группы индикаторов опустынивания: почвенногеохимические и гидрологические (физические), биологические и социальные.

Физические индикаторы опустынивания (почвенногеохимические и гидрологические): 1) количество пыльных и песчаных бурь и других неблагоприятных климатических процессов; 2) изменение дебита, глубины залегания и качества грунтовых вод; 3) степень и формы развития процессов эрозии и дефляции; 4) изменение стока паводковых вод и объема твердого стока; 5) изменение мощности почвы в корнеобитаемом слое и содержание в ней гумуса; 6) степень засоления и осолонцевания почвы; 7) образование корковых и панцирных покровов почв.

Биологические индикаторы опустынивания. Растительность: 1) соотношение климаксных и новых для данной территории растительных видов; 2) соотношение разных видов; 3) степень покрытия растениями поверхности почвы; 4) биологическая продуктивность и урожай кормов. Животные: 1) количество видов; 2) поголовье домашнего скота; 3) численность диких животных; 4) структура популяций; 5) вторичная продукция.

Социальные индикаторы опустынивания: системы землепользования (поливное земледелие, скотоводство, заготовка и вывоз сырья, туризм и т. д.);

структура расселения населения на территории; биологические параметры населения; параметры социальных процессов.

Необходим комплексный подход в использовании предложенных индикаторов. Подходы к количественному или качественному определению индикаторов, которые могут использоваться при мониторинге опустынивания, весьма разнообразны. Общая направленность этих подходов – взаимно увязать разнокачественные параметры, используемые при мониторинге опустынивания, таким образом, чтобы они давали возможность выявить тенденции развития конкретного ландшафта. При этом различные параметры группируются в таблицы, служащие для оценки таких сторон опустынивания, как характер, степень, глубина, скорость, характеристики потенциальной опасности этого явления.

84. Показатели засоленности почвы, по которым оценивают степень опустынивания земель

Засоленные почвы различаются по глубине залегания солевого горизонта, химизму засоления и степени засоления.

По глубине залегания верхнего солевого горизонта засоленные почвы разделяются: на солончаковые – соли в слое 0-30 см, солончаковатые – 30-80 см, глубокосолончаковатые – 80-150 см, глубокозасоленные – глубже 150 см.

В связи с тем, что разные соли неодинаково токсичны для растений, засоленные почвы различают по составу солей. Химизм засоления определяется по данным анализов водных вытяжек и основывается на соотношении анионов: хлоридное и сульфатно-хлоридное, хлоридно-сульфатное, сульфатное, содово-хлоридное, содово-сульфатное, хлоридно-содовое, сульфатно-содовое, сульфатно-или хлоридно-гидрокарбонатное.

По степени засоления почвы делятся на незасоленные, слабозасоленные, средnezасоленные, сильно и очень сильно засоленные. Степень засоления почв устанавливается по величине плотного остатка (сумма солей) и содержанию ионов, определяющих химизм засоления.

Встречаются два типа солончаков: автоморфные и гидроморфные. Чаще всего встречаются гидроморфные солончаки. Они формируются в результате солончакового процесса.

Для мониторинга ландшафтов, подверженных опустыниванию, необходима организация систематических наблюдений за всеми компонентами ландшафта. Детальные результаты могут быть получены при углубленных исследованиях отдельных составляющих опустынивания и их совместном использовании.

Для оценки типа солевого режима можно использовать коэффициент сезонной аккумуляции, или коэффициент выноса солей (КВС). Оно рассчитывается как частное от деления разности показателей весеннего и осеннего содержания легкорастворимых солей в определенном слое почвы на содержание солей весной:

$$КВС = \frac{\sum_{\text{весн}} - \sum_{\text{осень}}}{\sum_{\text{весн}}}$$

КВС дает возможность оценить, произошло ли (и в каком размере) в течение вегетационного периода увеличения запаса солей в тех или иных частях почвенного профиля.

85.Понятие «деградация почв». Факторы, влияющие на деградацию почв

Деградация почв – разрушение почвенного покрова и потеря его плодородия.

До настоящего времени нет однозначного определения понятия деградации почв. Согласно одним: «Деградация земель – постепенное ухудшение свойств земель под влиянием хозяйственной деятельности человека: неправильная агротехника, истощение при некомпенсируемом выносе питательных веществ с растительной продукцией, изменение структуры почвы, водного режима и т.п. В результате усиливаются процессы эрозии, изменяется состав почвенной флоры и фауны в неблагоприятную сторону, снижается плодородие, формируются пустоши и неудобия». Согласно другим: «Антропогенной деградацией почв следует называть такие их вторичные изменения, обусловленные деятельностью человека, которые сопровождаются частичной или полной утратой плодородия почвенного покрова или оказываются причиной их уничтожения».

Под степенью деградации (деградированности) почв понимается характеристика их состояния, отражающая ухудшение состава и свойств. Крайней степенью деградации является уничтожение почвенного покрова и опустынивание земель.

Выделяются следующие основные типы деградации почв и земель:

- 1) Технологическая (эксплуатационная) деградация. К технологической деградации относится: нарушение земель, физическая деградация, агроистощение.
- 2) Эрозия. Выделяют два вида эрозии: водная и ветровая.
- 3) Засоление почв и земель. Выделяют: собственно засоление, осолонцевание.
- 4) Заболачивание.

Основные факторы деградации почв:

- 1) Сельскохозяйственные: уменьшение площади лесов, вторичное засоление почв, их опустынивание, нерациональное ведение сельскохозяйственных работ, использование пестицидов.

- 2) Промышленные: разработка полезных ископаемых, загрязнение токсичными веществами, наличие водохранилищ, подтопление почв, размывание морских побережий, кислотными дождями и т.д.

Интенсивный характер ведения сельского хозяйства привел к обострению экологических проблем, прежде всего под влиянием водной и ветровой эрозии. На долю первой приходится до 80% всех эродированных почв, второй – 20%. Одна из основных причин увеличения водной и ветровой эрозии – вырубка лесов. В стремлении ввести в оборот дополнительные земли уничтожено свыше половины всех лесов в мире. Это, в свою очередь, приводит к резкому повышению скорости смывания почвенного слоя.

Эрозия наблюдается также при подземных горных работах. Большую опасность представляют провалы и прогибы земной поверхности в местах подземной добычи полезных ископаемых.

Определенный вклад в эрозию земель вносят гидротехнические сооружения, особенно крупные водохранилища.

Преобладающими причинами развития эрозии в прибрежной зоне, связанными с антропогенными нагрузками, являются добыча минерального сырья и сокращение стока рек при строительстве плотин и водохранилищ.

Наибольшей трансформации подвержены торфяные болота в результате гидротехнической мелиорации и добычи торфа в качестве топлива и органического удобрения.

Процессы деградации земель обуславливаются не только нерациональным использованием земель и пренебрежением мерами их охраны. В последнее время на их развитие и распространение стали заметно влиять изменения климата. Так, число случаев засух и засушливых явлений в Беларуси возросло в 1,5-2 раза. Произошло увеличение числа и расширение территориального проявления таких экстремальных метеорологических явлений, как заморозки, оттепели, ливневые осадки, ураганы, грозы и др.

Губительное воздействие на качество земель оказывает их вторичное засоление. Оно заключается в накоплении в верхних слоях почвы легкорастворимых солей (соды, хлоридов, сульфатов и т.п.).

Основная причина вторичного засоления – неумеренный, бессистемный полив земель при отсутствии дренажа, нарушение водного баланса фильтрационными водами оросительных систем. Вместе с тем даже слабое засоление почв резко снижает урожайность сельскохозяйственных структур.

Значительная доля деградационных процессов в почвах связана с их опустыниванием. Оно приводит к потере экосистемой сплошного растительного покрова и невозможности его восстановления без участия человека. Этот процесс протекает под влиянием таких факторов, как сведение лесов, неумеренная эксплуатация пастбищ, нерациональное использование водных ресурсов при орошении и др.

Значительный вклад в деградацию почв вносит нерациональное ведение сельскохозяйственных работ. Оно обусловливается применением крупной тяжелой техники, ее использованием на повышенных скоростях, увеличением размера обрабатываемых полей, количества пестицидов – химических средств защиты растений.

Из промышленных факторов деградации почв существенным является разработка полезных ископаемых. Наибольший ущерб наносит их открытая добыча. Она связана с отчуждением значительных земельных площадей, которые в результате проведения горных работ становятся непригодными для использования в народном хозяйстве.

Карьеры, котлованы, отвалы пустой породы (терриконы) в районах открытой добычи угля и руд представляют собой ландшафт, практически лишенный жизни. Естественное возрождение в таких местах идет замедленными темпами, надолго задерживаясь на стадии рудеральной растительности (крапива, лопух, белена и др.).

Наибольший вклад в загрязнение почв вносят предприятия черной и цветной металлургии, химические и нефтехимические.

Наиболее опасным видом химического загрязнения почв является их радиоактивное загрязнение. На нераспаханных землях радионуклиды концентрируются преимущественно в верхнем (5-10 см) слое почв, а на пахотных

и пойменных землях проникают на глубину 20 см и больше. Кроме этого, наблюдается горизонтальная миграция радионуклидов, что вызывает вторичное загрязнение почв и формирование выраженных геохимических аномалий.

Все возрастающий ущерб наносят кислотные дожди. В плане развития эрозии кислотные дожди приводят к закислению почв.

К другим факторам, вызывающим значительную деградацию почв, относятся жилищное, дорожное, мелиоративное и гидротехническое строительство.

Техногенное преобразование почв не только непосредственно воздействует на земную поверхность, но и активизирует многие процессы, которые могут привести к деградации земель (развитие отвалов, осыпей, размывов, оползней, оврагов, разрушение берегов водных объектов, проявление дефляции почв и др.).

Значительная деградация почв связана с военными сооружениями и полигонами. Интенсивное воздействие на природные экосистемы, и особенно почвы, связанное с применением тяжелой военной техники, проведением военных учений, приводит к деградации земель и формированию пустошей.

86. Миграция и трансформация нефтепродуктов в атмосферном воздухе

Нефтепродукты состоят из различных групп углеводородов, которые применительно к задачам образования нефтяной газовой оболочки (газовой шапки нефтепродуктов) удобно разделить на легкие и тяжелые углеводороды. Так, например, в бензине и керосине преобладают легкие углеводороды; в мазутах, маслах, солярке, наоборот, — тяжелые углеводороды. Легкие углеводороды интенсивно испаряются, поэтому в хранилищах бензина и керосина происходят значительные потери этих нефтепродуктов вследствие испарения. Тяжелые углеводороды плохо испаряются, и над ними газовая оболочка образуется в значительно меньших масштабах, чем над легкими углеводородами.

Механизм образования газовой оболочки в зоне аэрации над поверхностью жидких углеводородов (над линзой нефтепродуктов) или над поверхностью загрязненных углеводородами грунтовых вод можно представить следующим образом.

Сначала из жидких углеводородов молекулы прежде всего легких углеводородов вследствие испарения выходят из жидкой фазы и накапливаются над ее поверхностью в «сухих» породах аэрации. Процесс испарения протекает более интенсивно в теплое время года и замедляется в холодное время.

Затем, «вырвавшись» из жидкой фазы, молекулы под действием механизмов диффузии и эффузии начинают перемещаться от области высоких концентраций и давлений молекул летучих углеводородов в воздухе зоны аэрации к области низких концентраций и давлений. Область высоких концентраций и давлений примыкает непосредственно к поверхности жидких углеводородов; область низких концентраций и давлений — вблизи поверхности земли.

Концентрация и давление углеводородов в воздухе зоны аэрации убывает по вертикали от поверхности жидких углеводородов в горизонте грунтовых вод до поверхности земли, т.е. до верхней границы зоны аэрации.

Таким образом, формирование газовой оболочки в зоне аэрации происходит в две стадии: первая стадия — это выход (испарение) наиболее легких углеводородных молекул из жидкого состояния в воздушную оболочку зоны аэрации с соответствующим повышением их концентрации и давления над источником образования; вторая стадия — перемещение углеводородных молекул внутри воздушной оболочки зоны аэрации в сторону уменьшения концентрации и давления испарившихся углеводородных молекул.

На основании выше изложенного можно выделить следующие составные части системы, в которой происходит образование углеводородной оболочки:

- 1) поверхность загрязненных НП грунтовых вод, являющихся источником поступления молекул углеводородов в воздушный слой зоны аэрации;
- 2) зона насыщенных сухих пород зоны аэрации определенной мощности;
- 3) поверхность земли, являющаяся верхней границы зоны аэрации и отделяющая ее от воздушного бассейна;
- 4) приземный слой воздушного бассейна, расположенный над поверхностью земли и примыкающий к ней.

Источником поступления углеводородных молекул в воздушнонасыщенные породы зоны аэрации является поверхность линзы жидких нефтепродуктов или поверхность загрязненных нефтепродуктами грунтовых вод. И поверхность линзы, и поверхность загрязненных грунтовых вод являются локальными образованиями и имеют конечные размеры. Геометрические эти образования могут быть схематизированы в виде круга, прямоугольника, полосы. Но учитывая, что их размеры в абсолютном исчислении весьма значительны (радиус линзы может составлять сотни метров) в приближенной постановке загрязненная поверхность грунтовых вод может представить бесконечно протяженной.

Прежде всего, отрываясь от загрязненной поверхности грунтовых вод, эти молекулы по вертикале поступают в зону аэрации. В дальнейшем молекулы по механизмам молекулярной диффузии и эффузии продолжают двигаться по вертикали в сторону поверхности земли, т.е. имеет место одномерный поток по вертикали от поверхности грунтовых вод к поверхности земли. Одновременно от этого потока идет распространение молекул в боковые стороны зоны аэрации. Поэтому углеводородная оболочка в зоне аэрации обычно больше (и даже значительно больше) площади поверхности линзы нефтепродуктов на поверхности грунтовых вод.

После того, как вертикальный поток углеводородных молекул достигнет поверхности земли, начинается их поступление в приземный слой воздушного бассейна. Дальнейшее их нахождение в этом приземном слое можно представить следующим образом.

Первый случай — поступающие в приземный слой молекулы углеводородов уносятся ветром. Тогда концентрация углеводородов в этом слое практически равна нулю или фоновому содержанию углеводородов в воздухе.

Второй случай — ветра нет или он очень слаб. Тогда будет происходить накапливание молекул углеводородов в приземном воздушном слое и их дальнейшее распространение вверх по вертикали и в боковые стороны.

Поэтому могут быть выделены две схемы распространения углеводородных молекул: только в зоне аэрации; в зоне аэрации и приземном слое воздушного бассейна. В той и в другой схеме рассматривается перемещение углеводородных молекул по вертикали от поверхности земли и далее в приземном воздушном слое.

87. Миграция и трансформация нефтепродуктов в природных водах. **Природные факторы, влияющие на степень трансформации нефтепродуктов в водной среде**

Миграция нефтепродуктов в водной среде осуществляется в пленочной, эмульгированной и растворенной формах, а также в виде нефтяных агрегатов. При попадании нефтепродукта в воду одним из первых процессов самоочищения водоема является испарение. Скорость испарения зависит от плотности нефти или нефтепродукта, температуры среды, ветровой и волновой деятельности и степени растекания нефти или нефтепродукта на водной поверхности. Чем быстрее растекается нефть, тем быстрее она испаряется. Со временем нефть абсорбирует воду в количестве от 50 до 80 % ее объема и формирует эмульсию типа "вода в нефти" и «нефть в воде». Эмульгирование нефтяных соединений зависит от физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов и гидрометеорологических факторов: скорости ветра, волнения, вертикальной турбулентности, температуры воды, наличия взвесей и твердых частиц. Образование мельчайших капель нефти, приводит к увеличению поверхности раздела сред и способствует ускорению физико-химических и биохимических процессов разрушения нефтяных углеводородов. Биохимическое окисление нефтепродуктов осуществляется благодаря наличию в водной (в частности, морской) среде и донных отложениях микроорганизмов, способных утилизировать органические соединения, используя их в качестве единственного источника углерода и энергии.

Природные факторы, влияющие на степень трансформации нефтепродуктов в водной среде.

- достаточность кислорода. Его должно быть в 7-9 раз больше углеводорода, или на 1 мг различных углеводородов должно приходиться 3-4 мг кислорода.

- Температура. Оптимальные условия создаются при температуре 20-28 °С; в интервале температур 6-15 °С интенсивность трансформации нефтепродуктов снижается в 2,5-4 раза; а при 37 °С рост бактерий резко замедляется.

- наличие биогенных элементов — азота, фосфора, калия, оптимальные концентрации которых усиливают биodeградацию до 70 %.

- рН. Оптимальные значения рН для благоприятного развития бактериальной деятельности составляет 6,0-7,5, при $9 < \text{pH} < 4$ рост микроорганизмов подавлен.

- соленость. Рост солености уменьшает скорость разложения.

- изменение химического состава углеводородов.

- изменения в структуре микробного сообщества.

- появление продуктов распада и жизнедеятельности микроорганизмов.

- Концентрация органического субстрата (нефтяные углеводороды) регулирует интенсивность роста бактерий. При равных условиях поступления органического вещества скорость роста бактерий выше в разбавленной среде.

В процессе биологической очистки водоема от нефтяного загрязнения увеличивается соотношение ХПК/БПК, поскольку остаются труднорастворимые компоненты.

88. Миграция и трансформация нефтепродуктов в почве

Формы нахождения нефтепродуктов в геологической среде — это физические состояния, при которых нефтепродукты перемещаются и скапливаются на земной поверхности, в почвах, грунтах и подземных водах. Характер и разнообразие данных состояний зависят от свойств нефтепродуктов в целом и от специфических особенностей их конкретных товарных видов (или составляющих последние отдельных компонентов), попадающих в геологическую среду именно в рассматриваемой ситуации.

Все объекты, связанные с переработкой, транспортировкой, хранением и распределением нефтепродуктов, являются источниками негативного, загрязняющего распространения широкой совокупности веществ, подразумеваемых под понятием "нефтепродукты" в его полном техническом значении. Наиболее подвижны жидкостные товарные продукты перегонки и переработки собственно нефтей. Основные из них - бензины, керосины, дизельные и котельные топлива, мазуты, смазочные масла и некоторые другие виды нефтепродуктов.

Главная особенность данных нефтепродуктов — жидкостное фазовое состояние. Оно обуславливает общее свойство этих веществ — жидкостную подвижность (текучесть): высокую у наименее вязких товарных видов нефтепродуктов (особенно у бензинов) и низкую у наиболее вязких (мазуты и смазочных масел). Легкоподвижные виды жидких нефтепродуктов обладают повышенной способностью не только свободно растекаться по земной поверхности, но и быстро инфильтрироваться или инфлюироваться в почвогрунты и далее фильтровать через поровое пространство грунтов или флюировать по системам сопряженных крупных пустот в них, образуя в определенных условиях крупные техногенные подземные скопления данных нефтепродуктов. Слабоподвижные виды жидких нефтепродуктов обладают такой способностью в значительно меньшей степени.

Вторая важная особенность рассматриваемой категории нефтепродуктов - ее плотность по отношению к воде: меньшая у всех легкоподвижных и у большей части слабоподвижных нефтепродуктовых жидкостей (за исключением отдельных компонентов углеводородных смесей) и более высокая — у некоторых весьма слабоподвижных нефтепродуктов. Последняя особенность во многом определяет характер нефтепродуктовых скоплений по отношению к горизонту грунтовых вод.

Поэтому главной формой нахождения нефтепродуктов в геологической среде целесообразно считать легкоподвижное жидкостное состояние низкоплотных нефтепродуктов или точнее перемещение и скапливание в грунтах (а при наличии подземных вод — над ними) легкоподвижных низкоплотных жидких нефтепродуктов (бензинов, керосинов, дизельных топлив и других аналогичных по свойствам товарных видов нефтепродуктов). Данная форма обычно служит и

основной исходной (первичной) формой для образования большинства других отмечаемых форм.

Другие, менее распространенные первичные формы — это слабоподвижное жидкостное состояние низкоплотных нефтепродуктов (перемещение и скапливание в грунтах, а при наличии подземных вод - над ними, слабоподвижных низкоплотных жидких нефтепродуктов, таких, например, как легкие мазуты и аналогичные масла) и весьма слабоподвижное жидкостное состояние высокоплотных нефтепродуктов (перемещение и скапливание в грунтах, а при наличии подземных вод - непосредственно в них или под ними, весьма слабоподвижных высокоплотных жидких нефтепродуктов, таких как тяжелые мазуты и аналогичные масла).

В целом нефтепродуктовые смеси плохо растворяются в воде. Но это правило не распространяется на абсолютно все группы составляющих их углеводородных соединений. Оно не относится к ароматическим и, в меньшей степени, к циклопарафиновым углеводородам. Следовательно, чем выше их содержание в контактирующих с водой товарных видах нефтепродуктов, тем больше концентрация данных компонентов в водах — сточных и подземных. Такие углеводороды в значительных массовых долях присутствуют как в легкоподвижных нефтепродуктах (к примеру, в авиационном керосине марки Т-5 ароматических соединений 18,9 %), так и в слабоподвижных нефтепродуктах (например, в автомобильном масле марки АК-10 тех же компонентов 40,0 %).

Также очень подвижное водно-эмульгированное состояние нефтепродуктов, обычно сопутствующее водорастворенному, — это скапливание и перемещение в подземных и инфильтрирующихся сточных водах водонерастворенных (в привычном понимании), но водосмешенных в иной форме, частиц исходных углеводородных жидкостей (собственно жидких нефтепродуктов). Как и водорастворение, другие формы водосмешения в целом нетипичны для нефтепродуктовых жидкостей. Но какая-то часть жидкостных нефтепродуктов в определенных условиях все же образует эмульгированную (водноэмульсионную, взвешенную) форму смешения. Отсюда и наименование данного состояния.

Основная же, не смешавшаяся с водой, часть жидких нефтепродуктов, менее плотных, чем вода, скапливается на поверхности подземных вод (точнее, на поверхности смеси водных нефтепродуктов-растворов — истинного и эмульсионного) и находится в исходном легкоподвижном жидкостном состоянии. В то же время некоторая часть товарных видов нефтепродуктов или их наиболее тяжелых компонентов, плотность которых больше, чем у воды, при благоприятных условиях скапливается в исходном, обычно сильновязком, состоянии (постепенно трансформируемом) непосредственно в воде, занимая, по возможности, наинизшее высотное положение. Такое нахождение нефтепродуктов в геологической среде целесообразно выделять и рассматривать как особую нефтепродуктовую форму — водное нахождение высокоплотных нефтепродуктов в исходном жидкостном и производных состояниях.

Целесообразно различать девять основных форм нахождения нефтепродуктов (НП) в геологической среде:

а) Перемещение и скапливание на земной поверхности, в грунтах зоны аэрации и на поверхности воды (в том числе над горизонтом грунтовых вод) легкоподвижных низкоплотных (плотность ниже плотности воды) НП1 в исходном жидкостном состоянии (основная первичная форма). НП1 — собственно бензины, керосины, дизельные топлива и другие аналогичные товарные виды нефтепродуктов; легкоподвижные низкоплотные жидкостные компоненты, выделившиеся из слабо подвижных (в целом) легких и тяжелых мазутов, аналогичных смазочных масел и других товарных видов нефтепродуктов.

б) Перемещение и скапливание на земной поверхности, в грунтах зоны аэрации и на поверхности воды (в том числе над горизонтом грунтовых вод) слабоподвижных низкоплотных НП2 в исходном жидкостном состоянии (второстепенная первичная форма). НП2 — собственно легкие мазуты, аналогичные масла и другие товарные виды нефтепродуктов; слабоподвижные низкоплотные жидкостные компоненты, выделившиеся из легкоподвижных (в целом) плохочищенных бензинов, керосинов, дизельных топлив и других аналогичных товарных видов нефтепродуктов; низкоплотные жидкостные компоненты выделившиеся из высокоплотных (в целом) тяжелых мазутов, аналогичных масел и других товарных видов нефтепродуктов.

в) Перемещение и скапливание на земной поверхности, в грунтах зоны аэрации и под поверхностью воды (в том числе в горизонте грунтовых вод) весьма слабоподвижных высокоплотных (выше плотности воды) НП3 в исходном жидкостном состоянии (также второстепенная первичная форма). НП3 — собственно тяжелые мазуты, аналогичные масла и другие товарные виды нефтепродуктов; слабоподвижные высокоплотные жидкостные компоненты, выделившиеся из НП2 и плохочищенных НП1.

г) Трансформирование скапливающихся в приповерхностной части грунтов зоны аэрации слабоподвижных НП2 и НП3 с образованием практически неподвижных, весьма сильновязких (до твердых) НП4. Это наиболее "тяжелые" компоненты углеводородных смесей НП2 и НП3, выделяющиеся из последних и постепенно отвердевающие вне постоянной водной среды (местами до полного отвердения) из-за потерь исходными смесями их наиболее легкоподвижных, водорастворимых, летучих и других нестойких компонентов.

д) Трансформирование скапливающихся под поверхностью воды (в том числе в горизонте грунтовых вод) высокоплотных НП3 с образованием обедненных подвижными углеводородами сильновязких НП5. Это наиболее тяжелые компоненты углеводородных смесей НП3, выделяющиеся из последних в водной среде из-за потерь исходными смесями их наиболее подвижных (менее плотных) и водорастворимых компонентов.

е) Скапливание под поверхностью воды (в том числе в горизонте грунтовых вод) и перемещение компонентов НП6 в подвижном водно-эмульгированном состоянии (форма, производная в основном от НП1). НП7 — водно-эмульгированные частицы жидкостных товарных видов нефтепродуктов, прежде всего легкоподвижных.

ж) Скапливание под поверхностью воды (в том числе в горизонте грунтовых вод) и перемещение компонентов НП7 в подвижном водорастворенном состоянии

(форма, производная от всех других форм). НП7 — водорастворенные углеводородные соединения (в основном ароматической и в меньшей степени циклопарафиновой и других групп), а также некоторые неуглеводородные вещества, находящиеся в нефтепродуктах, и углеводородные газы.

з) Свободное скапливание и эффузионное перемещение в грунтах зоны аэрации компонентов НП8 в подвижном газообразном состоянии (форма, производная в основном от НП1). НП8 — испарившиеся из НП-смесей (прежде всего из бензинов) и находящиеся вне водных растворов легкие (летучие) углеводородные компоненты с низкой температурой кипения.

и) Скапливание в грунтах зоны аэрации компонентов НП9 в практически неподвижных сорбированных (связанных) состояниях — адсорбированном, абсорбированном и хемосорбированном (совокупная форма, производная от всех жидкостных НП-форм). НП9 — в основном углеводородные соединения

парафиновой группы НП-смесей, полярные компоненты: нафтеновые кислоты, смолы, асфальтены.

Скопления техногенных нефтепродуктов в грунтах и подземных водах — это реально существующие (подтвержденные практикой) геологические объекты антропогенного происхождения, сформировавшиеся и развивающиеся в грунтах зоны аэрации (почвогрунтах) и горизонте грунтовых вод в результате проникновения, перемещения, иногда преобразования (трансформирования) первичного физического состояния, а главное — концентрирования жидкостных товарных видов нефтепродуктов или их производных, источниками внесения которых в геологическую среду являются объекты нефтепродуктообеспечения /3/.

В зависимости от сочетаний гидрогеологических условий конкретных территорий с основными свойствами, физическим состоянием и объемами мигрирующих нефтепродуктов, образуются принципиально различные формы данных скоплений:

1) Плавающая линза нефтепродуктов — концентрирование жидких НП (в основном НП1, реже НП2) в относительно низкопроницаемых грунтах в виде локальной зоны полного НП-насыщения грунтов непосредственно над поверхностью грунтовых вод.

Скапливание нефтепродуктов происходит из-за превышения плотностью воды плотности основной массы НП1 и НП2 и ограниченной способности жидких нефтепродуктов к водорастворению и другим формам водосмещения.

2) Зона пленочного растекания нефтепродуктов по поверхности грунтовых вод — концентрирование жидких нефтепродуктов (НП1 и НП2;) в высокопроницаемых грунтах в виде пленки растекания непосредственно на поверхности грунтовых вод.

3) Зона растворенных и эмульгированных нефтепродуктов в грунтовых водах — концентрирование нефтепродуктов в собственно грунтовых водах в виде растворенных углеводородных соединений (ароматических и в меньшей степени других), углеводородных газов (в некоторых случаях) и определенных, содержащихся в нефтепродуктах, неуглеводородных веществ (НП7), а также в виде водноэмульгированных частиц нефтепродуктов-жидкостей (НП6). Данная зона также часто именуется (по В.М. Гольдбергу) "областью нефтепродуктового загрязнения собственно грунтовых вод".

4) Зона тяжелых нефтепродуктов в грунтовых водах - концентрирование жидких нефтепродуктов (высекоплотных НПЗ) в исходном жидкостном и производных (трансформированных) состояниях собственно горизонте грунтовых вод (НПЗ и НП5).

5) Подвешенная линза нефтепродуктов — концентрирование нефтепродуктов (либо жидких НП1 и НП2, либо только сточных вод с НП7 и НП4, либо жидких нефтепродуктов и сточных вод) в относительно низкопроницаемых грунтах в виде "локальных зон полного жидкостного насыщения грунтов" над кровлями водо- или нефтепродуктоупорных литологических слоев, приуроченных к различным высотным уровням зоны аэрации.

6) Капельно-пленочная шапка нефтепродуктов — относительное концентрирование жидких, водорастворенных и водно-эмульгированных и сорбированных нефтепродуктов в слабопроницаемых грунтах зоны аэрации в виде области повышенного содержания свободных капельных (поровых и капиллярных) жидких НП1 и НП2 и водорастворенных НП7 и НП6, а также связанных пленочных (адсорбированных) НП9.

7) Слой закированных нефтепродуктами почвогрунтов — концентрирование сильновязких жидких нефтепродуктов (НП2 и НП3) на земной поверхности и в приповерхностной части низкопроницаемь почвогрунтов (обычно непосредственно в почвенном слое) с последующей потерей смесью нефтепродуктов наиболее легких, нестойких и подвижных компонентов, отвердеванием (вне водной среды) и образованием плотной органо-минеральной массы, сцементированной наиболее тяжелыми, практически неподвижными компонентами (НП4) исходной смеси.

8) Газовая шапка нефтепродуктов — концентрирование эффузирующих газообразных углеводородов (НП8) в свободном пустотном (поровом или ином) пространстве грунтов зоны аэрации и в воздушном слое над земной поверхностью.

89.Общая характеристика и особенности процессов, протекающих в литосфере

Практически все процессы, протекающие в почвах, имеют сложный комплекс. Химические особенности почв: полихимизм (почва содержит большой набор химических элементов и веществ, причём один и тот же элемент представлен как правило несколькими соединениями), гетерогенность и полидисперсность (почва представляет собой многофазную систему с неоднородной поверхностью раздела на которой происходят процессы сорбции и десорбции органических и минеральных компонентов), органическое и минеральное взаимодействие. Почва-открытая термодинамическая система, через которую непрерывно протекает поток энергии и вещества, это не позволяет достичь равновесного состава. В недрах Земли и на ее поверхности постоянно происходят разрушения горных пород. Разрушающее действие оказывают высокие и низкие температуры, вода, диоксид углерода, кислород и тд. Большинство химических процессов, протекающих в литосфере, тесно связаны с другими сферами. Это реакции: обмена, соединения, разложения. Многие из перечисленных процессов протекают с участием воды. При гидролизе минералов в составе земли происходят изменения. В результате гидролиза горных пород

валканического происхождения образуют различного рода глины. Многие минералы могут участвовать в ОВР. Важную роль играют бактерии. Автотрофные бактерии осуществляют в почве процессы окисления минеральных соединений.